



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

## **ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Διερεύνηση χρήσης φασματοσκοπίας FTIR σε οινόμελο**

**Παρασκευή Παπαϊωάννου**

**ΑΜ: 161082**

**Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μπασαλέκου Μαριάνθη**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2023**



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA  
SCHOOL OF FOOD SCIENCE  
DEPARTMENT OF WINE, VINE AND BEVERAGE SCIENCES**

## **BACHELOR THESIS**

**Feasibility study on the suitability of using FTIR for the  
analysis of mead (honey wine)**

**Paraskevi Papaioannou**

**Registration number: 161082**

**Supervising Professor: Basalekou Marianthi**

**Athens, October 2023**



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

## **ΔΗΛΩΣΗ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ**

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη διπλωματική με τίτλο:

**« Διερεύνηση χρήσης φασματοσκοπίας FTIR σε οινόμελο »**

και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή

Μπασαλέκου Μαριάνθη	
Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα	
Ταταρίδης Παναγιώτης	

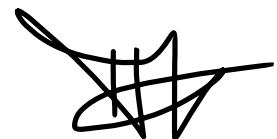
## **ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Η κάτωθι υπογράφουσα Παπαϊωάννου Παρασκευή του Ιωάννη με με αριθμό μητρώου 161082 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών δηλώνω υπεύθυνα ότι: «Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

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

**Η δηλούσα**

**Παπαϊωάννου Παρασκευή**





*Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια μου κυρία Μπασαλέκου Μαριάνθη για την πολύτιμη βοήθειά της και την καθοδήγηση της σε όλη τη διάρκεια της πτυχιακής εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κύριο Ταταρίδη Παναγιώτη για την παροχή των μελιών και οινόμελων που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό τμήμα της εργασίας.*

*Τέλος, ευχαριστώ την οικογενειά μου για την υποστήριξη τους και την αγάπη τους.*

*Αφιερώνεται στην αγαπημένη μου γιαγιά Ελβίρα που πάντα με στήριζε και πίστευε σε μένα.*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το οινόμελο είναι ένα παραδοσιακό ποτό που προκύπτει από την αλκοολική ζύμωση μελιού με τη βοήθεια ζυμομυκήτων. Πρόκειται για ένα από τα αρχαιότερα αλκοολούχα ποτά και η παρασκευή του περιλαμβάνει την προσθήκη θρεπτικών συστατικών στο αραιωμένο μέλι, την παστερίωση, τον εμβολιασμό με μαγιά, τη ζύμωση και τη διαύγαση.

Το μέλι είναι μια φυσική ουσία που παράγεται από τις μέλισσες (*Apis mellifera*) από το νέκταρ των λουλουδιών, και είναι ένα γλυκό, γευστικό, ιξώδες υγρό. Στην πραγματικότητα όμως, είναι ένα πολύπλοκο μείγμα που παρουσιάζει πολύ μεγάλες παραλλαγές στη σύνθεση και τα χαρακτηριστικά του ανάλογα με τη γεωγραφική και βοτανική του προέλευση. Αντίστοιχα η ποιότητα και η χημική σύνθεση του οινόμελου καθορίζονται από παράγοντες όπως η βοτανική προέλευση του μελιού, οι συνθήκες ζύμωσης, τα στελέχη ζυμών που προστίθενται, οι τεχνολογικές επεξεργασίες και τα διάφορα πρόσθετα.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα χρήσης υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier για τη μελέτη διαφόρων ειδών μελιού και οινόμελου.

## ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Μέλι, μέλι ιδιότητες και τύποι, οινόμελο, οινόμελο - αλκοολική ζύμωση, είδη οινόμελου, φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

## **ABSTRACT**

Feasibility study on the suitability of using FTIR for the analysis of mead (honey wine)

Mead is a traditional drink resulting from the alcoholic fermentation of honey with the help of yeast. It is one of the oldest alcoholic beverages and its preparation involves the addition of nutrients to the diluted honey, pasteurization, inoculation with yeast, fermentation and clarification.

Honey is a natural substance produced by bees (*Apis mellifera*) from the nectar of flowers, and is a sweet, tasty, viscous liquid. Literally it is a complex mixture with very large variations in its composition and characteristics depending on its geographical and botanical origin. Similarly, the quality and chemical composition of the mead are determined by factors such as the botanical origin of the honey, the fermentation conditions, the strains of yeast added, the technological treatments and the various additives.

In this thesis, the possibility of using Fourier transform infrared spectroscopy for the study of different types of honey and vinegar was investigated.

### **KEYWORDS**

Honey, properties and types, mead, mead - alcoholic fermentation, mead types, Fourier transform infrared spectrometry.

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	5
ABSTRACT.....	6
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή .....	9
Κεφάλαιο 2: Μέλι .....	13
2.1 Ιστορική Αναδρομή.....	13
2.2 Παραγωγή μελιού στην Ελλάδα.....	15
2.3 Είδη μελιού.....	17
2.3.1 Μέλι ανθέων (ανθόμελο).....	17
2.3.2 Μέλι μελιτωμάτων.....	19
2.4 Συστατικά μελιού και επίδραση της θρεπτικής αξίας του μελιού στην ανθρώπινη υγεία .....	21
2.4.1. Χημική σύνθεση .....	21
2.4.2 Βιταμίνες .....	23
2.4.3 Μικροβιακή χλωρίδα του μελιού .....	24
2.4.4 Επίδραση της θρεπτικής αξίας του μελιού στην ανθρώπινη υγεία .....	25
2.5 Νομοθεσία μελιού .....	28
Κεφάλαιο 3: Οινόμελο.....	32
3.1 Ιστορική Αναδρομή.....	32
3.2 Χημική σύνθεση οινόμελου .....	33
3.3 Είδη οινόμελων .....	33
3.4 Παρασκευή οινόμελου .....	36
3.4.1 Έλεγχος της αλκοολικής ζύμωσης του μελιού.....	38
3.5 Αρωματικό προφίλ του οινόμελου.....	41
3.5.1 Πτητικές ενώσεις προερχόμενες από το μέλι.....	41
3.5.2 Πτητικές ενώσεις εκλυόμενες από τη ζύμωση των ζυμών.....	43
Κεφάλαιο 4: Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) .....	47
4.1 Γενικά για την υπέρυθη φασματοσκοπία .....	47
4.2 Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο (Fourier Transform IR Spectrometers).....	56
4.2.1 Ιστορική αναδρομή.....	56
4.2.2 Οργανολογία.....	58
4.2.3 Πειραματική διαδικασία .....	59
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό μέρος .....	61

5.1	Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν .....	61
5.1.1	Μέλι.....	61
5.1.2	Οινόμελο.....	61
5.2	Εργαστηριακός Εξοπλισμός.....	62
5.3	Διεξαγωγή μετρήσεων.....	62
5.4	Απεικόνιση φασμάτων FTIR δειγμάτων μελιού .....	63
5.4.1	Μέλι Βελανιδιάς, Κορυφές (VEL) .....	64
5.4.2	Μέλι Ανθέων, Κορυφές (ANT).....	65
5.4.3	Μέλι Βαμβακίου, Κορυφές (COTT) .....	66
5.4.4	Μέλι από Έλατο, Κορυφές (ELAT) .....	66
5.4.5	Μέλι από Κάστανο,Κορυφές (KAST).....	67
5.4.6	Μέλι από Κούμαρο, Κορυφές (KOYM) .....	67
5.4.7	Μέλι Λυγαριάς, Κορυφές (LYG) .....	68
5.4.8	Μέλι από Παλιούρι, Κορυφές (PALIOY).....	68
5.4.9	Μέλι Πεύκου, Κορυφές (PEY).....	69
5.4.10	Μέλι από Πολύκομπο, Κορυφές (POLYK) .....	69
5.4.11	Μέλι από Πορτοκαλιά, Κορυφές (PORT).....	70
5.4.12	Μέλι από Ρείκι, Κορυφές (REIK) .....	70
5.4.13	Μέλι από Ρίγανη-Λεβάντα, Κορυφές (RIGLE) .....	71
5.4.14	Μέλι από Θυμάρι, Κορυφές (THYM).....	71
5.4.15	Μέλι από Βανίλια Ελάτης, Κορυφές (VANEL).....	72
5.5	Απεικόνιση φασμάτων FTIR δειγμάτων οινόμελου .....	72
5.5.1	Οινόμελο με μέλι Βελανιδιάς, Κορυφές (VELVID).....	73
5.5.2	Οινόμελο με μέλι Καστανιάς, Κορυφές (KASTVID).....	74
5.5.3	Οινόμελο με μέλι Κουμαριάς, Κορυφές (KOYMVID).....	74
5.5.4	Οινόμελο με μέλι Λυγαριάς,Κορυφές.(LYGVID) .....	75
5.5.5	Οινόμελο με μέλι Ανθέων Παλιουριού, Κορυφές (PALANVID).....	75
5.5.6	Οινόμελο με μέλι Πεύκου, Κορυφές (PEYVID).....	76
5.5.7	Οινόμελο με μέλι από Πολύκομπο, Κορυφές (POLYVID) .....	76
5.5.8	Οινόμελο με μέλι Πορτοκαλιάς, Κορυφές (PORTVID) .....	77
5.5.9	Οινόμελο με μέλι Ρίγανη-Λεβάντα, Κορυφές (RIGLEVVID) .....	77
5.5.10	Οινόμελο με μέλι Βαμβακίου, Κορυφές (VAMVVID) .....	78
6.	Συμπεράσματα .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
	Βιβλιογραφία .....	85

## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Με την πάροδο των δεκαετιών, ο ορισμός του οίνου ως αλκοολούχου ποτού που προέρχεται από την αλκοολική ζύμωση των σταφυλιών έχει αποδοθεί πλέον και σε άλλα αλκοολούχα ποτά από ζυμωμένα φρούτα και λαχανικά. Αυτά τα αλκοολούχα ποτά είναι πολιτισμικά και κοινωνικά αποδεκτά προϊόντα για κατανάλωση, πόση, ψυχαγωγία, εθιμικές πρακτικές και θρησκευτικούς σκοπούς. Σε όλο τον κόσμο (Ευρώπη, Αμερική, Αυστραλία, Ασία και πρόσφατα στην Αφρική), οι διαδικασίες οινοποίησης είναι δημοφιλείς (Balogou, 2017). Το οινόμελο έχει αρχαία ιστορία στην Ασία και θεωρούνταν το ποτό για τους ευγενείς και τους θεούς, για πνευματική σοφία και τη ζωή. Τα ζυμωμένα ποτά που λαμβάνονται από μέλι θεωρούνται τα παλαιότερα αλκοολούχα ποτά γνωστά στον άνθρωπο, που παρασκευάζονταν χιλιάδες χρόνια πριν από την παραγωγή οίνου ή μπύρας. Αποδεικτικά στοιχεία σχετικά με τη συλλογή του μελιού χρονολογούνται τουλάχιστον από το 8000 π.Χ. και πιστεύεται ότι χρονολογούνται από την Παλαιολιθική περίοδο (δηλαδή πριν από το 10.000 π.Χ.). Ο Lucius Junius Moderatus Columella (εξέχων συγγραφέας για τη γεωργία στη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία) στο έργο του *De Re Rustica* (42 μ.Χ.) και ο Πλίνιος ο πρεσβύτερος (Ρωμαίος συγγραφέας, φυσιολόγος και φυσικός φιλόσοφος) στο έργο του *Naturalis Historia* του (77 μ.Χ.), ανέφεραν την εμπειρική χρήση του μελιού για την παραγωγή οινόμελου, παρέχοντας και λεπτομερή περιγραφή της διαδικασίας που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του παραδοσιακού ποτού.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η παραγωγή οινόμελου στη νότια Ευρώπη μειώθηκε όταν ανακαλύφθηκε η χρήση των σταφυλιών ως λιγότερο δαπανηρή και πιο προβλέψιμη πηγή για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών. Παρόλα αυτά, στις βόρειες χώρες, όπου τα φρούτα αυτά ήταν λιγότερο διαθέσιμα, η δημοτικότητα του οινόμελου διατηρήθηκε (Iglesias, 2014).

Το μέλι είναι ένα γλυκό (που αποτελείται κυρίως από μονοσακχαρίτες της φρουκτόζης και της γλυκόζης) που μοιάζει με ζελέ και παρασκευάζεται από το νέκταρ των λουλουδιών από τις μέλισσες. Η υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα που υπάρχει στο μέλι το προδιαθέτει ως καλό υπόστρωμα για ζύμωση με ζυμομύκητες για την παραγωγή αλκοόλης και αερίου διοξειδίου του άνθρακα. Διάφορες τεχνολογίες ζύμωσης έχουν εφαρμοστεί για την παρασκευή οινόμελων διαφόρων αλκοολικού βαθμού με τις περισσότερες διεργασίες να απαιτούν ζύμωση τουλάχιστον 21 ημερών έτσι ώστε να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε αλκοόλ 7,6%-22%.

Το οινόμελο παρασκευάζεται με ζύμωση του μελιού με νερό. Όπως και η μπύρα, το οινόμελο μερικές φορές αρωματίζεται με φρούτα, μπαχαρικά, σπόρους ή λυκίσκο. Έχει γενικά

υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλκοόλ από τη μύρα και από το κρασί από σταφύλι (συνήθως μεταξύ οκτώ έως 18% v/v) κυρίως ανάλογα με την αναλογία αραίωσης του μελιού προς το νερό. Επίσης, όπως και το κρασί, το οινόμελο δύναται να παραχθεί με διάφορα επίπεδα γλυκύτητας, από ξηρό μέχρι πλούσια γλυκό και μπορεί να είναι αδρανής ή αφρώδης. Εκτός από το παραδοσιακό μέλι (προϊόν ζύμωσης διαλύματος μελιού και νερού), μπορούν να βρεθούν πολλές παραλλαγές που περιέχουν βότανα και μπαχαρικά (metheglin) ή φρούτα (melomel)

Σε σύγκριση με άλλα τρόφιμα που έχουν υποστεί ζύμωση, τα αλκοολούχα ποτά από μείγματα μελιού-φρούτων έχουν καταγραφεί κυρίως σε προσωπικά ιστολόγια, καθώς και σε αδημοσίευτες ή ελάχιστες δημοσιευμένες μελέτες. Υπάρχουν μελέτες σχετικά με οινόμελα από μείγματα μελιού με φρούτα και λαχανικά, όπως μήλο, μπανάνα, μούρο, σόγια, σταφύλι κ.λπ. .

Στα φυσικά και ελεγχόμενης ζύμωσης ροφήματα κυριαρχούν τα βακτήρια γαλακτικού οξέος που ενισχύουν τη γεύση, οι μυκηλιακοί μύκητες (*Mucor*, *Rhizopus*, *Amylomyces*, κ.λπ.) και οι συναφείς ζύμες, όπως οι *Schizosaccharomyces*, *Candida*, *Torulopsis*, *Zygosaccharomyces*-εξέχοντα μεταξύ αυτών είναι τα είδη *Saccharomyces*. Μοναδικά στελέχη του μύκητα *S. cerevisiae* συμμετέχουν στη ζύμωση των περισσότερων φρούτων και λαχανικών, με υψηλή περιεκτικότητα σε αλκοόλη έως 20% και αποδεκτή γεύση και άρωμα.

Η ζύμωση του οινόμελου γίνεται παρόμοια με άλλα αλκοολούχα ποτά, όπως η μύρα ή το κρασί, αλλά διαρκεί γενικά περισσότερο χρόνο, έως και αρκετές εβδομάδες ή μήνες. Η μεγάλη διάρκεια της ζύμωσης προκαλείται από πολλούς παράγοντες που μπορεί να συνδέονται με ορισμένα χαρακτηριστικά του γλεύκους, όπως η υψηλή αρχική περιεκτικότητα σε φρουκτόζη, η χαμηλή τιμή pH και τα χαμηλά επίπεδα άλλων θρεπτικών συστατικών (Cuenca, 2016). Ακολούθως η ποιότητα του οινόμελου εξαρτάται από την ικανότητα των στελεχών *Saccharomyces cerevisiae* να αντιστέκονται στις στρεσογόνες συνθήκες που απαντώνται στα γλεύκη μελιού, όπως η υψηλή οσμωτικότητα, η χαμηλή συγκέντρωση βασικών θρεπτικών συστατικών, η χαμηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα, το χαμηλό pH και η χαμηλή ρυθμιστική ικανότητα.

Οι μεγάλοι χρόνοι ζύμωσης μπορεί να είναι η πηγή πολλών προβλημάτων. Το γλεύκος μπορεί να μολυνθεί από βακτήρια ή ζυμομύκητες με επακόλουθη απελευθέρωση ανεπιθύμητων αρωματικών ουσιών. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να εξηγήσει την αρχαία πρακτική της προσθήκης φρούτων, μπαχαρικών ή αρωματικών βοτάνων στο γλεύκος του μελιού. Μια

ακόμη παρενέργεια των μακρών ζυμώσεων είναι η απώλεια των ζωτικότητας της ζύμης καθώς οι συνθήκες πίεσης που επικρατούν στο γλεύκος μελιού μπορεί να εμποδίσουν την ικανότητα των ζυμών να παράγουν όχι μόνο αιθανόλη και γλυκερόλη, αλλά και τα οργανικά οξέα και τους εστέρες που χαρακτηρίζουν τη λεπτή και ευχάριστη γεύση του οινόμελου.

Για τον έλεγχο της ζύμωσης και τη διασφάλιση της ομοιομορφίας του τελικού προϊόντος, είναι σημαντικό να εφαρμόζονται συστήματα παρακολούθησης ικανά να αποκαλύπτουν σε πραγματικό χρόνο την εμφάνιση συστηματικών σφαλμάτων στις μεταβλητές της διεργασίας. Για την παρακολούθηση της διεργασίας της ζύμωσης διατίθενται πολλές μέθοδοι, όπως η υγρή και η αέρια χρωματογραφία όπου παρά την υψηλή ακρίβειά τους, οι μέθοδοι αυτοί δεν είναι κατάλληλοι για μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο λόγω του μεγάλου χρόνου ανάλυσης, του υψηλού κόστους, της εκτεταμένης προετοιμασίας του δείγματος και της ανάγκης για εκπαιδευμένο προσωπικό. Εναλλακτικά, άλλες απλούστερες μετρήσεις όπως το pH, η οξύτητα και ο βαθμός Brix παρέχουν μόνο μια περιορισμένη εικόνα της διαδικασίας ζύμωσης.

Οι πρόσφατες τάσεις στην παρακολούθηση των διεργασιών τροφίμων προωθούν τη χρήση αισθητήρων on-line ή at-line για την παρακολούθηση των μεταβολών του προϊόντος σε πραγματικό χρόνο. Μεταξύ των καινοτόμων λύσεων που εμφανίστηκαν τα τελευταία χρόνια, δύο αναλυτικές προσεγγίσεις έχουν γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη. Η πρώτη είναι αυτή που βασίζεται σε οπτικούς ανιχνευτές σε συνδυασμό με φασματοσκοπία υπέρυθρου. Η δυνατότητα τοποθέτησης υπέρυθρων (IR) ανιχνευτών απευθείας σε αντιδραστήρια ή σε αντιδραστήρες αντιπροσωπεύει το νέο παράδειγμα στις χημικές αναλύσεις. Οι τεχνικές φασματοσκοπίας υπέρυθρου, ιδίως οι FTIR-ATR, έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για τη γρήγορη μέτρηση της περιεκτικότητας σε σάκχαρα και οξέα σε ντομάτες (Beulleus, 2006), εκχυλίσματα πολυσακχαριτών λευκού κρασιού (Coimbra, 2002), νοθεία μελιού (Gallardo-Velazquez, 2009) και βιομηχανική αιθανολική ζύμωση (Veale, 2007).

Η δεύτερη αναλυτική τεχνική η οποία έχει δείξει μια υποσχόμενη ικανότητα να παρακολουθεί γρήγορα τις μεταβολές των πτητικών ενώσεων των τροφίμων είναι η φασματομετρία μάζας αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων (PTR - MS). Η αρχή αυτής της τεχνικής βασίζεται στη μεταφορά πρωτονίων από ιόντα  $H_3O^+$ , που παράγονται από υδρατμούς στην πηγή ιόντων, σε εκείνα τα οργανικά μόρια που έχουν συγγένεια δέσμευσης πρωτονίων μεγαλύτερη από εκείνη του  $H_2O$ .

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της ιστορίας του μελιού και του παραγόμενου από αυτό αλκοολούχου ποτού, του οινόμελου. Στην συνέχεια μέσω της χρήσης υπέρυθρης



φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier θα μελετηθεί η ικανότητα λήψης πληροφοριών όσον αφορά σημαντικά χημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του μελιού και αντίστοιχα του οινόμελου.

## Κεφάλαιο 2: Μέλι

### 2.1 Ιστορική Αναδρομή

Η μέλισσα φέρεται να εμφανίστηκε στον πλανήτη γη πριν 65 εκατομμύρια χρόνια, κατά την Τριτογενή περίοδο ([http://www.gousiaris.gr/meli\\_istoria.html](http://www.gousiaris.gr/meli_istoria.html)).

Στην **Ελληνική μυθολογία** κατείχε μια εξαιρετικά σημαντική θέση χαρακτηριζόμενο ως η **‘τροφή των Θεών’**. Συγκεκριμένα ο θεός Δίας λάτρευε το μέλι με το οποίο το τάλιζε η τροφός του Μελίσσα κι έτσι ένα από τα ονόματα του ήταν ‘Μελιττεύς’. Έτσι το μέλι χαρακτηριζόταν ως τροφή ‘θεών και αθάνατων’ που χάριζε δύναμη κι αθανασία. Μάλιστα έχουν βρεθεί πλακίδια και μενταγιόν στην Ρόδο, Μήλο και Θήρα που απεικονίζουν παραστάσεις από την **Θεά ή Δαιμόνισσα**. Πρόκειται για μία μισή φτερωτή γυναίκα και μισή μέλισσα, μορφή της μεγάλης Θεάς Μητέρας, της **Προ-Αρτεμης**.

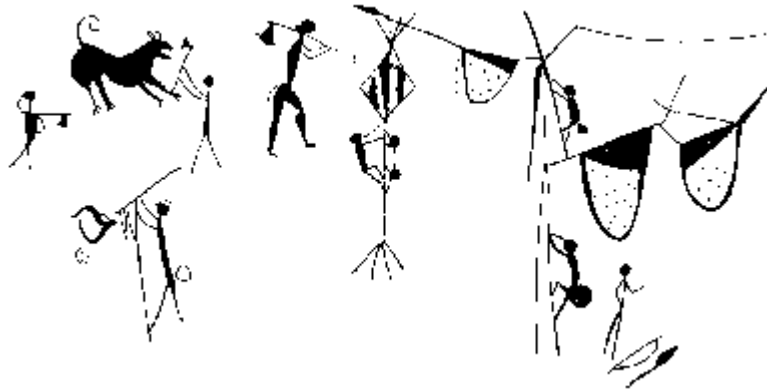


Στην συνέχεια περνώντας στην προϊστορική εποχή εντοπίζονται στην **Ισπανία** οι πρώτες απεικονίσεις συλλογής συλλογής μελιού. Χρονολογούνται γύρω στην 6η χιλιετία πΧ.



**Μεσολιθική σπηλαιογραφία στην Βαλένσια της Ισπανίας.**

Στην Ινδία εντοπίστηκαν απεικονίσεις μελισσών σε Σπήλαια που αναπαραστούν την μεγαλόσωμη μέλισσα της Ασίας '**Apis Drosata**'.



**Εικόνα 1:** Μεσολιθική σπηλαιογραφία Rajat Prapat της κεντρικής Ινδίας.

([http://www.gousiaris.gr/meli\\_istoria.html](http://www.gousiaris.gr/meli_istoria.html))

Διαβάζοντας τα κλασικά κείμενα του Αριστοτέλη (384 - 322 π.Χ.) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι αρχαίοι Έλληνες ήταν ειδικοί στη μελισσοκομία. Ο Αριστοτέλης ήταν ο πρώτος επιστήμονας στον κόσμο που έγραψε για τη ζωή και τη συμπεριφορά των μελισσών. Ανακάλυψε και δήλωσε ότι υπήρχαν τρία μοναδικά είδη στην κυψέλη: οι εργάτριες, οι κηφήνες και οι "ηγεμόνες", όπως αποκαλούσε τη βασίλισσα, χωρίς να γνωρίζει το φύλο της. Οι περισσότερες από τις επιστημονικές πληροφορίες για τις μέλισσες και τη βιολογία τους προέρχονται από τον Αριστοτέλη στο επιστημονικό του έργο "Ιστορία των ζώων" (Karabagias, 2017).

Στα μεταγενέστερα χρόνια η συχνή χρήση του μελιού θεωρήθηκε απαραίτητη για την "ευημερία" και τη "μακροζωία" του ανθρώπου. Ο Ιπποκράτης, ο πατέρας της σύγχρονης ιατρικής, ανέφερε ότι το μέλι κάνει το χρώμα του ανθρώπου πιο ζωντανό, ενώ ο Πυθαγόρας δήλωσε ότι το μέλι εξαλείφει την κόπωση. Ο Δημόκριτος, ο οποίος έζησε περίπου 90 χρόνια (~ 460 - 370 π.Χ.), απέδωσε τη μακροζωία του στο μέλι αναφέροντας ότι: "αυτό το προϊόν βοηθά τον μεσήλικα να διατηρήσει τη νεανική του ζωντάνια".

Στην Ελλάδα εντοπίστηκαν ,κατά τον Μινωικό πολιτισμό, στην Φαιστό κεραμικές κυψέλες χρονολογίας περίπου 3400 πΧ. Στην ίδια εποχή ανήκει επίσης χρυσό κόσμημα που αποτελείται από δύο μέλισσες που κρατούν μια κηρύθρα.



Στο πέρασμα του χρόνου από τον Μεσαίωνα κι έπειτα το μέλι και το κερί αρχίζει να χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στον επαγγελματικό τομέα και να αξιοποιείται στις χριστιανικές τελετουργίες.

Όμως στη Νεότερη εποχή συνέβησαν δύο ‘ανακαλύψεις’ που επηρέασαν σημαντικά την πορεία της μελισσοκομίας:

- i. Η εύκολη παραγωγή της ζάχαρης την έκανε ευρέως διαδεδομένη κάτι που μείωσε ραγδαία την χρήση του μελιού. Κατά συνέπεια η μελισσοκομική τέχνη περιορίστηκε στην παραγωγή του κεριού. Κάτι που φυσικά κράτησε έως ότου ανακαλυφθεί το πετρέλαιο και κατ’επέκταση η παραφίνη.
- ii. Η ανακάλυψη ειδικών δοχείων των ‘μελιτοεξαγωγών’ επέτρεψε την εξαγωγή του μελιού από τις κηρύθρες χωρίς εκείνες να καταστρέφονται. Έτσι οι μελισσοκόμοι τρυγούσαν πολλαπλές ποσότητες μελιού σε σύγκριση με πριν.

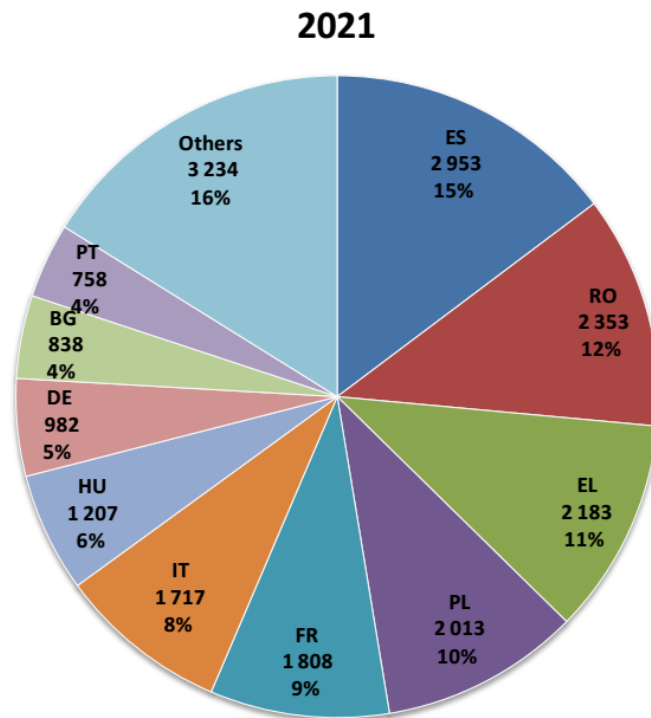
## **2.2 Παραγωγή μελιού στην Ελλάδα**

Τα τελευταία χρόνια η παγκόσμια παραγωγή ανέρχεται σε ένα εκατομμύριο τόνους. Ο δυτικός κόσμος αρχίζει να ανακαλύπτει ξανά το μέλι ως φάρμακο και ως πολύτιμο και πολύ θρεπτικό τρόφιμο.

Η μελισσοκομία ασκείται σε όλες τις χώρες της ΕΕ και χαρακτηρίζεται από διαφορετικές συνθήκες παραγωγής, αποδόσεις και μελισσοκομικές πρακτικές. Η ΕΕ είναι ο δεύτερος σημαντικότερος παραγωγός μελιού μετά την Κίνα, καθώς και καθαρός εισαγωγέας μελιού από τρίτες χώρες. Οι χώρες της ΕΕ με τη μεγαλύτερη παραγωγή μελιού (Ρουμανία, Ισπανία, Ουγγαρία, Γερμανία, Ιταλία, Ελλάδα, Γαλλία και Πολωνία) βρίσκονται κυρίως στη νότια Ευρώπη, όπου οι κλιματικές συνθήκες ευνοούν περισσότερο τη μελισσοκομία. Τα τελευταία χρόνια, η Ελλάδα μαζί με την Ισπανία και τη Ρουμανία είναι οι χώρες με το μεγαλύτερο αριθμό κυψελών μελισσών στην Ευρώπη σύμφωνα με τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν από την ομάδα εμπειρογνομόνων της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα θέματα της αγοράς γεωργικών προϊόντων ([Expert Group for Agricultural Markets, 2022](#)). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 και στην Εικόνα 2, το 2021 ο αριθμός (σε χιλιάδες) των κυψελών στην Ελλάδα ανέρχεται στις 2.183, παρουσιάζοντας αύξηση κατά 33,8% συγκριτικά με το 2020, φέρνοντας τη χώρα μας στην Τρίτη θέση.

Πίνακας 1: Αριθμός (σε χιλιάδες) και ποσοστό κυψελών ανά κράτος μέλος τα έτη 2020 και 2021 *Expert Group for Agricultural Markets, 2022*

In thousand hives	2020	2021		
ES	2 967	2 953	↓	-0.5%
RO	2 247	2 353	↑	+4.7%
EL	1 631	2 183	↑	+33.8%
PL	1 766	2 013	↑	+14.0%
FR	1 751	1 808	↑	+3.3%
IT	1 687	1 717	↑	+1.8%
HU	1 163	1 207	↑	+3.8%
DE	951	982	↑	+3.3%
BG	863	838	↓	-2.9%
PT	754	758	↑	+0.5%
CZ	694	695	↑	+0.1%
HR	461	460	↓	-0.1%
AT	426	456	↑	+7.0%
SK	335	344	↑	+2.6%
SI	214	213	↓	-0.2%
LT	209	209	→	+0.0%
SE	179	179	→	+0.0%
DK	144	140	↓	-2.6%
LV	104	104	↓	-0.0%
FI	82	86	↑	+4.0%
BE	76	82	↑	+8.1%
NL	80	78	↓	-2.3%
IE	27	74	↑	+172.1%
CY	58	55	↓	-5.8%
EE	48	50	↑	+4.8%
MT	5	6	↑	+17.6%
LU	8	3	↓	-63.3%
EU	18 930	20 046	↑	+5.9%



**Εικόνα 2:** Κατανομή αριθμού κυψελών ανά κράτος μέλος της ΕΕ (Expert Group for Agricultural Markets, 2022 )

Η Ελλάδα κατέχει ηγετική θέση διεθνώς στις κυψέλες και την παραγωγή μελιού, όσον αφορά τον πληθυσμό και την έκτασή της. Όσον αφορά τη γεωγραφική κατανομή, η μελισσοκομία ασκείται σε ολόκληρη τη χώρα με κύριες μελισσοκομικές περιοχές την Καβάλα, τη Χαλκιδική, την Εύβοια, την Πελοπόννησο, την Κρήτη και τα νησιά του Αιγαίου.

## 2.3 Είδη μελιού

Οι ποικιλίες μελιού αναφέρονται στους διαφορετικούς τύπους μελιού που παράγονται με βάση Υπάρχουν περισσότεροι από 300 τύπου μελιού παγκοσμίως. Οι ποικιλίες αυτές σχετίζονται με το είδος των φυτών από τα οποία οι μέλισσες συλλέγουν νέκταρ (<https://wikifarmer.com/>).

Γενικότερα τα μέλια χωρίζονται σε 2 κατηγορίες: το μέλι ανθέων (ανθόμελο) το οποίο παράγεται από τις μέλισσες που συλλέγουν το νέκταρ των λουλουδιών, και το μέλι από μελιτώματα που παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν τις σακχαρώδεις εκκρίσεις των εντόμων που τρέφονται από διάφορα φυτικά είδη.

### 2.3.1 Μέλι ανθέων (ανθόμελο)

Το μέλι ανθέων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση το είδος του φυτού από το οποίο η μέλισσα συλλέγει το νέκταρ. Έτσι έχουμε τις κάτωθι κατηγορίες:

### 2.3.1.1 Μονοποικιλιακό (μονοανθικό) μέλι ανθέων

Σε αυτή την κατηγορία το μέλι παράγεται κυρίως από το νέκταρ ενός μόνο είδους φυτών. Η παραγωγή αυτού του είδους μελιού συνήθως είναι δύσκολη, καθώς απαιτεί μεγάλο αριθμό ανθισμένων λουλουδιών του ίδιου είδους φυτού σε μια συγκεκριμένη περιοχή (κατά προτίμηση απομονωμένη από άλλες ανθοφορίες). Το μέλι αυτό συνήθως είναι πιο ακριβό καθώς παράγεται σε μικρότερες ποσότητες και επιλέγεται κυρίως για τη μοναδική του γεύση και το άρωμά του. Σε αυτήν την κατηγορία συναντούνται τα κάτωθι μονοποικιλιακά μέλια:

- **Θυμαρίσιο μέλι:** Πρόκειται για μια από τις πιο δημοφιλείς ποικιλίες μελιού στην Ελλάδα. Παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από άνθη θυμαριού. Συνήθως συναντάται στις μεσογειακές χώρες, όπου το θυμαρίσιο μέλι είναι ιδιαίτερα δημοφιλές. Έχει ανοιχτό χρώμα και έντονη, βοτανική γεύση.
- **Μέλι ακακίας:** Αυτό το μέλι, έχει ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις και παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από τα λουλούδια του δέντρου της ακακίας. Έχει ήπια, γλυκιά γεύση, είναι αραιό και είναι δημοφιλές για χρήση στο τσάι και στα αρτοσκευάσματα.
- **Μέλι τριφυλλιού:** Αυτό το μέλι παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από άνθη τριφυλλιού. Έχει ανοιχτό χρώμα και ήπια, γλυκιά γεύση. Στην Ελλάδα παράγεται κυρίως σε μεγάλες πεδιάδες εντατικών καλλιεργειών στο Θεσσαλικό κάμπο και τη Μακεδονία.
- **Μέλι ευκαλύπτου:** Αυτό το μέλι παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από δέντρα ευκαλύπτου. Έχει έντονη, μέτρια γλυκιά γεύση και άρωμα υγρού ξύλου. Τις περισσότερες φορές έχει σκούρο κεχριμπαρένιο χρώμα.
- **Μέλι από φαγόπυρο:** Αυτό το μέλι παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από άνθη φαγόπυρου. Έχει πλούσια γεύση και σκούρο χρώμα.
- **Μέλι λεβάντας:** Αυτό το μέλι παρασκευάζεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από άνθη λεβάντας. Έχει ελαφριά, μέτρια γλυκιά γεύση και το χρώμα του μπορεί να ποικίλλει από λευκό έως πολύ ανοιχτό κεχριμπαρένιο ή χρυσό.
- **Μέλι Μανούκα:** Αυτό το μέλι παράγεται από μέλισσες στη Νέα Ζηλανδία και έχει χαρακτηριστική γεύση και άρωμα. Είναι γνωστό για τις αντιβακτηριακές του ιδιότητες και χρησιμοποιείται συχνά για ιατρικούς σκοπούς.
- **Μέλι από άνθη πορτοκαλιάς (εσπεριδοειδών):** Αυτό το μέλι παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από άνθη πορτοκαλιάς. Έχει ανοιχτό χρώμα και λεπτή,

αρωματική, λουλουδάτη γεύση. Είναι σχετικά λεπτόρευστο. Στην Ελλάδα παράγεται κυρίως στην Πελοπόννησο, την Ήπειρα και σε κάποια νησιά.

- **Μέλι φασκόμηλου:** Αυτό το μέλι παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από άνθη φασκόμηλου. Έχει έντονη γεύση με χαρακτηριστικά βοτάνων και ανοιχτό χρώμα.
- **Μέλι ερείκης:** Αυτό το μέλι παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από άνθη ερείκης. Έχει έντονη, ιδιαίτερη γεύση και σκούρο κοκκινωπό χρώμα. Αποτελεί το τελευταίο μέλι στη χρονιάς πριν έρθει ο χειμώνας και θεωρείται ιδιαίτερα θρεπτικό μέλι.
- **Μέλι ηλίανθου:** Παράγεται από το νέκταρ των ηλιοτρόπιων και έχει ανοιχτό κίτρινο χρώμα και ελαφριά γεύση. Είναι σχετικά παχύρευστο και κρυσταλλώνει σχετικά γρήγορα

### 2.3.1.2 Πολυποικιλιακό (πολυανθικό) μέλι

Αυτός ο τύπος μελιού παρασκευάζεται από το νέκταρ πολλών ειδών λουλουδιών, είναι ευρέως διαθέσιμο και πιο οικονομικό από το μονοποικιλιακό μέλι. Η γεύση και η ποιότητα του ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την περιοχή και τα φυτικά είδη που επισκέφθηκαν οι μέλισσες.

Σε αυτήν την κατηγορία συναντούνται τα κάτωθι πολυανθικά μέλια:

- **Μέλι ανθέων:** Παρασκευάζεται από μέλισσες που συλλέγουν νέκταρ από αγριολούλουδα. Αυτό το μέλι έχει πολύπλοκο γευστικό προφίλ και μπορεί να διαφέρει σε χρώμα ανάλογα με την περιοχή και την χρονιά.
- **Μέλι τριφυλλιού:** Αν και το μέλι τριφυλλιού μπορεί επίσης να θεωρηθεί μονοποικιλιακό μέλι, συχνά είναι ένα μείγμα τριφυλλιού και άλλων λουλουδιών. Έχει ήπια, γλυκιά γεύση και είναι ανοιχτόχρωμο.
- **Μέλι από φαγόπυρο:** Αν και το μέλι φαγόπυρου μπορεί επίσης να θεωρηθεί μονοποικιλιακό μέλι, συχνά αποτελεί μείγμα φαγόπυρου και άλλων λουλουδιών. Έχει σκούρο χρώμα και έντονη γεύση με νότες μελάσας.
- **Μέλι κωνοφόρων (μέλι δάσους):** παράγεται από μέλισσες που τρέφονται από είδη σε δασικές περιοχές. Οι μέλισσες συλλέγουν το νέκταρ από διάφορα λουλούδια και δέντρα που βρίσκονται στο δάσος. Μπορεί να έχει σκούρο χρώμα και πλούσια, σύνθετη γεύση λόγω της ποικιλίας ειδών που υπάρχουν στο δάσος.

### 2.3.2 Μέλι μελιτωμάτων

Το μέλι μελιτωμάτων είναι ένας τύπος μελιού που παράγεται από τις μέλισσες που τρέφονται από τα μελιτώματα (μελιτώδη απεκκρίματα) εντόμων. Ως μελίτωμα ορίζεται ο σακχαρούχος



χυμός που παράγεται από έντομα με μυζητικού τύπου στοματικά μόρια προσαρμοσμένα στην μύζηση ρευστών τροφών.

Οι πιο δημοφιλείς τύποι μελιών από μελιτώματα είναι οι κάτωθι:

- **Πευκόμελο:** Το μέλι από πεύκο, είναι ένας τύπος μελιού που παράγεται από μέλισσες που συλλέγουν μελίτωμα (σακχαρούχες εκκρίσεις) από ένα είδος έντομου που ονομάζεται *Marchalina hellenica*, το οποίο ζει σε αρκετά είδη πεύκων. Το μέλι αυτό έχει σκούρο χρώμα και πλούσια, ρητινώδη γεύση.
- **Πευκοθυμαρόμελο Κρήτης (ΠΟΠ):** Αποτελεί ανάμιξη θυμαρίσιου μελιού με πευκόμελο, και παράγεται μόνο στην Κρήτη. Προκύπτει από την ιδιαίτερη διαχείριση των μελισσιών ή και τη συνύπαρξη όψιμα ανθισμένων θυμαριών με τις μελιτοεκκρίσεις που προέρχονται από το έντομο *Marchalina hellenica*. Το πευκοθυμαρόμελο έχει μέτριας έντασης γλυκύτητα και αφήνει ένα απαλό άρωμα φρούτων και κεριού.
- **Μέλι καστανιάς:** Το μέλι καστανιάς αποτελεί ειδική περίπτωση μελιού, διότι, αν και θεωρείται και ανθόμελο, έχει τα χαρακτηριστικά μελιού που παράγεται από μελιτώματα, καθώς παράγεται τόσο από το νέκταρ της καστανιάς όσο και από τις μελιτώδεις εκκρίσεις της αφίδας *Myzocallis castanicola*, η οποία εγκαθίσταται στην κάτω επιφάνεια των φύλλων της καστανιάς. Έχει έντονη, ελαφρώς πικρή γεύση.
- **Μέλι ελάτης (Μέλι ελάτου):** Το μέλι ελάτης είναι ένας τύπος μελιτώδους μελιού που παράγεται από μέλισσες οι οποίες συλλέγουν μελιτώματα (ζαχαρούχες εκκρίσεις) από ένα είδος εντόμου, γνωστό και ως βαμβακάδα (*Physokermes hemicryphus*). Έχει σκούρο χρώμα και έντονη, ξυλώδη γεύση. Στην Ελλάδα παράγεται επίσης το μελι ελάτης “βανίλια” το οποίο έχει αναγνωριστεί ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης) και παράγεται στην Αρκαδία. Αυτό το μέλι έχει ένα κεχριμπαρένιο χρώμα, με ανοιχτόχρωμες χρυσές ανταύγειες και θεωρείται ένα από τα πιο ακριβά μέλια. Η γεύση του είναι γεμάτη και θυμίζει καραμέλα. Το συγκεκριμένο μέλι μπορεί να σπανίζει κάποιες χρονιές καθώς εξαρτάται από την δραστηριότητα του εντόμου (βαμβακάδα) που επηρεάζεται σημαντικά από τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν.
- **Μέλι βελανιδιάς:** Παρασκευάζεται από τα μελιτώματα που εκκρίνουν κάποια είδη λεπιδοπτέρων στις βελανιδιές. Έχει σκούρο χρώμα και πολύπλοκη, στυφή γεύση. Είναι πολύ δημοφιλές στην Ισπανία. Στην Ελλάδα, παράγεται κυρίως στις οροσειρές της Ροδόπης, στην Πίνδο, στο Πήλιο αλλά και την κεντρική Πελοπόννησο

- **Μέλι βαμβακιού:** Αν και το μέλι βαμβακιού μπορεί επίσης να θεωρηθεί μονοποικιλιακό μέλι, συχνά είναι ένα μείγμα βαμβακιού και μελιτωμάτων. Έχει ήπια, γλυκιά χαρακτηριστική βουτυρώδη γεύση. Είναι πλούσιο σε υπεροξείδιο του υδρογόνου και έχει πολύ υψηλή βακτηριοκτόνο δράση.

## **2.4 Συστατικά μελιού και επίδραση της θρεπτικής αξίας του μελιού στην ανθρώπινη υγεία**

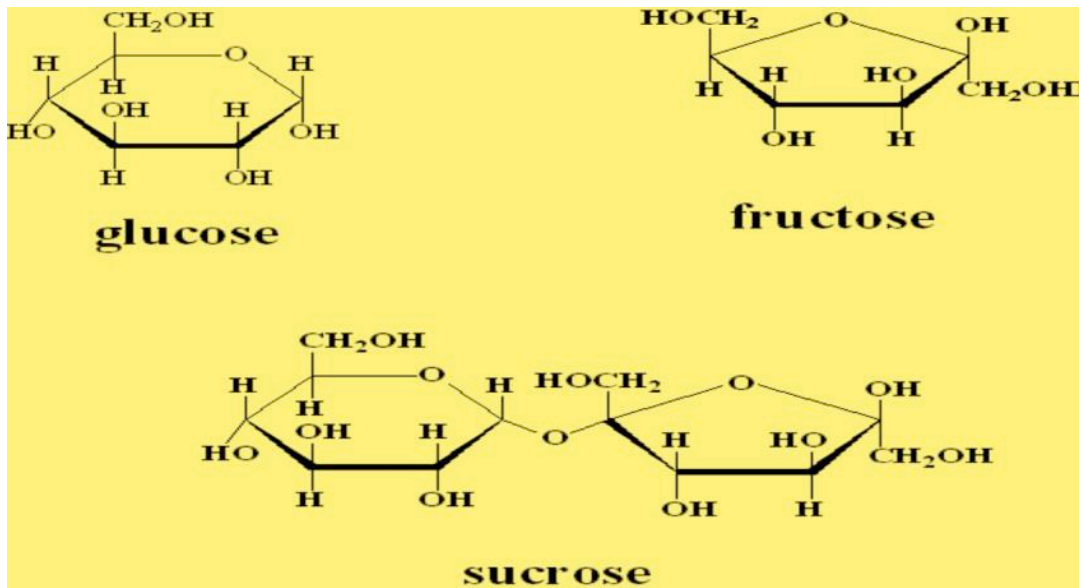
Το μέλι είναι μια φυσική ουσία που παράγεται από τις μέλισσες (*Apis mellifera*) από το νέκταρ των λουλουδιών, το οποίο είναι ένα γλυκό, γευστικό, ιξώδες υγρό. Έχει χρησιμοποιηθεί ως τρόφιμο και ιατρικό προϊόν από τα παλαιότερα χρόνια. Το μέλι είναι ένα πολύπλοκο μείγμα και παρουσιάζει πολύ μεγάλες παραλλαγές στη σύνθεση και τα χαρακτηριστικά του λόγω της γεωγραφικής και βοτανικής του προέλευσης, τα κύρια χαρακτηριστικά του ανάλογα με τη φυτική προέλευση ή το νέκταρ που συλλέγεται από το μέλισσες (Tafere, 2021).

### **2.4.1. Χημική σύνθεση**

Βασικός παράγοντας για τη χημική σύνθεση του μελιού είναι το άνθος. Ταυτόχρονα όμως η εποχικότητα, οι περιβαλλοντικοί παράγοντες αλλά και οι συνθήκες επεξεργασίας είναι εξίσου σημαντικοί παράγοντες. Έτσι το μέλι συνίσταται από:

#### **i. Υδατάνθρακες**

Τα σάκχαρα στο μέλι δεν είναι ένα μόνο είδος, αλλά αποτελούνται από τρία είδη σακχάρων (Εικόνα 3): τα σάκχαρα των φρούτων (φρουκτόζη), η οποία έχει από τα υψηλότερα (41%), τα σάκχαρα των σταφυλιών (γλυκόζη), η οποία έχει περίπου 34% του κοινού σακχάρου (σακχαρόζη), η οποία κυμαίνεται μεταξύ 1 και 2%. Η αναλογία των περιεχόμενων σακχάρων εξαρτάται από την πηγή, δηλ, βοσκότοπος λουλουδιών, και σε κάποιο βαθμό από το ένζυμο ιμπερτάση, το οποίο διασπά την κανονική ζάχαρη στα σταφύλια και τα φρούτα. Το ένζυμο αυτό βρίσκεται στο άνθος από το οποίο οι μέλισσες συλλέγουν το νέκταρ, αλλά υπάρχει επίσης στο σώμα της μέλισσας.



**Εικόνα 3:** Χημική δομή των τριών ειδών σακχάρων που απαντώνται στο μέλι (Tafere, 2021)

## ii. Αμινοξέα και πρωτεΐνες

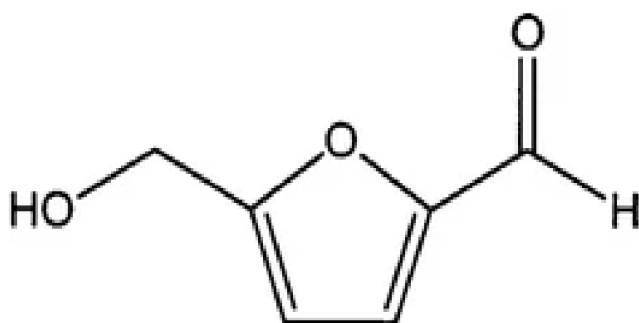
Οι πρωτεΐνες περιέρχονται στο μέλι από το νέκταρ και τη γύρη, αναπόσπαστα μέρη των φυτών. Οι πρωτεΐνες στο μέλι μπορεί να έχουν τη μορφή μιας πολύ σύνθετης δομής ή τη μορφή απλών ενώσεων, δηλαδή αμινοξέων. Η περιεκτικότητα σε αμινοξέα και πρωτεΐνες είναι σχετικά μικρή, το πολύ 0,7 %. Το μέλι περιέχει σχεδόν όλα τα φυσιολογικά σημαντικά αμινοξέα. Το κυριότερο αμινοξύ είναι η προλίνη η οποία αποτελεί μέτρο της ωριμότητας του μελιού. Η περιεκτικότητα των κανονικών μελιών σε προλίνη πρέπει να υπερβαίνει τα 200 mg/kg. Τιμές κάτω από 180 mg/kg σημαίνουν ότι το μέλι είναι πιθανώς νοθευμένο με προσθήκη ζάχαρης.

## iii. Αρωματικές ενώσεις και φαινόλες

Τα πτητικά συστατικά του μελιού είναι οι ουσίες που ευθύνονται για το άρωμα του μελιού. Η έρευνα για τα πτητικά συστατικά του μελιού ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Πρόσφατα, μελετώντας τα πτητικά συστατικά που απομονώθηκαν από το μέλι, διαπιστώθηκε ότι ενώ οι περισσότερες πτητικές ενώσεις προέρχονται πιθανότατα από το φυτό, ορισμένες από αυτές προστίθενται από τις μέλισσες. Μέχρι σήμερα έχουν χαρακτηριστεί περίπου 600 ενώσεις σε διάφορα μέλια. Τα φαινολικά οξέα και οι πολυφαινόλες είναι δευτερογενείς μεταβολίτες φυτικής προέλευσης. Οι ενώσεις αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί ως δείκτες χημειοταξινόμησης στη συστηματική των φυτών. Επιπλέον έχουν προταθεί ως πιθανοί δείκτες για τον προσδιορισμό της βοτανικής προέλευσης του μελιού. Τα σκουρόχρωμα μέλια αναφέρεται ότι περιέχουν περισσότερα παράγωγα φαινολικών οξέων αλλά λιγότερα φλαβονοειδή συγκριτικά με τα ανοιχτόχρωμα.

#### iv. HMF (Υδροξυμεθυλοφουρφοράλη)

Η HMF είναι μια ετεροκυκλική οργανική ένωση έξι ατόμων άνθρακα που περιέχει αλδεϋδη και αλκοόλη ως λειτουργικές ομάδες. Ο δακτύλιος της δομής επικεντρώνεται σε τμήματα φουρανίου, ενώ οι δύο λειτουργικές ομάδες, δηλαδή οι ομάδες φορμύλιο και υδροξυμεθύλιο, συνδέονται στη δεύτερη και πέμπτη θέση, αντίστοιχα (Εικόνα 4)



Εικόνα 4: Χημική δομή της HMF (Tafere, 2021)

Η HMF είναι μια στερεή, κίτρινη ουσία με χαμηλό σημείο τήξης και ιδιαίτερα διαλυτή στο νερό. Είναι προϊόν διάσπασης της φρουκτόζης (ένα από τα κύρια σάκχαρα του μελιού) που σχηματίζεται αργά και φυσικά κατά την αποθήκευση του μελιού, και πολύ πιο γρήγορα όταν το μέλι θερμαίνεται. Η περιεκτικότητα του μελιού σε HMF αποτελεί δείκτη για το μέγεθος της θέρμανσης που έχει υποστεί: όσο υψηλότερη είναι η HMF, τόσο χαμηλότερη είναι η ποιότητα του μελιού. Ορισμένες χώρες ορίζουν όριο HMF για το εισαγόμενο μέλι (συνήθως 40 χιλιοστόγραμμα ανά κιλό).

#### v. Μέταλλα και ιχνοστοιχεία

Το μέλι περιέχει ποικίλες ποσότητες ανόργανων ουσιών. Το κύριο στοιχείο που βρίσκεται στο μέλι είναι το κάλιο, με μέσο όρο περίπου το ένα τρίτο του συνόλου. Αρκετές έρευνες έχουν δείξει ότι η περιεκτικότητα του μελιού σε ιχνοστοιχεία εξαρτάται κυρίως από τη βοτανική προέλευση του μελιού. Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα ανέρχεται στο 3,68% και αυξάνουν την αξία του μελιού για ανθρώπινη κατανάλωση. Το μέλι περιέχει πλήθος μεταλλικών στοιχείων: κάλιο, γλώριο, θείο, ασβέστιο, νάτριο, φώσφορο, μαγνήσιο, πυρίτιο, σίδηρο, μαγγάνιο και χαλκό.

#### 2.4.2 Βιταμίνες

Η περιεκτικότητα του μελιού σε βιταμίνες είναι γενικά χαμηλή και ποικίλλει ανάλογα με την προέλευση των λουλουδιών (Ramalhosa, 2011). Οι βιταμίνες έχουν ανιχνευθεί στο μέλι είναι

η C (ασκορβικό οξύ), η B (θειαμίνη) και το σύμπλεγμα B2, όπως η ριβοφλαβίνη, νικοτινικό οξύ και παντοθενικό οξύ. Το ασκορβικό οξύ (ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό που προσδίδει φυσιολογική προστασία έναντι εκφυλιστικών ασθενειών και διεργασιών που προκαλούνται από το οξειδωτικό στρες) και είναι η μόνη βιταμίνη που υπάρχει σε αξιοσημείωτη ποσότητες στο νέκταρ και το μέλι, με περιεκτικότητα που φτάνει το 0,5% ή και περισσότερο ανάλογα με την ανθική προέλευση.

#### 2.4.3 Μικροβιακή χλωρίδα του μελιού

Ο μικροβιακός πληθυσμός του μελιού περιλαμβάνει μικροοργανισμούς που προέρχονται από το περιβάλλον, το έδαφος, τα φυτά, τη γύρη, καθώς και εκείνους που συνήθως αποικούν στον πεπτικό σωλήνα των μελισσών (πρωταρχικές πηγές μόλυνσης). Έτσι το μικροβιακό φορτίο του μελιού περιλαμβάνει μύκητες (ζύμες και μούχλες) και βακτήρια που σχηματίζουν σπόρους. Το γαστρεντερικό των μελισσών περιέχει υψηλούς αριθμούς θετικών κατά Gram βακτηρίων (*Bacillus*, *Bacteridium*, *Streptococcus* και *Clostridium* spp.) και αρνητικών κατά gram βακτηρίων (*Achromobacter*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Erwinia*, *Escherichia coli*, *Flavobacterium*, *Klebsiella*, *Proteus*, και *Pseudomonas*) και χαμηλότερους αριθμούς ζυμομυκήτων (Pereira, 2017). Επιπλέον, το μικροβιακό φορτίο μπορεί να προέρχεται από δευτερογενείς πηγές, όπως ο ανθρώπινος χειρισμός, τα δοχεία και ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός κατά τη συσκευασία, τα έντομα, τα ζώα και το νερό. Ενώ οι πρωταρχικές πηγές μόλυνσης είναι πολύ δύσκολο να ελεγχθούν, οι δευτερογενείς πηγές μπορούν να ελεγχθούν με την κατάλληλη εφαρμογή υγιεινής και ορθών πρακτικών παραγωγής.

Επιπλέον το μέλι περιέχει φυσικά διάφορες ωσμόφιλες ζύμες που αναπτύσσονται σε χαμηλά pH και των οποίων η δράση δεν αναστέλλεται από υψηλή οσμωτική πίεση. Οι περισσότεροι ζυμομύκητες που απομονώνονται από αυτό το περιβάλλον περιλαμβάνουν είδη των γενών *Saccharomyces*, *Debaryomyces*, *Hansenula*, *Lipomyces*, *Pichia*, *Schizosaccharomyces*, *Torula* και *Zygosaccharomyces*. Παρόλο που οι μελέτες σχετικά με τον ποσοτικό προσδιορισμό των ζυμομυκήτων στο μέλι είναι σπάνιες, οι τιμές που αναφέρονται είναι συνήθως χαμηλές. Στην πραγματικότητα, λιγότερα από 10 cfu ζυμομυκήτων ανά γραμμάριο βρέθηκαν σε μέλια της Κεντρικής Αργεντινής και κατά μέσο όρο 12 cfu/g σε ακατέργαστο μέλι από την Ινδία, ενώ σε μέλι από τη Βραζιλία ο αριθμός των ζυμομυκήτων κυμαινόταν από  $5 \times 10^2$  έως  $1,5 \times 10^5$  cfu/g.

Οι ωσμόφιλες ζύμες έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη του μελιού σε αιθανόλη, διοξείδιο του άνθρακα και οξέα, καθιστώντας το προϊόν ακατάλληλο για κατανάλωση.

#### 2.4.4 Επίδραση της θρεπτικής αξίας του μελιού στην ανθρώπινη υγεία

Το μέλι είναι ένα από τα πιο πολύτιμα φυσικά προϊόντα στην ανθρωπότητα από την αρχαιότητα. Το μέλι χρησιμοποιείται όχι μόνο ως διατροφικό προϊόν, αλλά και ως εναλλακτική θεραπεία για κλινικές καταστάσεις που κυμαίνονται από επούλωση πληγών έως τη θεραπεία διαφόρων ασθενειών (Samarghandian, 2017).

Τα συστατικά του μελιού έχουν αναφερθεί ότι ασκούν αντιοξειδωτική, αντιμικροβιακή, αντιφλεγμονώδη δράση, αντιπολλαπλασιαστικά, αντικαρκινικά και αντιμεταστατικά αποτελέσματα. Πολλές μελέτες υποδεικνύουν τη χρήση του μελιού στον έλεγχο και τη θεραπεία των πληγών, του σακχαρώδη διαβήτη, του καρκίνου, του άσθματος, καθώς και των καρδιαγγειακών, νευρολογικών, και γαστρεντερικών παθήσεων. Το μέλι έχει δυναμικό θεραπευτικό ρόλο στη θεραπεία των ασθενειών με φυτοχημικά, αντιφλεγμονώδη, αντιμικροβιακά, και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Το κύρια συστατικά που σχετίζονται με τη διατροφή και την υγεία είναι οι υδατάνθρακες, οι οποίοι το καθιστούν μια εξαιρετική πηγή ενέργειας, ιδίως για τα παιδιά και τους αθλητές. Εκτός από τα κύρια συστατικά του, τους υδατάνθρακες, τη φρουκτόζη και τη γλυκόζη, το μέλι περιέχει επίσης μια μεγάλη ποσότητα αριθμό άλλων συστατικών σε μικρές ποσότητες και ιχνοστοιχεία, με πολυάριθμες διατροφικές και βιολογικές επιδράσεις: αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές, αντιιικές, αντιπαρασιτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιμεταλλαξιογόνες, αντικαρκινικές και ανοσοκατασταλτικές.

Αναλυτικότερα οι ευεργετικές ιδιότητες του πολύτιμου αυτού αγαθού της φύσης συνοψίζονται ως παρακάτω (Bogdanov, 2008):

##### ➤ **Αντιμικροβιακή, αντιϊική και αντιπαρασιτική δράση**

Το μέλι αναστέλλει την ανάπτυξη μικροοργανισμών και μυκήτων. Η αντιβακτηριακή δράση του μελιού, κυρίως κατά των θετικών κατά gram βακτηρίων, είναι καλά τεκμηριωμένη. Τόσο οι βακτηριοστατικές και βακτηριοκτόνες επιδράσεις έχουν αναφερθεί για πολλά στελέχη, πολλά από τα οποία είναι παθογόνα (Πίνακας 2). Περαιτέρω, αναφέρθηκε ότι το μέλι έχει επίσης αποδειχθεί ότι αναστέλλει τον ιό της ερυθράς in vitro, τρία είδη του παρασίτου *Leishmania* και τον *Echinococcus*.

**Πίνακας 2: Κατάλογος βακτηρίων που βρέθηκαν να είναι ευαίσθητοι στο μέλι**  
(Bogdanov, 2008)

Παθογόνοι μικροοργανισμοί, ευαίσθητοι στο μέλι	Λοίμωξη που προκαλείται
<b>Βάκιλος του άνθρακα</b>	Λοιμώδη νόσο του άνθρακα
<b>Κορυνοβακτήριο της διφθερίτιδας</b>	Διφθερίτιδα
<b>Εσερίγια κόλι (E. coli)</b>	Διάρροια, σηψαιμία, ουρολοιμώξεις, μολύνσεις τραυμάτων
<b>Αιμόφιλος της γρίπης</b>	Πνευμονία, επιγλωσσίτιδα, εμπύημα, μηνιγγίτιδα και άλλες συστηματικές λοιμώξεις.
<b>Κλεμπσιέλλα της πνευμονίας</b>	Πνευμονία
<b>Μυκοβακτήριο της φυματίωσης (Mycobacterium tuberculosis)</b>	Φυματίωση
<b>Proteus mirabilis</b>	Σηψαιμία, λοιμώξεις του ουροποιητικού
<b>Ψευδομονάδα η πτυοκυανική</b>	Λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος, λοιμώξεις τραυμάτων
<b>Σαλμονέλα</b>	Διάρροια
<b>Σαλμονέλα enterica</b>	Σηψαιμία
<b>Σαλμονέλα τυφική</b>	Τύφος
<b>Σαλμονέλα typhimurium</b>	Μολύνσεις τραυμάτων
<b>Θαυμαστοβάκιλος (Serratia marcescens)</b>	Σηψαιμία, λοιμώξεις τραυμάτων
<b>Σιγκέλλα (Shigella)</b>	Δυσεντερία
<b>Χρυσίζων σταφυλόκοκκος</b>	Δερματικές και συστηματικές λοιμώξεις
<b>Εντερόκοκκος κοπράνων</b>	Ουρολοιμώξεις
<b>Πνευμονιόκοκκος</b>	Λοιμώξεις του αυτιού, μηνιγγίτιδα, πνευμονία, ιγμορίτιδα
<b>Πυογόνος στρεπτόκοκκος</b>	Λοιμώξεις του αυτιού, παιδικός πυρετός, ρευματικός πυρετός, οστρακιά, πονόλαιμος, λοιμώξεις τραυμάτων

Η αντιμικροβιακή δράση του μελιού οφείλεται σε διαφορετικές ουσίες, εξαρτάται από τη βοτανική προέλευση του μελιού και σίγουρα η χαμηλή υδατική δραστηριότητα του μελιού αναστέλλει τη βακτηριακή ανάπτυξη. Βασικός αντιβακτηριακός παράγοντας του μελιού είναι το υπεροξειδίο του υδρογόνου, το οποίο παράγεται από ένα ένζυμο που περιέχεται στο μέλι και αποκαλείται οξειδάση της γλυκόζης. Η οξειδάση της γλυκόζης διασπά τη γλυκόζη παράγοντας μεταξύ των άλλων και υπεροξειδίο του υδρογόνου. Ας σημειωθεί ότι η ικανότητα παραγωγής υπεροξειδίου εξαρτάται επίσης από τη δραστηριότητα της καταλάσης του μελιού. Υπάρχουν επίσης και άλλες μη υπεροξειδικές αντιβακτηριακές ουσίες διαφορετικής χημικής προέλευσης, π.χ. αρωματικά οξέα, άγνωστες ενώσεις με διαφορετικές χημικές ιδιότητες, φαινολικά και φλαβονοειδή. Το χαμηλό pH του μελιού μπορεί επίσης να ευθύνεται για την αντιβακτηριακή δράση.

Σε αντίθεση με τη μη υπεροξειδική δράση, η υπεροξειδική μπορεί να καταστραφεί με τη θερμότητα, το φως και την αποθήκευση (Πίνακας 3) και μάλιστα αυτοί οι διαφορετικοί παράγοντες είχαν μεγαλύτερη επίδραση στην αντιβακτηριακή δράση του μελιού ανθέων από ό,τι στο μέλι μελιτώματος. Συνεπώς, για τη βέλτιστη αντιβακτηριακή δράση, το μέλι πρέπει να αποθηκεύεται σε δροσερό, σκοτεινό μέρος και να καταναλώνεται όταν είναι φρέσκο.

**Πίνακας 3: Επίδραση της θερμότητας, του φωτός και του χρόνου αποθήκευσης στην αντιβακτηριακή δράση του μελιού\*(Bogdanov, 2008)**

Αποθήκευση: 15 μήνες (RT)	Μη Υπεροξειδική δράση		Υπεροξειδική δράση	
	Φωτεινό	Σκοτεινό	Φωτεινό	Σκοτεινό
Μέλι ανθών	76	86	19	48
Μέλι μελιτώματος	78	80	63	70
<b>Θέρμανση 15 min 70 °C</b>				
Μέλι ανθών		86	8	
Μέλι μελιτώματος		94	78	

RT= Θερμοκρασία δωματίου (15 -20°C)

\*Η αντιβακτηριακή δράση εκφράζεται σε % της αντίστοιχης του μη επεξεργασμένου

#### ➤ Αντιοξειδωτική δράση

Έχει διαπιστωθεί ότι το μέλι περιέχει διάφορα συστατικά με σημαντική αντιοξειδωτική δράση, συμπεριλαμβανομένης της οξειδάσης της γλυκόζης, της καταλάσης, του ασκορβικού οξέος, των φλαβονοειδών, των φαινολικών οξέων, των παραγώγων καροτενοειδών, των οργανικών οξέων, των προϊόντων της αντίδρασης Maillard, των αμινοξέων και των πρωτεϊνών. Η αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών του μελιού μπορεί να μετρηθεί *in vitro* συγκρίνοντας την ικανότητα απορρόφησης ριζών οξυγόνου (ORAC) με τη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών. Υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ της αντιοξειδωτικής δράσης, της περιεκτικότητας του μελιού σε φαινόλες και της αναστολής της *in vitro* οξείδωσης των λιποπρωτεϊνών του ανθρώπινου ορού.

Ουσιαστικά τα αντιοξειδωτικά μόρια ενισχύουν την άμυνα του οργανισμού, παρεμποδίζοντας την οξείδωση των μορίων, συμβάλλοντας έτσι στην φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού.



### ➤ Αντιμεταλλαξιγόνο και αντικαρκινική δράση

Οι μεταλλαξιγόνες ουσίες δρουν άμεσα ή έμμεσα προωθώντας μεταλλάξεις της γενετικής δομής. Κατά το ψήσιμο και το τηγάνισμα των τροφίμων σχηματίζονται ετεροκυκλικές αμίνες, π.χ. Τγρ-p-1 (3-αμινο-1,4-διμεθυλο-5H-πυριδόλη [4,3-b] ινδόλη). Η αντιμεταλλαξιγόνο δράση μελιών από επτά διαφορετικές πηγές λουλουδιών (ακακία, φαγόπυρο, πυρηνόχορτο, σόγια, τυρέλο και μούρο των Χριστουγέννων) έναντι του Τγρ-p-1 εξετάστηκε με τη δοκιμασία Ames και συγκρίθηκε με ένα ανάλογο σακχάρου καθώς και με μεμονωμένα εξεταζόμενα απλά σάκχαρα. Όλα τα μέλια παρουσίασαν σημαντική αναστολή της μεταλλαξογένεσης του Τγρ-p-1. Η γλυκόζη και η φρουκτόζη βρέθηκαν να έχουν παρόμοια αντιμεταλλαξιγόνο δράση με το μέλι.

Μελέτες δείχνουν ότι το μέλι ενεργοποιεί το ανοσοποιητικό σύστημα και η κατάποση μελιού μπορεί να είναι επωφελής όσον αφορά την πρόληψη του καρκίνου και της μετάστασης. Επιπλέον, υποστηρίζεται ότι το μέλι που χορηγείται από το στόμα πριν από τον εμβολιασμό των καρκινικών κυττάρων μπορεί να έχει μειωμένη επίδραση στην εξάπλωση του όγκου.

## 2.5 Νομοθεσία μελιού

Το μέλι, όπως είπαμε και στις προηγούμενες ενότητες, είναι ένα φυσικό προϊόν με ποικίλη σύνθεση που επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η βοτανική και γεωγραφική προέλευση, οι κλιματολογικές συνθήκες, οι χειρισμοί των μελισσοκόμων, ο χειρισμός και η διαδικασία συσκευασίας, ο χρόνος και οι συνθήκες αποθήκευσης κ.λπ.. Η νομοθεσία δεν μπορεί πάντα να ακολουθεί τις πολυπλοκότητα των ποικιλιών του μελιού και έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις αυθεντικά και μη επεξεργασμένα μέλια να μην συμμορφώνονται με τα κριτήρια των προτύπων ενώ αντίθετα νοθευμένο μέλι να εμφανίζει ποιοτικά χαρακτηριστικά εντός των καθορισμένων κριτηρίων (Thrasylvoulou, 2018). Δεν είναι ασυνήθιστο για τους μελισσοκόμους να διαμαρτύρονται για λανθασμένη αξιολόγηση των προϊόντων τους από τους φορείς ελέγχου της αγοράς, οι οποίοι τους ανάγκασαν να πληρώσουν πρόστιμα για μη συμμόρφωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών που έχει κάποιο μονοανθικό μέλι.

Η Επιτροπή του Codex Alimentarius (Codex Alimentarius Commission, CAC) ιδρύθηκε από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) το 1963. Σήμερα συμμετέχουν πάνω από 185 χώρες και 1 Οργανισμός (Ευρωπαϊκή Ένωση) και πάνω από 200 διακυβερνητικές και διεθνείς μη-κυβερνητικές οργανώσεις ως παρατηρητές. Η Ελλάδα είναι μέλος από την αρχή της σύστασης

της (ΕΦΕΤ, 2023). Ο κύριος όγκος των εργασιών του Codex περιλαμβάνει την ανάπτυξη διεθνώς αποδεκτών προτύπων, κατευθυντήριων γραμμών και συστάσεων. Τα πρότυπα αυτά καλύπτουν το σύνολο της αγροδιατροφικής αλυσίδας, δηλαδή τρόφιμα από την πρωτογενή παραγωγή ή μεταποιημένα και τα οποία προορίζονται στον τελικό καταναλωτή.

Το πρότυπο του Codex για το μέλι εγκρίθηκε από τον Codex Alimentarius το 1981, αναθεωρήθηκε το 1987 και 2001 και τροποποιήθηκε το 2019 (CXS 12-1981) έχει προαιρετική εφαρμογή και χρησιμεύει σε πολλές περιπτώσεις ως βάση για την εθνική νομοθεσία. Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο λαμβάνοντας υπόψη τις συστάσεις του Codex εξέδωσε την οδηγία 2001/110/ΕΚ, η οποία τροποποιήθηκε με την οδηγία 2014/63/ΕΕ καθορίζοντας τις παραμέτρους παραγωγής και εμπορίας του μελιού εντός της κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στο παράρτημα II της οδηγίας 2001/110/ΕΚ όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει αναφέρεται ότι: « Κατά τη διάθεσή του στο εμπόριο ως μέλι ή όταν χρησιμοποιείται σε οιοδήποτε προϊόν που προορίζεται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, το μέλι πρέπει να ανταποκρίνεται στα ακόλουθα χαρακτηριστικά σύστασης »:

**Πίνακας 4: Ποιοτικά κριτήρια σύστασης μελιού σύμφωνα με την Οδηγία 2001/110/ΕΚ**

Ποιοτικό κριτήριο	Μέλι ανθέων		Μέλι μελιτώματος και μείγματα μελιού μελιτώματος με μέλι ανθέων
	Τιμή	Εξαιρέσεις	
Υγρασία (%)	<20	<ul style="list-style-type: none"> <li>Μέλι ερείκης (Calluna) και μέλι ζαχαροπλαστικής &lt; 23%</li> <li>Μέλι ζαχαροπλαστικής από ερείκη (Calluna) &lt; 25%</li> </ul>	<20
Φρουκτόζη + Γλυκόζη (%)	>60	-	>45
Σακχαρόζη (%)	<5	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ψευδακακία (Robinia pseudoacacia), Μηδική (Medicago sativa), Βαγξία (Banksia menziesii), Ηδύσαρον (Hedysarum), Ερυθρός</li> </ul>	<5

		<p>ευκάλυπτος (<i>Eucalyptus camadulensis</i>), (<i>Eucryphia lucida</i>, <i>Eucryphia milliganii</i>), εσπεριδοειδή spp &lt; 10</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Λεβάντα (<i>Lavandula</i> spp.), μποράντζα (<i>Borago officinalis</i>) &lt; 15</li> </ul>	
Μη υδατοδιαλυτά συστατικά (%)	<0.1	Μέλι πίεςεως < 0.5	<0.1
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS.cm <sup>-1</sup> )	<0.8	Κουμαριά ( <i>Arbutus unedo</i> ), Ερείκη ( <i>Erica</i> ), Ευκάλυπτος, Φιλύρα ( <i>Tilia</i> spp), Καλούνα ή κοινή ( <i>Calluna vulgaris</i> ), Manuka ή Jelly bush ( <i>leptospermum</i> ), φυτό τσαγιού ( <i>Melaleuca</i> spp.)	>0.8
Ελεύθερα οξέα (meq.kg <sup>-1</sup> )	<50	Μέλι ζαχαροπλαστικής < 80	<50
Δείκτης διάστασης *	>8	Μέλι με χαμηλή περιεκτικότητα σε φυσικά ένζυμα (π.χ. μέλι εσπεριδοειδών) και του οποίου η περιεκτικότητα σε HMF δεν υπερβαίνει τα 15 mg/kg	>5
HMF (mg.kg <sup>-1</sup> )	<40		<40

Στην Ελλάδα, με το [ΦΕΚ 239/23-02-2005](#) προστέθηκε το άρθρο 67Α στον Κώδικα Τροφίμων « Ταυτοποίηση αμιγών ελληνικών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου», διαφοροποιώντας τα ποιοτικά κριτήρια αναφορικά με την περιεχόμενη υγρασία και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Πίνακας 5).

**Πίνακας 5: Ποιοτικά κριτήρια μελιού/ Άρθρο 67Α, ΦΕΚ 239/23-02-2005**

Ποιοτικό κριτήριο	Είδος μελιού				
	Πεύκο	Έλατο	Καστανιά	Θυμαρί	Πορτοκαλιά
Υγρασία (%)		≤18.5			
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS.cm-1)	≥0.9	≥1.0	≥1.1	≤0.6	≤0.45

## Κεφάλαιο 3: Οινόμελο

### 3.1 Ιστορική Αναδρομή

Το οινόμελο είναι ένα γλυκό, αρωματικό ποτό με βάση τον οίνο που το συναντάμε σήμερα σε διάφορες παραλλαγές με συστατικά όπως το μέλι, τα βότανα και τα μπαχαρικά. Είναι κατά μία ερμηνεία το κρασί που παράγεται από μέλι και είναι ίσως το πρώτο κρασί της ανθρώπινης ιστορίας. Η αυθεντική συνταγή του έχει τις ρίζες της στην ελληνική αρχαιότητα και τον Ιπποκράτη, πατέρα της ιατρικής, ο οποίος αναφέρεται στο οινόμελο ως γιατρικό το οποίο έπρεπε να καταναλώνουν όλοι, ενώ για τους Ρωμαίους ήταν περίφημο ελιξίριο, καθώς πίστευαν στις πλούσιες, ευεργετικές του ιδιότητες.

Η πρώτη παρτίδα οινόμελου πιθανόν να προέκυψε όταν έβρεξε σε ένα ανοιχτό δοχείο με μέλι και η άγρια μαγιά προκάλεσε τη ζύμωση. Οι πρώτες καταγεγραμμένες ενδείξεις της έναρξης παρασκευής αυτού του ποτού χρονολογούνται γύρω στο 7000 πΧ.. Κεραμικά αγγεία που περιείχαν μείγματα οινόμελου, ρυζιού και άλλων φρούτων με οργανικές ενώσεις ζύμωσης έχουν βρεθεί στη βόρεια Κίνα. Η ανακάλυψη αυτού του αλκοολούχου σκευάσματος έκανε την εμφάνιση της στην Ευρώπη μεταξύ 2800 με 1800 πΧ. (Pereira, 2017).

Κατά την διάρκεια του «Χρυσού αιώνα» στην αρχαία Ελλάδα το ποτό αυτό εντάχθηκε στην ζωή των Ελλήνων και αποτέλεσε σημαντικό σημείο του αρχαίου πολιτισμού. Μάλιστα υπήρξε το αγαπημένο ποτό του μεγάλου φιλόσοφου Αριστοτέλη.

Η μακρά παράδοση της κατανάλωσης του οινόμελου οδήγησε στην επινοήση του όρου "μήνα του μέλιτος", επειδή, εκτός του ότι πίνεται σε μεγάλες ποσότητες στους γάμους, οι νεόνυμφοι είχαν συνήθως την πρακτική να πίνουν οινόμελο για ένα μήνα μετά τον μετά την τελετή, με την πεποίθηση ότι θα γεννιόταν παιδί 9 μήνες αργότερα.

Εν έτη 2023 το οινόμελο αποτελεί μια ιδιαίτερη προτίμηση για τους καταναλωτές, εκ των οποίων μερικοί το προτιμούν λόγω της υψηλής θρεπτικής αξίας της πρώτης ύλης. Το μέλι φημίζεται για την υψηλή αντιοξειδωτική του αξία και τα πολλαπλά του οφέλη στην ανθρώπινη υγεία. Επίσης το ποτό αυτό προτιμάται και λόγω της υποψίας ύπαρξης προβιοτικών. Η πρόσληψη τους συνδέεται με την πρόληψη πολλών ασθενειών, παρόλαυτα όμως δεν υπάρχει κάποια έρευνα που να αποδεικνύει την ύπαρξη επαρκής ποσότητας τους ή ακόμη και απορρόφησης των θρεπτικών στοιχείων του μελιού μέσω του αλκοολούχου αυτού ποτού.

## 3.2 Χημική σύνθεση οινόμελου

Τα τελευταία χρόνια, ένας αριθμός μελετών έχουν δημοσιευθεί με επίκεντρο σημαντικές παραμέτρους στην παραγωγή οινόμελου (ρυθμός ζύμωσης, επίδραση της θερμοκρασίας, ποσότητα θρεπτικών ουσιών, στέλεχος ζύμης, κ.λπ.) Αντίθετα, λιγότερες πληροφορίες είναι διαθέσιμες σχετικά με τη χημική σύνθεση του οινόμελου.

Σίγουρα η ποιότητα και η χημική σύνθεση του, καθορίζονται από παράγοντες όπως η βοτανική προέλευση του μελιού, οι συνθήκες ζύμωσης, τα στελέχη ζυμών που προστίθενται, οι τεχνολογικές επεξεργασίες και τα διάφορα πρόσθετα (Kruzik, 2022). Η τελική περιεκτικότητα του οινόμελου σε αιθανόλη είναι συνήθως από 8% έως 18% (v/v). Το οινόμελο είναι γνωστό για τη μεταβλητή σύνθεσή του. Τα πιο σημαντικά συστατικά του περιλαμβάνουν τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα, τα ανόργανα άλατα, τις πολυφαινόλες, τα φλαβονοειδή και τις τανίνες. Συγκεκριμένα η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι οι κυρίαρχοι μονοσακχαρίτες στο μέλι και ως εκ τούτου υπάρχουν επίσης σε μεγάλες ποσότητες στο οινόμελο. Η περιεκτικότητα σε υπολειμματικά σάκχαρα συμβάλλει σημαντικά στη συνολική σύνθεση του οινόμελου, η οποία επηρεάζει την ποιότητα και τη γεύση του τελικού προϊόντος.

Η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι οι κυρίαρχοι μονοσακχαρίτες στο μέλι και ως εκ τούτου υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες και στο οινόμελο. Τα οργανικά οξέα είναι μια άλλη σημαντική ομάδα συστατικών που επηρεάζουν σημαντικά τις οργανοληπτικές ιδιότητες των αλκοολούχων ποτών. Το οξικό οξύ και το μυρμηκικό οξύ έχουν επιβεβαιωθεί ως τα κυριότερα στο οινόμελο ενώ άλλα σημαντικά οξέα περιλαμβάνουν το ηλεκτρικό οξύ, το οποίο φαίνεται να είναι απαραίτητο για τον έλεγχο της διαδικασίας ζύμωσης. Η παρουσία του μελιού επηρεάζει σημαντικά την περιεκτικότητα των φαινολικών ενώσεων στο οινόμελο. Δημοσιευμένες μελέτες αναφέρουν ότι η προσθήκη άλλων πρώτων υλών (χυμός φρούτων, εκχυλίσματα βοτάνων κ.λπ.) συμβάλλει σε υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις.

## 3.3 Είδη οινόμελων

Το οινόμελο είναι ένα αλκοολούχο ποτό που παρασκευάζεται από τη ζύμωση ενός μείγματος μελιού και νερού. Ανάλογα με την αναλογία στην οποία αραιώνεται το μέλι, σε 1:0,5, 1:1, 1:2 ή 1:3 (μέλι : νερό), λαμβάνονται διαφορετικοί τύποι οινόμελου.

Επιπλέον χρησιμοποιώντας μια ορολογία παρόμοια με εκείνη που χρησιμοποιείται στο κρασί, οι τύποι του οινόμελου ταξινομούνται ως ξηροί, ημίγλυκοι ή γλυκοί, ανάλογα με την τελική συγκέντρωση σακχάρων. Για να ενισχυθεί ο χαρακτήρας και η πολυπλοκότητά του, μια

ποικιλία φρούτων, λαχανικών, βοτάνων ή μπαχαρικών (τζίντζερ, κάρδαμο, γαρύφαλλο, θυμάρι, δεντρολίβανο, φύλλα δάφνης, φασκόμηλο, μαϊντανό, μάραθο, κανέλα, μοσχοκάρυδο, φλούδες λεμονιού ή πορτοκαλιού, μεταξύ άλλων) μπορούν να προστεθούν κατά τη διάρκεια ή μετά τη ζύμωση.

Σύμφωνα με την American Mead Makers Association ([Pereira, 2017](#)) υπάρχουν διάφοροι τύποι οινόμελου ανάλογα με τις τοπικές παραδόσεις και τις συγκεκριμένες συνταγές.

**Παραδοσιακό οινόμελο:** Αυτού του τύπου τα οινόμελα αποτελούνται από μέλι, μαγιά και νερό. Ανάλογα με τις διαδικασίες ζύμωσης που εφαρμόζονται, οι γεύσεις κυμαίνονται από ξηρές έως ημίγλυκες



**Cyser:** Ένα μείγμα από μέλι και χυμό μήλου που ζυμώνεται μαζί, παρόμοιο με τον μηλίτη, με τη διαφορά ότι τα περισσότερα σάκχαρα προέρχονται από το μέλι.



**Metheglin:** Το Metheglin είναι παραδοσιακό οινόμελο με προσθήκη βοτάνων ή/και μπαχαρικών. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα metheglins είναι το τζίντζερ, το τσάι, η φλούδα πορτοκαλιού, το μοσχοκάρυδο, ο κόλιανδρος, η κανέλα, το γαρύφαλλο ή η βανίλια.



**Hydromel:** "νερό-μέλι", υδρόμελο στα ελληνικά. Είναι επίσης η γαλλική ονομασία για το μέλι. Χρησιμοποιείται ως ονομασία για ένα ελαφρύ ή χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκοόλ οινόμελο (συνήθως λιγότερο από 10%).





**Melomel:** Το Melomel παρασκευάζεται από μέλι και οποιοδήποτε φρούτο. Ανάλογα με τη βάση του φρούτου που χρησιμοποιείται, ορισμένα Melomel μπορεί να είναι γνωστά και με πιο συγκεκριμένα ονόματα.



**Bochet:** Ένα οινόμελο στο οποίο το μέλι καραμελοποιείται ή καίγεται ξεχωριστά πριν από την προσθήκη του νερού. Αποδίδει γεύσεις καραμέλας, σοκολάτας και ζαχαρωτού (marshmallow).



**Sack mead:** Αναφέρεται σε οινόμελο που παρασκευάζεται με περισσότερο μέλι από αυτό που συνήθως χρησιμοποιείται. Το τελικό προϊόν περιέχει υψηλότερη από το μέσο όρο συγκέντρωση αιθανόλης (γενικά τα οινόμελα με ή πάνω από 14% αλκοόλ κατά όγκο (ABV) θεωρούνται αυτής της κατηγορίας) και συχνά διατηρούν υψηλό ειδικό βάρος και αυξημένα επίπεδα γλυκύτητας.



**Pyment:** Το pyment είναι μια μορφή Melomel (fruit mead) όπου τα φρούτα είναι σταφύλια. Η ποικιλία του σταφυλιού καθορίζει τον τύπο του pyment- όπως και με το κρασί, υπάρχουν το κόκκινο, το λευκό και το ροζέ pyment. Το pyment είναι κάπως περίεργο- είναι κάτι μεταξύ οινόμελου και του παραδοσιακού κρασιού, με τη διαφορά ότι η πηγή σακχάρων είναι το μέλι. Τα

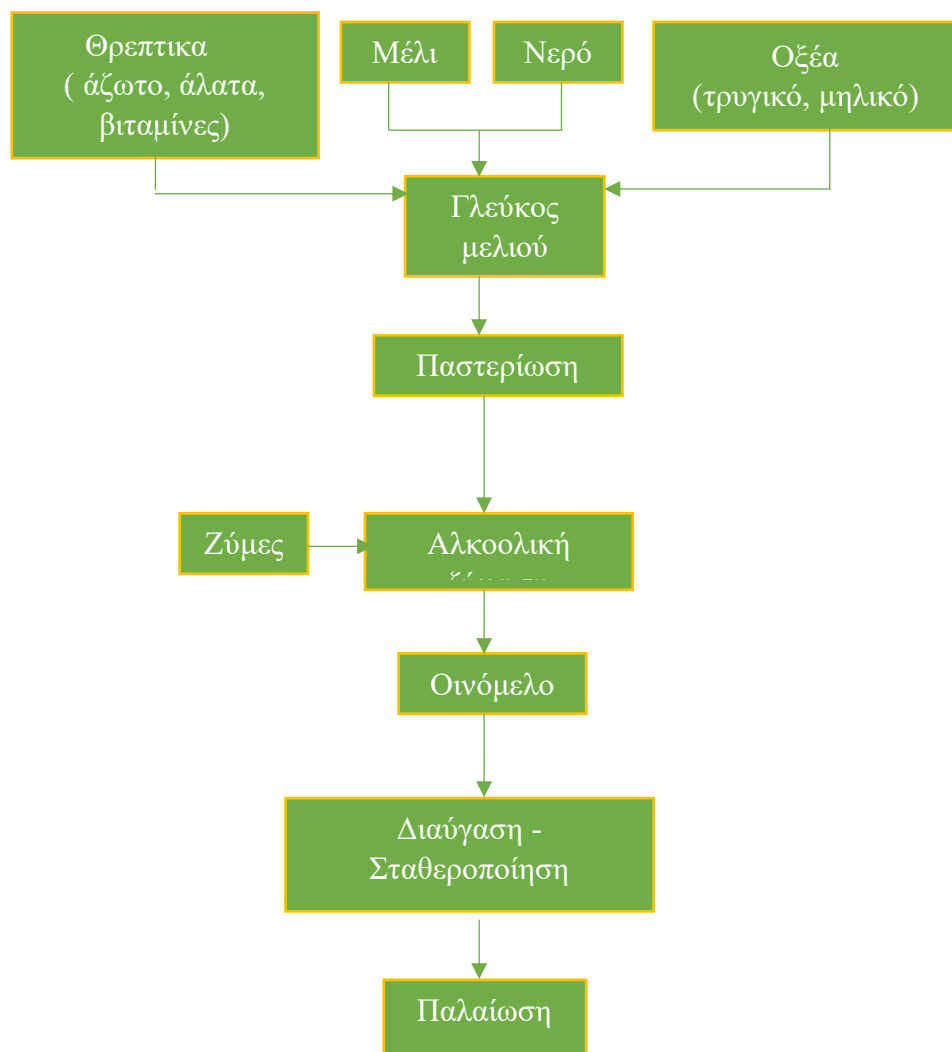




καλύτερα ρυμента παρασκευάζονται με τη χρήση ζυμών κρασιού, από τις οποίες υπάρχει μεγάλη ποικιλία στο εμπόριο από προμηθευτές ζυθοποιίας και οινοποιίας.

### 3.4 Παρασκευή οινόμελου

Η παρασκευή του οινόμελου περιλαμβάνει διάφορα στάδια όπως αυτά παρουσιάζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 5 (Pereira, 2017).



Εικόνα 5: Διάγραμμα παρασκευής οινόμελου (Pereira, 2017).

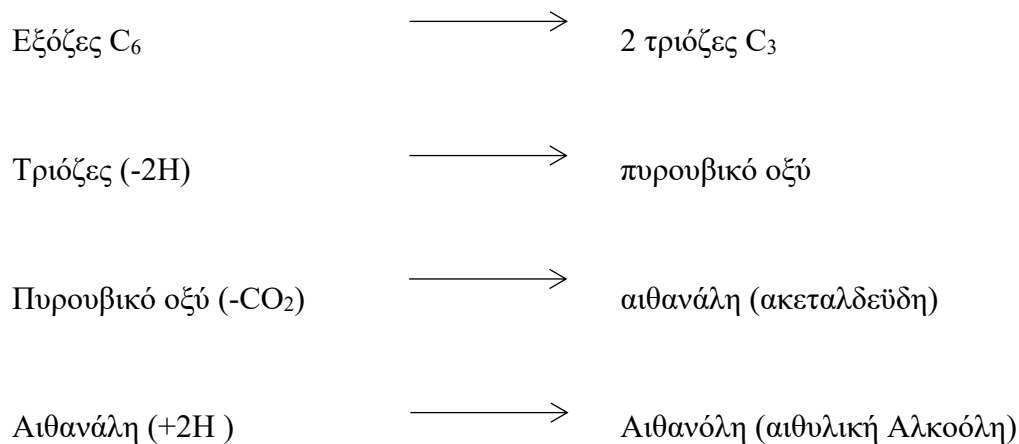
Αρχικά, το μέλι αραιώνεται με νερό σε αναλογία που εξαρτάται από τον επιθυμητό τύπο του οινόμελου που θέλουμε να παρασκευάσουμε. Συνήθως, στις περισσότερες διεργασίες, το μέλι πρέπει να ξεκινά μεταξύ 20 και 23° Brix. Μπαχαρικά ή βότανα μπορούν να προστεθούν, είτε ως εκχύλισμα είτε απευθείας, πριν ή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Μετά την αραιώση,

ένα μείγμα θρεπτικών συστατικών, αζώτου, ανόργανων συστατικών και παραγόντων ανάπτυξης μπορεί να προστεθεί, εάν είναι απαραίτητο, για την τόνωση της ανάπτυξης της ζύμης και της ζύμωσης. Επίσης, μπορεί να προστεθούν οξέα με στόχο την επίτευξη καλύτερης ισορροπίας μεταξύ γλυκύτητας και οξύτητας. Γενικά, τα οξέα που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση του γλεύκους μελιού είναι το κιτρικό οξύ, το μηλικό οξύ ή το τρυγικό οξύ. Σημειώνεται ότι μείγμα τρυγικού και μηλικού οξέος μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για τη ρύθμιση της οξύτητας, αλλά και για την αύξηση της ρυθμιστικής ικανότητας του γλεύκους μελιού.

Το γλεύκος στη συνέχεια απολυμαίνεται, με την παστερίωση να είναι μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους. Για τον έλεγχο ή την αδρανοποίηση άγριων μικροοργανισμών χρησιμοποιούνται άλλες τεχνικές όπως η προσθήκη μεταδιθειώδους καλίου και διοξειδίου του θείου ή ο βρασμός του γλεύκους. Αμέσως μετά το γλεύκος μελιού εμβολιάζεται με επιλεγμένα στελέχη **Saccharomyces cerevisiae** από καλλιέργειες ή από ενεργές ξηρές ζύμες που διατίθενται στην αγορά. Η ζύμωση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 22 έως 25°C και παρακολουθείται καθημερινά για να μειωθεί ο κίνδυνος πρόωρης διακοπής της ζύμωσης. Η διάρκεια της ζύμωσης εξαρτάται από τον τύπο του μελιού, τα θρεπτικά συστατικά που προστίθενται στο γλεύκος μελιού, το μέγεθος του εμβολίου και τις συνθήκες ζύμωσης. Μετά την ολοκλήρωση της αλκοολικής ζύμωσης, το οινόμελο πρέπει να διαυγαστεί με φυγοκέντρηση ή με τη χρήση βελτιωτικών ουσιών, όπως ο μπεντονίτης, το isinglass, το ασπράδι αυγού, η ζελατίνη και η καζεΐνη, και να διηθηθεί πριν από την εμφιάλωση. Τέλος η παλαίωση είναι σημαντική στην παραγωγή του οινόμελου, ιδίως για την ανάπτυξη ευνοϊκών αρωματικών ενώσεων. Η διάρκεια της παλαίωσης μπορεί να κυμαίνεται από μήνες έως χρόνια, ανάλογα με τον τύπο του οινόμελου. Σε γενικές γραμμές, τα ελαφρύτερα σε περιεκτικότητα αλκοόλ οινόμελα θα είναι έτοιμα νωρίτερα σε αντίθεση με τα πιο σκούρα και υψηλής περιεκτικότητας σε αλκοόλ οινόμελα που θα χρειαστούν περισσότερο χρόνο για να αναπτυχθούν πλήρως.

Ο *Saccharomyces cerevisiae* μεταβολίζει τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη μέσω της καταλυτικής οδού Embden – Meyerhof γνωστή ως γλυκόλυση. Η πρώτη χημική πράξη της αλκοολικής ζύμωσης είναι η γλυκόλυση, γνωστή και ως οδός Embden- Meyerhof. Περιλαμβάνει το σύνολο των αντιδράσεων που επιτρέπουν στα ζώντα κύτταρα να μετατρέψουν τις εξόζες (γλυκόζη, φρουκτόζη) σε πυροσταφυλικό (πυρουβικό) οξύ. Η αποκαρβοξυλίωση του πυρουβικού οξέος οδηγεί στο σχηματισμό της ακεταλδεΐδης, η οποία στη συνέχεια ανάγεται σε αιθυλική

αλκοόλη. Παραστατικότερα, η αλκοολική ζύμωση περιλαμβάνει τα εξής στάδια (Κοντογιάννη, 2022):



Η παραγωγή οινόμελου αποτελεί πρόκληση λόγω του υψηλού ειδικού βάρους του μούστου και της χαμηλής ρυθμιστικής του ικανότητας, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα η διάρκεια της ζύμωσης να επιμηκύνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η παραγωγή οργανικών οξέων, όπως το οξικό και το ηλεκτρικό οξύ κατά τη διάρκεια της ζύμωσης έχουν ισχυρό αντίκτυπο στην κινητική της ζύμωσης. Το άθροισμα των οργανικών οξέων και του διαλυμένου CO<sub>2</sub> στο ζυμωμένο μούστο οδηγεί συχνά σε ταχεία μείωση του pH σε τιμές κάτω του 3,0, επιβραδύνοντας έτσι τη διαδικασία ζύμωσης ή μπορεί ακόμη και να τη σταματήσει εντελώς όταν το pH πέφτει κάτω από 2,5 (Czabaj, 2017). Η ποσότητα του οξέος που παράγεται και συσσωρεύεται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το στέλεχος της ζύμης που χρησιμοποιείται για τη ζύμωση. Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθιστούν τη διαδικασία παρασκευής του οινόμελου πολύ δύσκολη και χρονοβόρα. Συνήθως, ο χρόνος ζύμωσης κυμαίνεται μεταξύ 4-8 εβδομάδων και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του μελιού, το στέλεχος της μαγιάς και την προετοιμασία του μούστου.

### 3.4.1 Έλεγχος της αλκοολικής ζύμωσης του μελιού

Ο *Saccharomyces cerevisiae* μεταβολίζει τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη μέσω της **Embden - Meyerhof** με το σχηματισμό 2 mol πυρουβικού οξέος ανά mol εξόζης. Το πυρουβικό αποκαρβοξυλιώνεται από την πυρουβική αποκαρβοξυλάση σε ακεταλδεΐδη, η οποία ανάγεται σε αιθανόλη με ταυτόχρονη οξείδωση του συνενζύμου NADH που σχηματίζεται κατά την οξείδωση της 3-φωσφορικής γλυκεριναλδεΐδης σε 1,3-διφωσφογλυκερικό οξύ. Η πραγματική απόδοση αιθανόλης εξαρτάται από το στέλεχος, καθώς και από τις συνθήκες ζύμωσης, μεταξύ των οποίων είναι οι θερμοκρασία και η σύνθεση του γλεύκους. Εκτός από την αιθανόλη, ο S.

*cerevisiae* παράγει και μικρές ποσότητες γλυκερόλης, ανώτερων αλκοολών, διακετυλίου, ακετοΐνης, 2,3-βουτανодиόλης, ηλεκτρικού οξέος και ίχνη οξικού οξέος, γαλακτικού οξέος και ακεταλδεΐδης, τα οποία έχουν ισχυρή αντίκτυπο στην τελική γεύση και τη σύνθεση του αρώματος (Pereira, 2017) .

#### **3.4.1.1 Ζύμες που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή του οινόμελου**

Οι ζύμες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του οινόμελου είναι καλλιέργειες εκκίνησης, οι οποίες μεταβολίζουν τα σάκχαρα, όπως τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό αιθανόλης και διοξειδίου του άνθρακα. Η επιλογή του στελέχους της ζύμης παίζει βασικό ρόλο, καθώς επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μετατροπής των σακχάρων σε αλκοόλη (Iglesias, 2014). Στις πρώτες μελέτες σχετικά με την επιλογή ζυμομυκήτων για την παραγωγή οινόμελου υποτέθηκε ότι, λόγω της χαμηλής ομοιότητας μεταξύ του γλεύκους μελιού και κρασιού, όσον αφορά τα σάκχαρα και τη συγκέντρωση αζώτου, ο *Saccharomyces cerevisiae* πιθανόν να μην ήταν κατάλληλος για την παραγωγή οινόμελου. Ωστόσο, μελέτες που διεξήχθησαν με τη χρήση πολλών στελεχών *S. cerevisiae*, μεταξύ των οποίων τα C11-3, BRL-7 και UCD522 από συλλογές καλλιέργειών, καθώς και εμπορικά στελέχη, όπως το Premier cru®, ENSIS-LE5®, Fermol Reims Champagne® και ICV® D47, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτές οι ζύμες, παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κρασιού, μύρας και σαμπάνιας, είναι κατάλληλες για την παραγωγή οινόμελου.

Συγκριτικές μελέτες παρακολούθησης της ζυμοτικής επίδοσης επιλεγμένων στελεχών που απομονώθηκαν από μέλι και εμπορικές καλλιέργειες ζυμομυκήτων έδειξαν ότι οι ζύμες που απομονώνονται από μέλι δεν έχουν να επιδείξουν πλεονεκτήματα έναντι των εύκολα προσβάσιμων εμπορικών στελεχών, παρά την διαπιστωμένη ανθεκτικότητα σε αιθανόλη, το θειικό οξείδιο και τις υψηλές συγκεντρώσεις σακχάρων. Ως εκ τούτου, λόγω των πλεονεκτημάτων της σταθερότητας των ζυμών και της ευκολότερης πρόσβασης για τους παρασκευαστές οινόμελου, ο εμβολιασμός του γλεύκους μελιού με εμπορικές ζύμες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή λευκών οίνων συνιστάται.

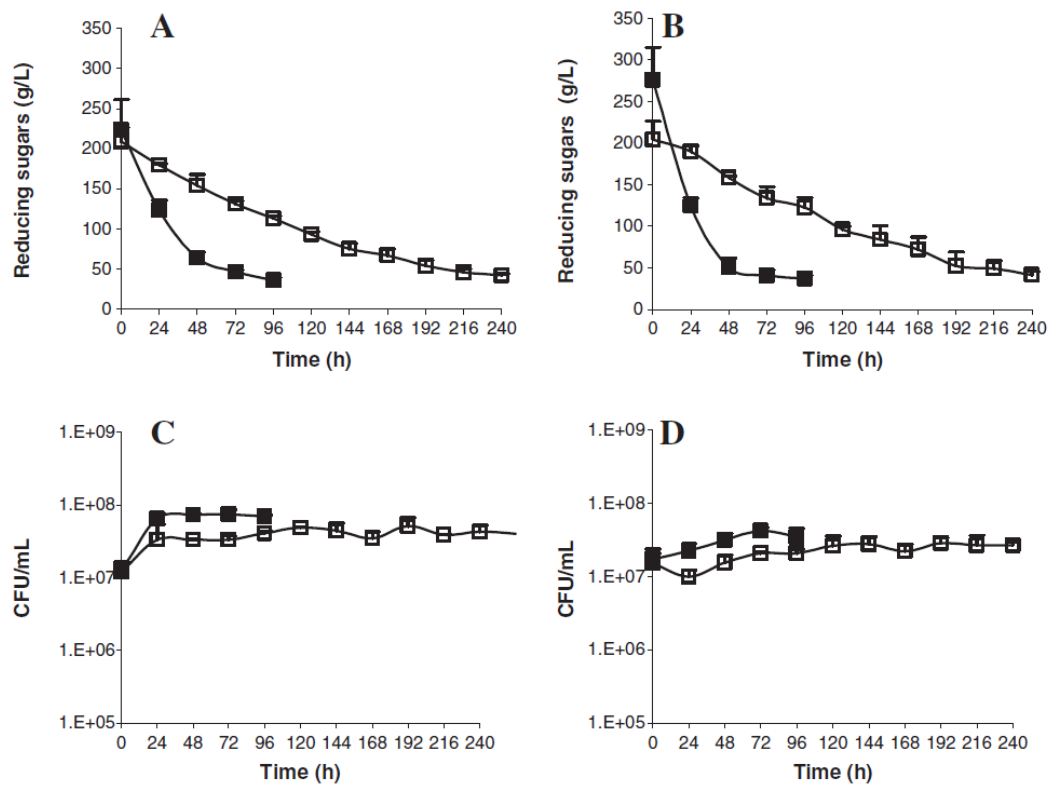
#### **3.4.1.2 Προσθήκη θρεπτικών**

Πολλά από τα προβλήματα της ζύμωσης του γλεύκους μελιού θεωρούνται ότι οφείλονται σε έλλειψη αζώτου, ανόργανων συστατικών και άλλων παραγόντων θρέψης και ανάπτυξης (Pereira, 2017). Οι βιταμίνες, των οποίων η συγκέντρωση δεν είναι συνήθως περιοριστική, απαιτούνται από τα κύτταρα της ζύμης για πολλές ενζυμικές αντιδράσεις. Επίσης τα ανόργανα

άλατα απαιτούνται ως συμπράγοντες σε αρκετές μεταβολικές δραστηριότητες που επηρεάζουν τον ρυθμό μετατροπής των σακχάρων.

Παρ' όλα αυτά, η έλλειψη αζώτου έχει αναφερθεί ως η κύρια αιτία της υποτονικής ή ακόμα και της διακοπής της ζύμωσης του χυμού σταφυλιών καθώς το άζωτο επηρεάζει την ανάπτυξη της ζύμης, τον ρυθμό αλλά και τη διάρκεια της ζύμωσης. Επιπλέον η συγκέντρωση του αζώτου ρυθμίζει το σχηματισμό των παραπροϊόντων, όπως είναι το H<sub>2</sub>S, τα λιπαρά οξέα, οι ανώτερες αλκοόλες και οι εστέρες τα οποία επηρεάζουν τις χημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του αλκοολούχου ποτού. Κατά την αλκοολική ζύμωση *S. cerevisiae* απαιτεί κανονικά να υπάρχει συγκέντρωση τουλάχιστον 267 mg/L, εκφρασμένα σε άζωτο, για την πλήρη ζύμωση ενός γλεύκους που περιέχει 200 g/L εξόζες (γλυκόζη συν φρουκτόζη), σε βιομηχανικά εύλογο χρόνο. Παρά το γεγονός αυτό, υπάρχουν διαφορές στις απαιτήσεις σε άζωτο ανάλογα με το στέλεχος της βιομηχανικής ζύμης ή την ποιότητα της πηγής αζώτου ή της συγκέντρωσης σακχάρων στο γλεύκος.

Στην εικόνα 6 φαίνεται η επίδραση της προσθήκης φωσφορικού διαμμωνίου στο προφίλ της ζύμωσης και ανάπτυξης δύο στελεχών ζυμών *Saccharomyces cerevisiae*, του QA23 και του ICV D47.



**Εικόνα 6:** Προφίλ ζύμωσης και ανάπτυξης ζυμών *Saccharomyces cerevisiae* με προσθήκη φωσφορικού διαμμωνίου (DAP) (■) και χωρίς προσθήκη DAP (□)

(A) Προφίλ ζύμωσης του στελέχους QA23, (B) Προφίλ ζύμωσης του στελέχους ICV D47, (C) Προφίλ ανάπτυξης του στελέχους QA23 και (D) Προφίλ ανάπτυξης του στελέχους ICV D47. (Πηγή: [Pereira, 2015](#)).

Όπως φαίνεται από την εικόνα 6, η προσθήκη αφομοιώσιμου αζώτου στο γλεύκος είχε ως αποτέλεσμα αυξημένο ρυθμό ζύμωσης και, κατά συνέπεια, σημαντική μείωση του χρόνου που απαιτείται για τη ζύμωση. Συγκεκριμένα η προσθήκη φωσφορικού διαμμωνίου (DAP) είχε παρόμοια αποτελέσματα στο προφίλ ζύμωσης και των δύο στελεχών. Αυτό όμως που είναι αξιοσημείωτο είναι ότι η διάρκεια της ζύμωσης μειώθηκε από 240 σε 96 ώρες, με παρόμοιες ποσοότητες αναγωγικών σακχάρων να παραμένουν στην τελική ζύμωση.

Ωστόσο σε κάθε περίπτωση πρέπει να ληφθεί υπόψη η νομοθεσία για τον περιορισμό του αζώτου λόγω του πιθανού σχηματισμού καρβαμικού αιθυλεστέρα, ουσία ύποπτη ως καρκινογόνος αλλά και επειδή η περίσσεια αζώτου μπορεί να προκαλέσει μικροβιακή αστάθεια στους οίνους και σε άλλα αλκοολούχα ποτά. Η μέση τιμή των 140 mg/L αμινοαζώτου έχει προταθεί ως επαρκής ( [Pereira, 2015](#)).

### **3.5 Αρωματικό προφίλ του οινόμελου**

Οι πτητικές αρωματικές ενώσεις παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα των αλκοολούχων ποτών, καθώς αποτελούν τα κύρια συστατικά που ευθύνονται για την αντίληψη του αρώματος και το γευστικό αποτύπωμα. Όσον αφορά το κρασί, το άρωμά του οφείλεται στο ποικιλιακό άρωμα που προκύπτει απευθείας από τα σταφύλια με μικρές τροποποιήσεις – αλλά και στις αρωματικές ενώσεις, που παράγονται από τις ζύμες κατά την αλκοολική ζύμωση - και το ‘μπουκέτο ωρίμανσης’ που προκύπτει από χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αποθήκευση και την παλαίωση ([Pereira, 2019](#)). Πράγματι, η αλκοολική ζύμωση αυξάνει τον αριθμό και τη συγκέντρωση των πτητικών ουσιών ενισχύοντας το άρωμα και καθορίζοντας την ποιότητα του ποτού γεγονός που επιτρέπει τη διάκριση μεταξύ τους.

#### **3.5.1 Πτητικές ενώσεις προερχόμενες από το μέλι**

Η ποιότητα του μελιού, η οποία είναι κρίσιμη για την αξιολόγηση του καταναλωτή, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη βοτανική και γεωγραφική προέλευση του. Το άρωμα του μελιού είναι πολυσύνθετο και περιλαμβάνει πολλές πτητικές ενώσεις οι οποίες όμως δεν έχουν όλες σημαντική επίδραση στο άρωμα. Σε γενικές γραμμές, η επίδραση μιας δεδομένης ένωσης εξαρτάται από το βαθμό στον οποίο η συγκέντρωση υπερβαίνει τη συγκέντρωση εντοπισμού

από την ανθρώπινη όσφρηση ( κατώφλι όσφρησης ). Παρόλα αυτά είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ενδέχεται να υπάρχουν ορισμένες συνεργιστικές ή/και ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφόρων συστατικών και, επομένως, ακόμη και ενώσεις που υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να συμβάλλουν στο άρωμα του μελιού.

Για να προσδιοριστεί η επίδραση των πτητικών ενώσεων στο συνολικό άρωμα του μελιού, θα πρέπει να εκτιμηθούν οι τιμές όσφρητικής δραστηριότητας (OAV) διαιρώντας τη συγκέντρωση κάθε ένωσης με το κατώφλι αντίληψής της (Pereira, 2017). Μόνο οι ενώσεις με OAV μεγαλύτερες από 1 (ή πλησίον) μπορεί να συμβάλουν στο άρωμα του μελιού. Οι ίδιες πτητικές ενώσεις που εντοπίζονται σε διάφορα δείγματα μελιού μπορούν να χαρακτηριστούν από ένα ευρύ φάσμα περιγραφικών χαρακτηρισμών αρώματος, για παράδειγμα, από πικρό, ταγγισμένο ή ψαρώδες έως γλυκό και λουλουδάτο (Πίνακας 6).

**Πίνακας 6: Περιγραφικοί δείκτες πτητικών ουσιών που ανιχνεύονται στο μέλι (Pereira, 2017)**

Πτητική ουσία	Περιγραφικός δείκτης
Βενζαλδεΰδη	Πικραμύγδαλο, μάρτζιπαν
γ-Βουτυρολακτόνη	Ξυλώδες, καυτερό, καραμέλα
Καρβακρόλη	Πικάντικο, ζεστό
Κυμένιο (p-Cymene)	Εσπεριδοειδή, πεύκο
β-Δαμασκηνονη (b- damascenone)	Φρουτώδες, γλυκό
Δεκανάλη	Ισχυρή, γλυκιά, οσμή φλοιού πορτοκαλιού, γεύση εσπεριδοειδών, σαπούνι
Διμεθυλο δισουλφίδιο	Λάχανο, σάπιο
Διμέθυλο σουφίδιο	Λάχανο, βενζίνη, μαγειρεμένα λαχανικά
Οξικός αιθυλεστέρας	Αιθέριο, αιχμηρό, θυμίζει ανανά.
Βουτυρικό αιθύλιο	Γλυκό, φρουτώδες, ανανάς

<b>Φουρφουράλη</b>	Ψωμί, αμύγδαλο, γλυκό, ξυλώδες, αρωματικό, φρουτώδες, κέρασι
<b>Επτανικό οξύ</b>	Ξινισμένο, ξινό, γλυκό, λιπαρό
<b>Ισοφερόνη και κετοϊσοφερόνη</b>	Πικάντικο
<b>Lilac aldehyde</b>	Λουλουδένιο, φρεσκάδα
<b>Λιναλοόλη</b>	Γλυκό, λουλουδάτο, λεβάντα, αναζωογονητικό, εσπεριδοειδή, πορτοκάλι, γεράνι
<b>2-μεθυλοβουτανάλη</b>	Γλυκό, μουχλιασμένο, αλδεϋδικό
<b>3-μεθυλοβουτανάλη</b>	Γλυκό, μουχλιασμένο, αλδεϋδικό
<b>Εννεαναλδεϋδη (nonanal)</b>	Εσπεριδοειδή, λιπαρά, λουλουδάτο, πράσινο
<b>Νονανόλη</b>	Πράσινο, γλυκό, ελαιώδες
<b>Οκταλακτόνες</b>	Ξυλώδες, φρυγανισμένο, καραμέλα
<b>Οκτανάλη</b>	Λίπος, σαπουνι, λεμόνι, πράσινο
<b>Pantolactone</b>	Ξυλώδες, φρυγανισμένο, καραμέλα
<b>Φαινυλακεταλδεϋδη</b>	Γλυκό, σαν μέλι
<b>Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας</b>	Λουλουδάτο, γλυκό, σαμπάνια
<b>Sinensal</b>	Γλυκό, πορτοκάλι
<b>Σπαθουλενόλη</b>	Τυρί, άχυρο

### 3.5.2 Πηκτικές ενώσεις εκλυόμενες από τη ζύμωση των ζυμών

Κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, οι ζύμες παράγουν μια σειρά από ενώσεις με μεγάλη αισθητηριακή σημασία για την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Οι ενώσεις αυτές, που προκύπτουν από τη μεταβολική δραστηριότητα των ζυμών, αντιπροσωπεύουν ποσοτικά την



πλειονότητα των πτητικών ενώσεων στους οίνους, διαδραματίζοντας έτσι σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του αρώματος τους. Από το 2005 έχουν διεξαχθεί ορισμένες έρευνες σχετικά με τον σχηματισμό πτητικών ενώσεων κατά τη ζύμωση του οινόμελου (Pereira, 2017). Η παραγωγή πτητικών ενώσεων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως το στέλεχος της ζύμης, την κατάσταση των κυττάρων (ελεύθερα ή ακινητοποιημένα), το μέγεθος του εμβολίου, καθώς και από τις συνθήκες ζύμωσης. Επιπλέον, ο τύπος του μελιού και η σύνθεση του γλεύκους μελιού μπορούν επίσης να διαφοροποιήσουν τον σχηματισμό πτητικών ενώσεων.

Οι πτητικές ενώσεις που παράγονται από τις ζύμες κατά τη ζύμωση είναι οι αλκοόλες, τα οργανικά οξέα, οι εστέρες, οι πτητικές λιπαρά οξέα, οι καρβονυλικές ενώσεις και οι πτητικές φαινόλες, μεταξύ άλλων.

Επειδή τα ποτά μπορεί να περιέχουν ένα πολύ σύνθετο σύνολο πτητικών ενώσεων, για την εκτίμηση τη συμβολή μιας μεμονωμένης ένωσης στο συνολικό άρωμα είναι σημαντικό να προσδιοριστεί η τιμή δραστηριότητας οσμής (OAV). Οι πτητικές ενώσεις με τη μεγαλύτερη επιρροή στο αρωματικό προφίλ του οινόμελου είναι οι αλκοόλες (3-μεθυλο-1-βουτανόλη και 2-φαινυλαιθανόλη), οι εστέρες (κυρίως οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοαμυλεστέρας, βουτυρικός αιθυλεστέρας, εξανοϊκός αιθυλεστέρας και οκτανοϊκός αιθυλεστέρας), λιπαρά οξέα μεσαίας αλυσίδας (εξανοϊκό, οκτανοϊκό και δεκανοϊκό οξύ) και ακεταλδεϋδη. Παρόλο που είναι διαθέσιμες λίγες μελέτες σχετικά με τα OAVs στο οινόμελο, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι εξαρτώνται από το μέγεθος του εμβολίου, την ακινητοποίηση των κυττάρων της ζύμης και την προσθήκη αζώτου στη ζύμωση, καθώς και από το στέλεχος της ζύμης και το μέλι που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του οινόμελου.

### **3.5.2.1 Αλκοόλες**

Οι αλκοόλες είναι δευτερογενείς μεταβολίτες των ζυμών και, από ποσοτική άποψη, είναι η σημαντικότερη ομάδα πτητικών ενώσεων που παράγονται από τις ζύμες κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων. Η επικρατέστερη αλκοόλη σε ορισμένα οινόμελα έχει παρατηρηθεί ότι είναι η 3-μεθυλ-1-βουτανόλη, σε συγκέντρωση που κυμαίνεται από 90 έως 350 mg/L, πάνω από το όριο των 30 mg/L (κατώφλι οσμής). Άλλες δευτερογενείς επικρατούσες αλκοόλες που υπάρχουν στο οινόμελο είναι η 2-μεθυλ-1-βουτανόλη, η 2-μεθυλ-1-προπανόλη, η 1-προπανόλη και η 2-φαινυλαιθανόλη (με ευχάριστο άρωμα που μοιάζει με τριαντάφυλλο). Γενικά, οι συγκεντρώσεις των αλκοολών στο οινόμελο είναι κάτω από 300 mg/L. Υπερβολικές συγκεντρώσεις, πάνω από 400 mg/L, μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο άρωμα και τη γεύση, με αποτέλεσμα μια έντονη, πικάντικη οσμή και γεύση.

Έχει επαληθευθεί (Pereira, 2017) μια αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ των υψηλότερων αλκοολών και των επιπέδων αζώτου στο οινόμελο όπως και αύξηση των αλκοολών με την προσθήκη γύρης στο γλεύκος μελιού. Επιπλέον, η ακινητοποίηση κυττάρων ζύμης *S. cerevisiae* φαίνεται να ενισχύει την παραγωγή 1-προπανόλης.

### 3.5.2.2 Εστέρες

Οι εστέρες προέρχονται από αντίδραση μεταξύ οργανικών ή πτητικών λιπαρών οξέων και αιθανόλης (αιθυλεστέρες) ή μεταξύ οξικού οξέος και ανώτερων αλκοολών (οξικοί εστέρες), είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνοι για τη φρουτώδη γεύση του κρασιού και των ποτών που έχουν υποστεί ζύμωση και ως εκ τούτου παίζουν σημαντικό ρόλο στην οργανοληπτική σύνθεση των προϊόντων. Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ποσοτικά ο σημαντικότερος εστέρας που απαντάται στο οινόμελο που παράγεται στην Πορτογαλία, στη Σλοβακία και τη Νότια Αφρική, στην Ισπανία, στη Σλοβενία και στη νοτιοδυτική Αιθιοπία. Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι μια ένωση εστέρα με οσμή που μοιάζει με διαλύτη και έχει κατώφλι οσμής 12,3 mg/L. Άλλοι εστέρες που απαντώνται στο οινόμελο σε μικρές ποσότητες είναι ο οξικός ισοαμυλεστέρας, ο οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας, ο βουτυρικός αιθυλεστέρας, ο εξανοϊκός αιθυλεστέρας και ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας. Αυτοί οι εστέρες έχουν αρώματα αχλαδιού (ο οξικός ισοαμυλεστέρας), μελιτώδη, φρουτώδη, λουλουδάτα αρώματα (οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας) και φρουτώδη, γλυκά αρώματα (βουτυρικός αιθυλεστέρας, εξανοϊκός αιθυλεστέρας και οκτανοϊκός αιθυλεστέρας). Ωστόσο, παρατηρείται μεγάλη μεταβλητότητα στη συγκέντρωση αυτών των ενώσεων μεταξύ των οινόμελων, πιθανώς επειδή διαφορετικά εμπορικά στελέχη ζύμης μπορούν να παράγουν μεταβλητές ποσότητες. Η παραγωγή εστέρων από τις ζύμες αυξάνεται με τη συγκέντρωση αζώτου, με την προσθήκη θρεπτικών συστατικών στο γλεύκος μελιού, όπως η γύρη, και σε μέλι που ζυμώνεται με κύτταρα ζύμης ακινητοποιημένα σε μονό στρώμα αλγινικού ή διπλό στρώμα αλγινικού χιτοζάνης (Pereira, 2017).

### 3.5.2.3 Πτητικά λιπαρά οξέα

Τα πτητικά λιπαρά οξέα περιλαμβάνουν ένα μείγμα λιπαρών οξέων ευθείας αλυσίδας, που προκύπτουν από β-οξείδωση των λιπαρών οξέων, που συνήθως αναφέρονται ως βραχείας (C2eC4), μέσης (C6eC10) και μακράς αλυσίδας (C12eC18), και μια ομάδα λιπαρών οξέων διακλαδισμένης αλυσίδας, από την μεταβολισμό των αμινοξέων. Το οξικό οξύ είναι ποσοτικά και αισθητηριακά το πιο σημαντικό πτητικό λιπαρό οξύ που παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση, αντιπροσωπεύοντας περισσότερο από το 90% της συνολικής πτητικής οξύτητας. Το

οξικό οξύ σε αυξημένες συγκεντρώσεις προσδίδει έναν χαρακτήρα που μοιάζει με ξύδι και γίνεται ενοχλητικό σε συγκεντρώσεις 0,7 έως 1,1 g/L, ενώ η βέλτιστη συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 0,2 και 0,7 g/L.

Η πτητική οξύτητα αυξάνεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης κυρίως ως αποτέλεσμα της σύνθεσης οξικού οξέος και έχουν αναφερθεί τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0,4 και 4 g/L σε οινόμελο. Καθώς το μήκος της λιπαρής αλυσίδας αυξάνεται, η πτητικότητα μειώνεται και η οσμή αλλάζει από ξινή σε ξινισμένη και τυρώδη, χαρακτηριστική των ενώσεων εξανοϊκό, οκτανοϊκό και δεκανοϊκά οξέα. Σε γενικές γραμμές, το οκτανοϊκό οξύ είναι το κύριο λιπαρό οξύ στο οινόμελο, ακολουθούμενο από εξανοϊκό και δεκανοϊκό οξύ. Το οκτανοϊκό οξύ έχει κατώφλι οσμής 0,5 mg/L και η ποσότητά του στο οινόμελο μπορεί να κυμαίνεται από 0,1 έως 6 mg/L. Έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων μέσης αλυσίδας είναι υψηλότερη σε οινόμελα που είχαν συμπληρωθεί με άζωτο κατά τη ζύμωση σε σύγκριση με τις ζυμώσεις που δεν είχαν συμπληρωθεί.

#### **3.5.2.4 Καρβονυλικές ενώσεις**

Οι ζύμες παράγουν διάφορες καρβονυλικές ενώσεις από το μεταβολισμό των σακχάρων, με την ακεταλδεΐδη να είναι ποσοτικά η πιο σημαντική, αποτελώντας περισσότερο από το 90% των συνολικών αλδεϋδών στους οίνους και σε άλλα αλκοολούχα ποτά που έχουν υποστεί ζύμωση. Συμβάλλει σε χαρακτήρες "μελανού μήλου" και "καρυδιού", όταν υπάρχει σε συγκεντρώσεις αισθητηριακά ανιχνεύσιμες, αλλά μπορεί επίσης να αποτελεί ένδειξη οξείδωσης του οίνου. Η ένωση αυτή έχει βρέθηκε σε οινόμελα που παράγονται από *S. cerevisiae* σε συγκεντρώσεις μεταξύ 5 και 30 mg/L, πάντοτε πάνω από το όριο αντίληψης των 0,5 mg/L.

#### **3.5.2.5 Πτητικές φαινόλες**

Οι πτητικές φαινόλες έχουν σχετικά χαμηλό όριο ανίχνευσης και, επομένως, ανιχνεύονται σχετικά εύκολα λόγω της χαρακτηριστικής τους φαρμακευτικής οσμής. Οι πιο σημαντικές πτητικές φαινόλες είναι οι αιθυλοφαινόλες, η 4-αιθυλογουαϊακόλη και η 4-αιθυλοφαινόλη, και οι βινυλοφαινόλες, η 4-βινυλογουαϊακόλη και η 4-βινυλοφαινόλη. Υψηλότερες συγκεντρώσεις 4-βινυλοφαινόλης από την 4-βινυλογουαϊακόλη έχουν διαπιστωθεί σε οινόμελο που παράγεται με πολυανθικό σκούρο πορτογαλικό μέλι, αλλά σε συγκεντρώσεις κάτω από τα όρια ανίχνευσής τους. Επίσης σε μέλι από φαγόπυρο και σόγια ανιχνεύθηκε 4-μεθυλοφαινόλη, αλλά και πάλι σε συγκεντρώσεις κάτω από το κατώφλι οσμής.

## Κεφάλαιο 4: Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

### 4.1 Γενικά για την υπέρυθη φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολία με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα). Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να προκαλέσει ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας ή/και μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων:

- Η μετάβαση από ένα ενεργειακό επίπεδο προς ένα υψηλότερο με μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το άτομο ή το μόριο ονομάζεται απορρόφηση.
- Η μετάβαση από ένα ενεργειακά υψηλότερο επίπεδο σε ένα χαμηλότερο ονομάζεται εκπομπή, όταν η διεργασία συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας στο πεδίο της ακτινοβολίας.
- Η ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της με την ύλη ονομάζεται σκέδαση, και μπορεί να συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας (π.χ., αλλαγή στο μήκος κύματος).

Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της δομής των ατόμων και των μορίων.

Η υπέρυθη φασματοσκοπία αποτελεί μια γρήγορη και άμεση τεχνική για την ανάλυση στερεών, υγρών ή αέριων υλικών και βιολογικών συστημάτων και χρησιμοποιείται στα εργαστήρια ενόργανης ανάλυσης περισσότερο από εβδομήντα χρόνια. Η απαιτούμενη προς ανάλυση ποσότητα του υλικού είναι αρκετά μικρή (μερικά  $\mu\text{g}$ ) και η ακρίβεια της μεθόδου σε ειδικές περιπτώσεις μπορεί να προσεγγίσει το επίπεδο του νανογραμμαρίου.

Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος διακρίνεται σε τρεις περιοχές (Theophanides, 2012):

- Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 0,8  $\mu\text{m}$  έως 2,5  $\mu\text{m}$  (ή κυματαριθμούς 14.000-4.000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Το μέσο υπέρυθρο (MIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2,5  $\mu\text{m}$  έως 25  $\mu\text{m}$  (ή κυματαριθμούς 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Το άπω υπέρυθρο (FIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 25  $\mu\text{m}$  έως 300  $\mu\text{m}$  (ή κυματαριθμούς 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Στην πρώτη περιοχή (NIR) επιτρέπεται η μελέτη των υπερτονικών (overtones) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) γίνεται η μελέτη των θεμελιωδών δονήσεων και των μεταβολών στη δόνηση λόγω απορρόφησης μικρών μορίων ενώ στην άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχονται πληροφορίες για τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος.

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο φάσμα υπέρυθρου είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου.

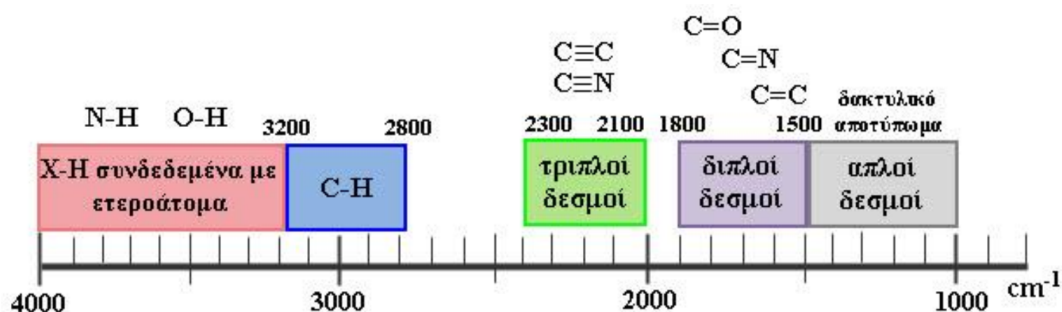
Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο φάσμα υπέρυθρου είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Για να είναι μια δονητική μετάπτωση ενεργή στην εκπομπή ή απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω δύο κανόνες επιλογής (Κούη, 2015):

1. Μόνο δονήσεις για τις οποίες ισχύει  $dm/dx \neq 0$  είναι ενεργές στο IR φάσμα, όπου ο λόγος  $dm/dx$  εκφράζει τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου ως προς τη μεταβολή της απόστασης του διπόλου.
2. Για ένα μόριο που προσεγγίζει το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή (simple harmonic oscillator) επιτρεπτές είναι μόνο οι μεταπτώσεις εκείνες που συμβαίνουν μεταξύ γειτονικών δονητικών ενεργειακών καταστάσεων και για τις οποίες ισχύει  $\Delta n = \pm 1$ , όπου  $n$  είναι ακέραιος θετικός αριθμός ( $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) και καλείται δονητικός κβαντικός αριθμός (vibrational quantum number).

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και στην απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης καθώς από αυτό μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, καθώς και για τη διάταξή τους στον χώρο.

Η ερμηνεία των φασμάτων υπέρυθρου δεν είναι εύκολη υπόθεση αλλά μπορεί να απλοποιηθεί εφόσον ληφθούν υπόψη συγκεκριμένες ταινίες τις οποίες αναμένεται να απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που απαρτίζουν το μόριο της ένωσης. Έτσι το μέσο υπέρυθρο φάσμα

(MIR) υποδιαιρείται, για λόγους ευκολίας, σε επιμέρους περιοχές ανάλογα με τις χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζονται οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται στο IR φάσμα οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων και οι δονήσεις σκελετού οργανικών ενώσεων.



**Εικόνα 7:** Διαχωρισμός του IR φάσματος σε επιμέρους περιοχές, όπου εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων (Κούη, 2015)

Στη χαμηλότερη περιοχή του μέσου υπέρυθρου φάσματος μεταξύ 1.500-400 cm<sup>-1</sup> εμφανίζονται οι απορροφήσεις των **δονήσεων σκελετού** (*skeletal vibrations*) οργανικών ενώσεων και οι οποίες επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από όλη τη δομή του μορίου. Αυτή η περιοχή του φάσματος είναι μοναδική για κάθε ένωση και χαρακτηρίζει το μόριο σαν σύνολο, και γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο ονομάζεται **περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος** (*fingerprint region*).

Οι **δονήσεις των χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων** (*characteristic or functional group vibrations*) ενός μορίου συνήθως εμφανίζονται στην ίδια περιοχή του φάσματος με μικρές μετατοπίσεις μεταξύ 4.000-1.400 cm<sup>-1</sup>. Οι θεμελιώδεις απορροφήσεις που απαντώνται στη φασματική περιοχή μεταξύ 4.000-3.200 cm<sup>-1</sup> οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των ομάδων O - H, N - H, ενώ οι ταινίες απορρόφησης C - H των αλειφατικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή που κυμαίνεται μεταξύ 3.000-2.800 cm<sup>-1</sup>.

Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των χημικών ομάδων στην υπέρυθρη περιοχή δίνονται στους Πίνακες 7-10 (Επιστήμη & Τεχνική των Υλικών, Εργαστηριακός Οδηγός, 2019).

**Πίνακας 7: Χαρακτηριστικές δονήσεις και απορροφήσεις των αλκανίων**

Ομάδα	Απορρόφηση cm <sup>-1</sup>	Χαρακτηρισμός
-CH <sub>3</sub>	2962±10	Δόνηση τάσης C-H ασύμμετρη και συμμετρική
αλκάνια	2872±10	ν <sub>as</sub> , ν <sub>s</sub>
	1450±20	Δόνηση κάμψης γωνίας H-C-H
-CH <sub>2</sub> -	2926±5	Δόνηση τάσης ασύμμετρη και συμμετρική C-H
	2853±5	δ <sub>s</sub> , δ <sub>as</sub> (Δόνηση τάσης συμμετρική)
	1380-1375	Δόνηση κάμψης γωνίας H-C-H
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1397	C-H: Δόνηση κάμψης
	1370	C-H: Δόνηση κάμψης
	1250	Δόνηση τάσης του σκελετού των ανθράκων
	1208±6	
CH, αρωματικό	3150-3050	Δόνηση τάσης

**Πίνακας 8: Χαρακτηριστικές δονήσεις και απορροφήσεις των αλκενίων**

Ομάδα	Απορρόφηση cm <sup>-1</sup>	Χαρακτηρισμός
C=C non conj αλκένια	1670-1615	Συχνότητα δόνησης τάσης δεσμού C=C μεμονωμένου
C=C conj αρωματικά	1600-1590	Συχνότητα τάσης του δεσμού όταν υπάρχει συντονισμός

C=CH <sub>2</sub> βινυλ	3080± 10 2995± 10	νC-H: Συχνότητα δόνησης ασύμμετρη και συμμετρική	τάσης
-CH=CH-, trans	3040 - 3010 965± 5	νC-H: Συχνότητα δόνησης δC-H: Δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου	τάσης
C=C=C Αλένιο	2200-1950	νC=C: Δόνηση τάσης	

**Πίνακας 9: Χαρακτηριστικές δονήσεις και απορροφήσεις του τριπλού δεσμού C≡C διαφόρων μορίων**

Ομάδα	Απορρόφηση cm <sup>-1</sup>	Χαρακτηρισμός	
-C≡C- αλκύνια	2250-2150	νC≡C: Δόνηση τάσης. Για τα συμμετρικά μόρια διακρίνεται μόνο στο Raman	
H-C≡C-R	3310-3200 2100-2180	νC-H: Δόνησης νC≡C: Δόνησης τάσης	τάσης
R-C≡C-R	2260-2190	νC≡C: Δόνησης τάσης	
R-C≡C-C≡C-R	2040 και 2200	νC≡C: Δόνησης τάσης	

**Πίνακας 10: Χαρακτηριστικές δονήσεις των C≡N ή N≡C και άλλων ομάδων**

Ομάδα	Απορρόφηση cm <sup>-1</sup>	Χαρακτηρισμός
R-C≡N (νιτρίλια)	2260- 2240	νC≡N: Δόνηση τάσης (έντονη)
R-N <sub>2</sub> <sup>+</sup> άλας του διαζωνίου	2280-2240	νN≡N: Δόνηση τάσης



<b>R-N≡C</b> ισονιτρίλια	2200-2100	$\nu_{N\equiv C}$ : Δόνηση τάσης
<b>CH<sub>3</sub>-N<sub>3</sub></b> Αζίδια	πλησίον 2143 1295	$\nu_{N_3}$ : Ασύμμετρη δόνηση τάσης $\nu_{N_3}$ : Συμμετρική δόνηση τάσης
<b>CH<sub>3</sub>-NCO</b> Ισοκυανίδια	2232-2230 1412-1377	$N\equiv C-O-$ : Ασύμμετρη δόνηση τάσης $N\equiv C-O-$ : Συμμετρική δόνηση τάσης
<b>R-S-C≡N</b> Θειοκυανίδια	πλησίον 2140	$C\equiv N$ : Δόνηση τάσης
<b>R-N=C=S</b> Ισοθειοκυανίδια	2140-1990	$\nu(N\equiv C-S-)$ : Δόνηση τάσης
<b>-N=C=N-</b> καρβοδιμίνη	2140-2130	$\nu(N=C=N)$ : Δόνησης τάσης
<b>C=C=O</b> κετόνη	πλησίον 2150 πλησίον 1120	Δόνηση τάσης Δόνηση κάμψης
<b>C=C=N</b> κετυνιμίνη	πλησίον 2000	Δόνηση τάσης
<b>-CH<sub>2</sub>-O-H,</b> ελεύθερες αλκοόλες ή φαινόλες σε διαλύτη CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub>	πλησίον 3640 πλησίον 1050  1350-1260	$\nu_{O-H}$ : Δόνηση τάσης, (στενή και ασθενής) $\nu_{C-O}$ : Δόνηση τάσης (ισχυρή & ευρεία)
<b>CH-OH</b>	πλησίον 3630	$\delta_{O-H}$ : Δόνηση δόνησης κάμψης $\nu_{O-H}$ (στενή και ασθενής) $\delta_{O-H}$ : Δόνηση τάσης (στενή και ασθενής)
<b>Δευτεροταγής</b> αλκοόλη	πλησίον 1100 1350-1260	$\nu_{C-O}$ : Δόνηση τάσης (ισχυρή και ευρεία) $\delta_{O-H}$ : Δόνηση κάμψης

-C-OH Τριτοταγής αλκοόλη	πλησίον 3610 πλησίον 1230 1410-1310	νO-H: Δόνηση τάσης στενή και ασθενής νC-O: Δόνηση τάσης (ισχυρή και ευρεία) δO-H: Δόνηση κάμψης
-O-H . . . B B=αιθέρες, κετόνες, αμίνες και άλλοι διαλύτες B=εστέρες, αμίδια	3600-3500  3500-3200	ν-O-H: Δόνηση τάσεως δεσμού υδρογόνου. Intramolecular H-bond O . . . B = 3,3 Å ν-O-H: Συχνότητα δόνησης τάσης γέφυρας υδρογόνου. Intermolecular H-bond, π.χ. πολυμερικά συστήματα
NH2 Αμιδική ομάδα	3550-3420 3450-3320 1640-1560 900-650	νN-H: Ασύμμετρη δόνηση τάσης νN-H: Συμμετρική δόνηση τάσης δNH2: Δόνηση κάμψης in plane δNH2: Δόνηση κάμψης out of plane
C=O Καρβοξύλιο	1770-1750	νC=O: Δόνηση τάσης, ισχυρή
C=O Ακετόνη Εστέρες	1720-1710 1735	νC=O: Δόνηση τάσης νC=O: Δόνηση τάσης, ισχυρή
O	1275-1185	νC-O-C: Ασύμμετρη δόνηση τάσης
R-C-O-R' R, R' αλειφατικές	1160-1050	νC-O-C: Συμμετρική δόνηση τάσης
-C-NO2 Νιτρίδιο αλειφατικό	1615-1540  1390-1320	NO2: Ασύμμετρη δόνηση τάσης (πολύ ισχυρή) NO2: Συμμετρική δόνηση (πολύ ισχυρή)
-C-X-(άνθρακας- αλογόνο) X:F(C-F)	1250-1960	νC-F: Δόνηση τάσης

X:Cl(C-Cl)	830-500	$\nu$ C-Cl: Δόνηση τάσης
X:Br(C-Br)	667-290	$\nu$ C-Br: Δόνηση τάσης
X:I(C-I)	500-200	$\nu$ C-I: Δόνηση τάσης
Πυρίτιο SiH	2230-2150 890-690	$\nu$ Si-H: Δόνηση τάσης Si-H: Δόνηση κάμψης
SiOH	3390-3200 870-820	$\nu$ O-H: Δόνηση τάσης $\delta$ O-H: Δόνηση κάμψης
Si-O-	1110-1000	$\nu$ Si-O: Δόνηση τάσης (πολύ ισχυρή)
Si-C	890-690	$\nu$ Si-C: Δόνηση τάσης
-S-H	2600-2550	$\nu$ S-H: Δόνηση τάσης
θείο		
-S-H -C-S	2600-2550 700-590	$\nu$ S-H: Δόνηση τάσης $\nu$ C-S: Δόνηση τάσης
C=S	1200-1050	$\nu$ C=S: δόνηση τάσης, ισχυρή
S=O, σουλφόνες	1080-1000	$\nu$ S=O: Δόνηση τάσης ισχυρή
S-O -SO <sub>2</sub>	900-700 1340-1300	$\nu$ S-O: Δόνηση τάσης ισχυρή SO <sub>2</sub> : Δόνηση τάσης ισχυρή
φωσφόρος		
P-H	2425-2325 1250-950	$\nu$ P-H: Δόνηση τάσης $\nu$ P-H: Δόνηση κάμψης
P=O	1315-1180	$\nu$ P=O: Δόνηση τάσης
P=S	800-650	$\nu$ P=S: Δόνηση τάσης

P-OH	πλησίον 2600 πλησίον 1050	δεσμός υδρογόνου, Δόνησης τάσης -O-H...O δO-H: Δόνηση κάμψης
Οργανομεταλλικά (C5H5)2M M= Fe, Ru	3075 1750-1615 1430 1000	νC-H: Δόνηση τάσης Δονήσεις του δακτυλίου νC-C: Δόνηση τάσης νC-H: Δόνηση κάμψης
Καρβονυλικά σύμπλοκα Ni(CO)4, Fe(CO)5, Cr(CO)6	2050-1750 2050-1875 1875-1750 400-600	νCO: Δόνηση τάσης νCO:M-C≡O δονήσεις (terminal) M C=O (γέφυρα) M νM-C: Δόνηση τάσης
Μεταλλο-αλογόνα M-X, X=Cl (MX2) M: Cd, Cu, Zn, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Rh, Rd, Pt, CuX:F CuX:F X: Cl X:Br X:I	460-645 280-365 198-265 200-240 265-287	νM-X: Συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης νM-X: Συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης νM-X: Συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης νM-X: Συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης νM-X: Συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης, απλός δεσμός
Μέταλλο - άζωτο	415-600	νM-N: Δόνηση τάσης (διπλός δεσμός)
Μέταλλο-οξυγόνο	1100-200	νM-O ή M=O: Δόνηση τάσης, Οι υψηλοί κυματαριθμοί αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης M=O (διπλός δεσμός) και οι χαμηλοί κάτω από 650 cm <sup>-1</sup> στις δονήσεις

		απλού δεσμού
Μέταλλο-θείο	350-505	νM-S: Δόνηση τάσης
275-375	νM-S-M: Δόνηση τάσης γέφυρας	
Μέταλλο-άνθρακας	355-555	νM-C: Δόνηση τάσης
M-M μέταλλο-μέταλλο	200	νM-M: Δόνηση τάσης

## 4.2 Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με συμβολόμετρο (Fourier Transform IR Spectrometers).

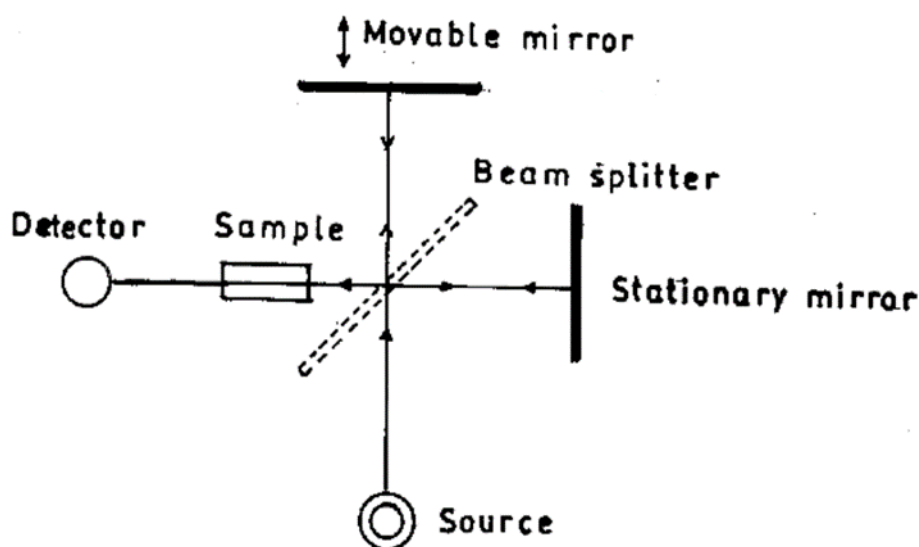
Η ανάπτυξη των φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier έφερε επανάσταση στην υπέρυθρη φασματοσκοπία και η χρήση τους επεκτάθηκε σημαντικά λόγω της μεγάλης ευαισθησίας και ταχύτητας που παρουσιάζουν. Βασικό πλεονέκτημα της FTIR φασματοσκοπίας είναι ότι λόγω της χρήσης συμβολόμετρου αντί μονοχρωμάτορα, επιτρέπεται να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς.

### 4.2.1 Ιστορική αναδρομή

Η επιστήμη της συμβολομετρίας μετασχηματισμού Fourier ξεκίνησε στα τέλη του 1880, όταν ο Albert Michelson ανακάλυψε το συμβολόμετρο με το οποίο προχώρησε στο γνωστό πείραμα με τον Morley για τον προσδιορισμό της ταχύτητας του φωτός. Ο Michelson πίστευε στη θεωρία του αιθέρα, και συνέλαβε τη φιλόδοξη ιδέα να χρησιμοποιήσει τη συμβολομετρία για να μετρήσει την κίνηση της Γης διαμέσου του αιθέρα, συγκρίνοντας την ταχύτητα του φωτός ως προς τη Γη με εκείνη που το φως είχε σε σχέση με τον αιθέρα.

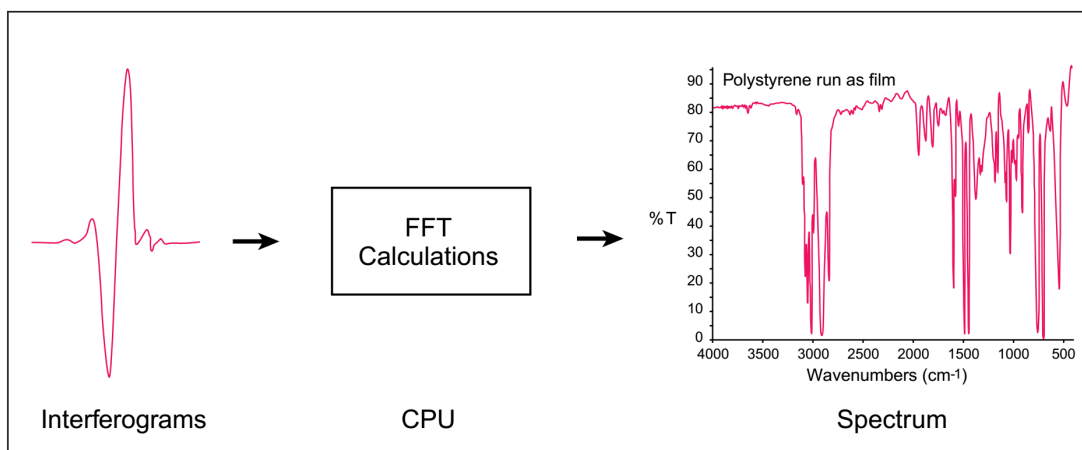
Οι έρευνες του σε οπτικά όργανα υψηλής ακριβείας και οι χρήσεις τους στη φασματοσκοπία και μετεωρολογία εκτιμήθηκαν δεόντως από την επιστημονική κοινότητα απονέμοντας στον Michelson το βραβείο Νόμπελ στη Φυσική το 1907. Το συμβολόμετρο Michelson ( εικόνα 8)

αποτελείται από δύο κάτοπτρα, εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (stationary mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα είτε σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα (movable mirror). Τα επίπεδα των δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, ενώ ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter). Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50% αντίστοιχα. Η επιλογή του υλικού για τον διαχωριστή δέσμης γίνεται με βάση την περιοχή του φάσματος που εξετάζεται. Οι διαχωριστές δέσμης που χρησιμοποιούνται στη NIR και FIR περιοχή αποτελούνται συνήθως από υποστρώματα βρομιούχου καλίου ή ιωδιούχου καισίου επικαλυμμένων με υλικά όπως γερμάνιο ή οξείδιο του σιδήρου, ενώ η χρήση λεπτών οργανικών φιλμ (όπως πολυαιθυλενίου) συναντάται στο άπω υπέρυθρο φάσμα.



**Εικόνα 8:** Σχηματικό διάγραμμα συμβολομέτρου Michelson (Jaggi, 2015)

Στην ανάπτυξη του FT – IR οδήγησε η ανάγκη να ξεπεραστούν οι περιορισμοί του κλασσικού φασματοφωτόμετρου IR. Κυριότερος περιορισμός ήταν το χρονοβόρο της διαδικασίας ανάλυσης οπότε η ανάγκη για μία μέθοδο που θα επέτρεπε την καταμέτρηση όλων των συχνοτήτων ταυτόχρονα κι όχι ξεχωριστά ήταν επιτακτική. Αυτό έγινε δυνατό με τη χρήση του συμβολομέτρου το οποίο παράγει ένα μοναδικό τύπο σήματος που περιέχει κωδικοποιημένες όλες τις συχνότητες υπερύθρου. Το σήμα καταγράφεται σε χρόνο της τάξης του ενός δευτερολέπτου μειώνοντας έτσι το χρόνο ανά δείγμα σε λίγα δευτερόλεπτα. Η αποκωδικοποίηση των συχνοτήτων επιτυγχάνεται με τη μαθηματική μέθοδο Fourier μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή παρέχοντας στον χρήστη/αναλυτή το επιθυμητό φάσμα προς χαρακτηρισμό (Εικόνα 9).



**Εικόνα 9:** Αποκωδικοποίηση των επιμέρους συχνοτήτων μέσω μετασχηματισμού Fourier (« Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2013», διαθέσιμο στον ιστότοπο: <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/brands/thermo-scientific.html>)

Η ανάπτυξη των φασματοφωτόμετρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier έφερε επανάσταση στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. Το συμβολόμετρο αποτελεί βασικό στοιχείο του φασματοφωτόμετρου FTIR, του οποίου η χρήση, όπως προαναφέρθηκε, παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της χρήσης ενός μονοχρωμάτορα στην καταγραφή του IR φάσματος.

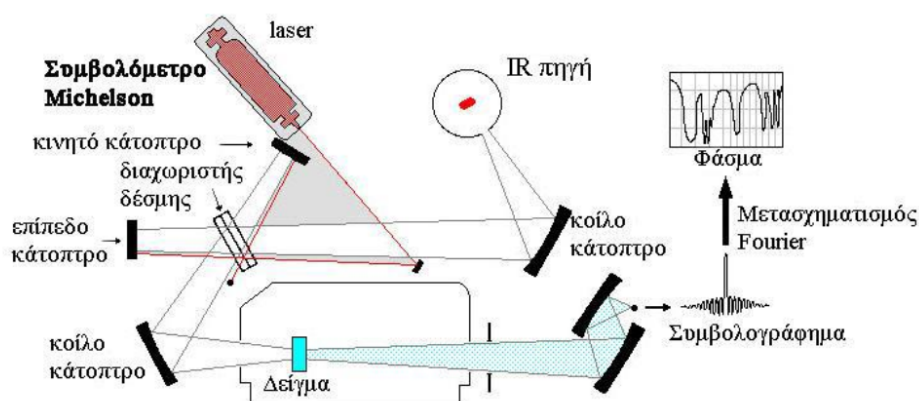
Παρά το γεγονός ότι τα πειράματα του Michelson έλαβαν χώρα το 1887, τα συμβολογράμματα που λαμβάνονταν ήταν πολύ πολύπλοκα και δεν μπορούσαν να αναλυθούν. Αυτό επιτεύχθηκε με την ανακάλυψη της τεχνολογίας του λέιζερ και των ηλεκτρονικών κομπιούτερ που οδήγησαν στην επίλυση του μαθηματικού τύπου Fourier και τη μετατροπή του πλήθους σημείων σε κύματα και ακολούθως σε φάσματα.

#### 4.2.2 Οργανολογία

Η σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer) παρουσιάζεται στην εικόνα 10, όπου διακρίνονται τα εξής τρία βασικά μέρη:

- i. η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας,
- ii. το συμβολόμετρο και
- iii. ο ανιχνευτής υπέρυθρου.

Η πηγή λέιζερ χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών.



**Εικόνα 10:** Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομέτρου FT-IR με συμβολόμετρο ( Κούη, 2015)

Οι πηγές που χρησιμοποιούν τα φασματοφωτόμετρα FTIR στο μέσο υπέρυθρο φάσμα είναι του ίδιου τύπου με αυτές των κλασσικών φασματοφωτόμετρων IR (λυχνίες Globar ή Nerst) που περιγράφηκαν παραπάνω. Στην περίπτωση που εξετάζεται η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR), τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης, ενώ για κοντινό υπέρυθρο (NIR) φάσμα χρησιμοποιούνται συνήθως λάμπες βολφραμίου-αλογόνου.

Οι δύο πιο διαδεδομένοι τύποι ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία FTIR είναι οι ανιχνευτές DTGS (deuterated triglycine sulfat) που αποτελούνται από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη και οι ανιχνευτές MCT που κατασκευάζονται από τελλουρίδιο καδμίου υδραργύρου (mercury cadmium telluride).

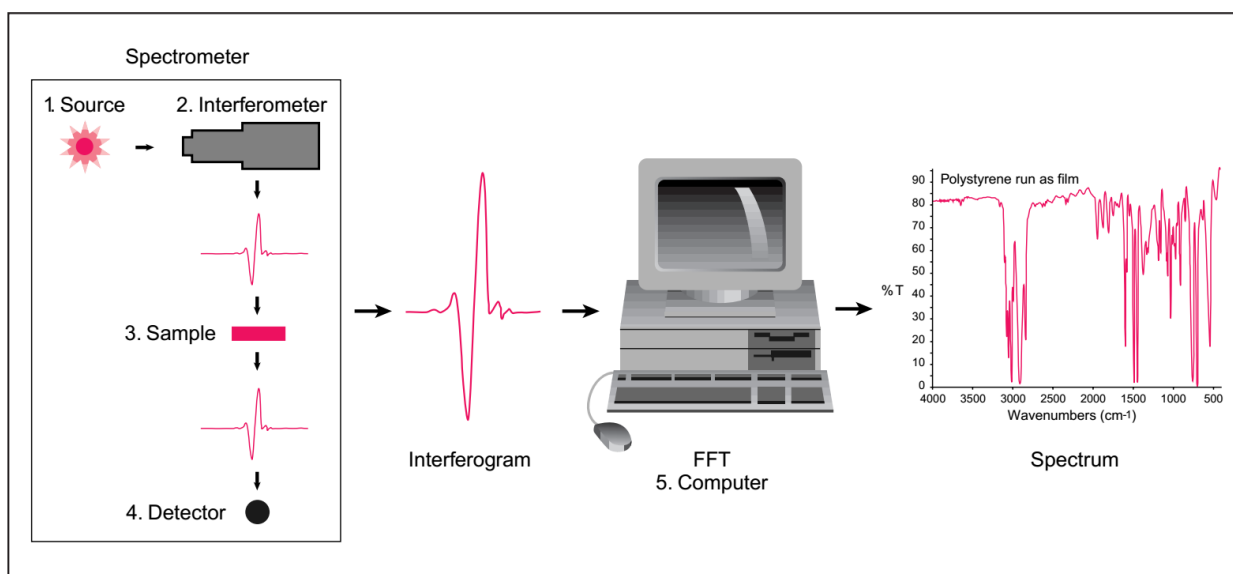
#### 4.2.3 Πειραματική διαδικασία

Η τυπική ροή εργασιών που λαμβάνει χώρα στα αντίστοιχα τμήματα της συσκευής του FT-IR φασματοφωτόμετρου απεικονίζεται στην εικόνα 11:

- i. **Η πηγή:** Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή. Η δέσμη διέρχεται μέσω ανοίγματος το οποίο ελέγχει την ποσότητα της ενέργειας που θα φτάσει στο δείγμα (κι εντέλει στον ανιχνευτή).
- ii. **Το συμβολόμετρο:** Η δέσμη εισέρχεται στο συμβολόμετρο όπου λαμβάνει χώρα η κωδικοποίηση του φάσματος δίνοντας στην έξοδο το συμβολόγραμμα.
- iii. **Το δείγμα:** Η δέσμη ακτινοβολίας εισέρχεται στο θάλαμο του δείγματος όπου μεταδίδεται μέσω της επιφάνειας ή ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος, ανάλογα με τον τύπο της ανάλυσης. Σε αυτό το σημείο έχουμε την απορρόφηση ενέργειας σε συγκεκριμένες συχνότητες, μοναδικές και χαρακτηριστικές για κάθε δείγμα.



- iv. **Ο ανιχνευτής:** Η δέσμη καταλήγει στον ανιχνευτή όπου γίνεται η τελική μέτρηση. Ο ανιχνευτής είναι ειδικά σχεδιασμένος έτσι ώστε να μετράει το ειδικό σήμα του συμβολογράμματος.
- v. **Ο Ηλεκτρονικός υπολογιστής:** Το σήμα ψηφιοποιείται και λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier. Το τελικό φάσμα υπερύθρου παραλαμβάνεται από τον αναλυτή για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων.



**Εικόνα 11:** Πειραματική διαδικασία ανάλυσης δείγματος με FT-IR (« Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2013», διαθέσιμο στον ιστότοπο: <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/brands/thermo-scientific.html>)

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας IR κυρίως ως προς την υψηλή ευαισθησία και ταχύτητα που παρουσιάζουν, καθώς και τον βελτιωμένο λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR) ανά μονάδα χρόνου ( Fellgett advantage). Αυτή η υπεροχή τους οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους που επιτρέπουν τη λήψη ενός πλήρους φάσματος κατά τη διάρκεια μίας μόνο κατοπτρικής σάρωσης, ενώ ο ανιχνευτής μπορεί να παρατηρεί όλες τις συχνότητες ταυτόχρονα. Η υψηλής ταχύτητας σάρωση που εμφανίζουν επιτρέπει την καταγραφή πολλαπλών φασμάτων σε πολύ μικρό χρόνο (1 min ή και λιγότερο), και ως εκ τούτου η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά αυξάνοντας τον λόγο σήματος προς θόρυβο μέσω πολλών επαναλαμβανόμενων σαρώσεων.

## **Κεφάλαιο 5: Πειραματικό μέρος**

### **5.1 Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν**

#### **5.1.1 Μέλι**

Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οι κάτωθι ποικιλίες μελιού :

- Βελανιδιά
- Ανθέων
- Βαμβάκι
- Έλατο
- Κάστανο
- Κούμαρο
- Λυγαριά
- Παλιούρι
- Πεύκο
- Πολύκομπο
- Πορτοκαλι
- Ρείκι
- Ρίγανη-Λεβάντα
- Θυμάρι
- Βανίλια Ελάτης

#### **5.1.2 Οινόμελο**

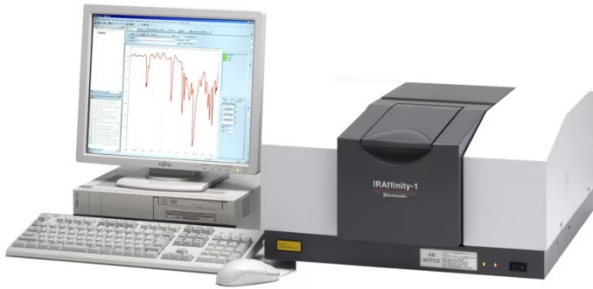
Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα κάτωθι είδη οινόμελου:

- Οινόμελο από μέλι καστανιάς
- Οινόμελο από μέλι πορτοκαλιάς
- Οινόμελο από μέλι κούμαρου
- Οινόμελο από μέλι πολύκομπου
- Οινόμελο από μέλι βαμβακιάς
- Οινόμελο από μέλι ρίγανη - λεβάντας
- Οινόμελο από μέλι λυγαριάς
- Οινόμελο από μέλι βανίλιας ελάτης
- Οινόμελο από μέλι πεύκου
- Οινόμελο από μέλι βελανιδιάς

- Οινόμελο από μέλι ανθέων παλιουριού

## 5.2 Εργαστηριακός Εξοπλισμός

Για τις μετρήσεις των δειγμάτων μελιών και οινόμελων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο **IRAffinity1s** της εταιρίας **SHIMADZU**, το οποίο βρίσκεται σε εργαστηριακή αίθουσα του Τμήματος Επιστημών Οίνου, Αμπέλου και Ποτών στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής και εφαρμόστηκε η τεχνική ATR γνωστή ως



Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance, ATR).

Σύμφωνα με τον κατασκευαστή (<https://www.ssi.shimadzu.com/products/ftir/ftir-spectroscopy/iraffinity-1s/index.html>), το ο συμβολόμετρο του IRAffinity-1S βελτιστοποιείται συνεχώς με έναν δυναμικό μηχανισμό ευθυγράμμισης και ένας ενσωματωμένος αυτόματος αφυγραντήρας συμβάλλει στην εύκολη συντήρηση. Το IRAffinity-1S προσφέρει τον υψηλό λόγο SN (30.000:1), μέγιστη ανάλυση  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  και συμπαγείς διαστάσεις.

Τα ληφθέντα φάσματα οπτικοποιήθηκαν με την χρήση του λογισμικού προγράμματος **IR LabSolutions**.

## 5.3 Διεξαγωγή μετρήσεων

Αρχικά ήταν απαραίτητο να ελεγχθούν ορισμένες ρυθμίσεις του συγκεκριμένου προγράμματος οι οποίες αφορούσαν:

- Λειτουργία μέτρησης: Απορρόφηση
- Αριθμός σαρώσεων: 45
- Διαχωριστική ικανότητα:  $4 \text{ cm}^{-1}$
- Κλίμακα κυματαριθμών:  $400 \text{ έως } 4000 \text{ cm}^{-1}$

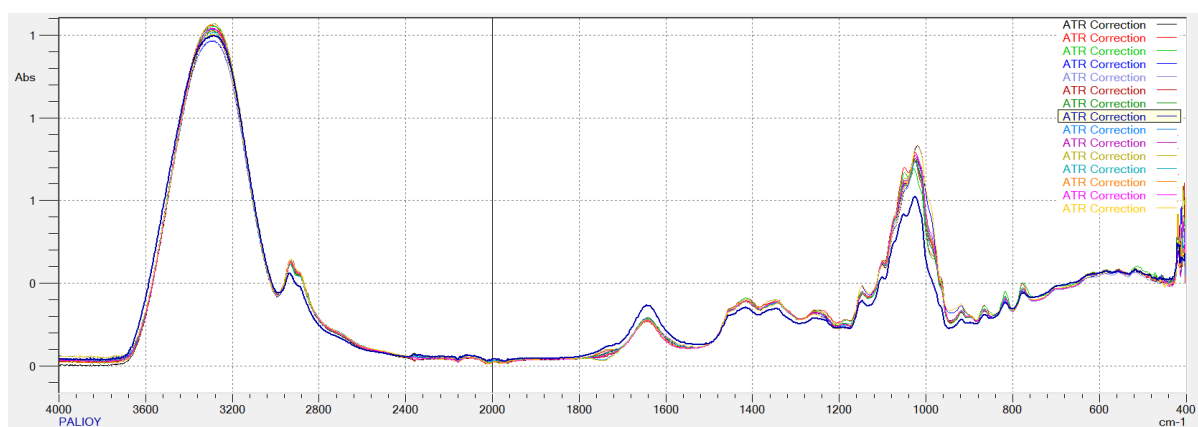
Προτού ξεκινήσει η μέτρηση των δειγμάτων κρίνεται απαραίτητος ο καθαρισμός της εστίας υποδοχής του δείγματος με χαρτί εμποτισμένο σε ακετόνη. Στην συνέχεια πραγματοποιείται μια μέτρηση χωρίς δείγμα προκειμένου να ληφθεί το λεγόμενο τυφλό δείγμα. Σκοπός του τυφλού δείγματος είναι να καταγραφεί η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών του χώρου στο μηχάνημα. Κατά αυτόν τρόπο μειώνεται η επίδραση του περιβάλλοντος στο υπό μέτρηση δείγμα κι έτσι το εκάστοτε φάσμα θα ανταποκρίνεται καλύτερα στην πραγματικότητα. Για κάθε δείγμα καθαρίζεται, πριν την κάθε μέτρηση, ο υποδοχέας του δείγματος απαλά με χαρτί εμποτισμένο σε νερό και στην συνέχεια σε ακετόνη για εξάλειψη τυχόν υγρασίας. Επίσης για

κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις ώστε να λάβουμε το φάσμα με τις λιγότερες παρεμβολές από το εξωτερικό περιβάλλον.

Όσον αφορά την προετοιμασία του δείγματος δεν χρειάστηκε κάτι ιδιαίτερο παρά μόνο λήψη του εκάστοτε υλικού με μικροπιπέτα.

## 5.4 Απεικόνιση φασμάτων FTIR δειγμάτων μελιού

Στην Εικόνα 12 φαίνεται η ταυτόχρονη απεικόνιση όλων των φασμάτων των δειγμάτων μελιού:



**Εικόνα 12:** Ταυτόχρονη απεικόνιση όλων των φασμάτων των δειγμάτων μελιού

Παρατηρώντας τα παραπάνω φάσματα υπεράυθρου γίνονται αντιληπτές, ανεξαρτήτου δείγματος, οι καμπύλες, οι κορυφές (έντονες και μη) αλλά και ορισμένα διαστήματα που απέχουν μικρή απόσταση από τον οριζόντιο άξονα.

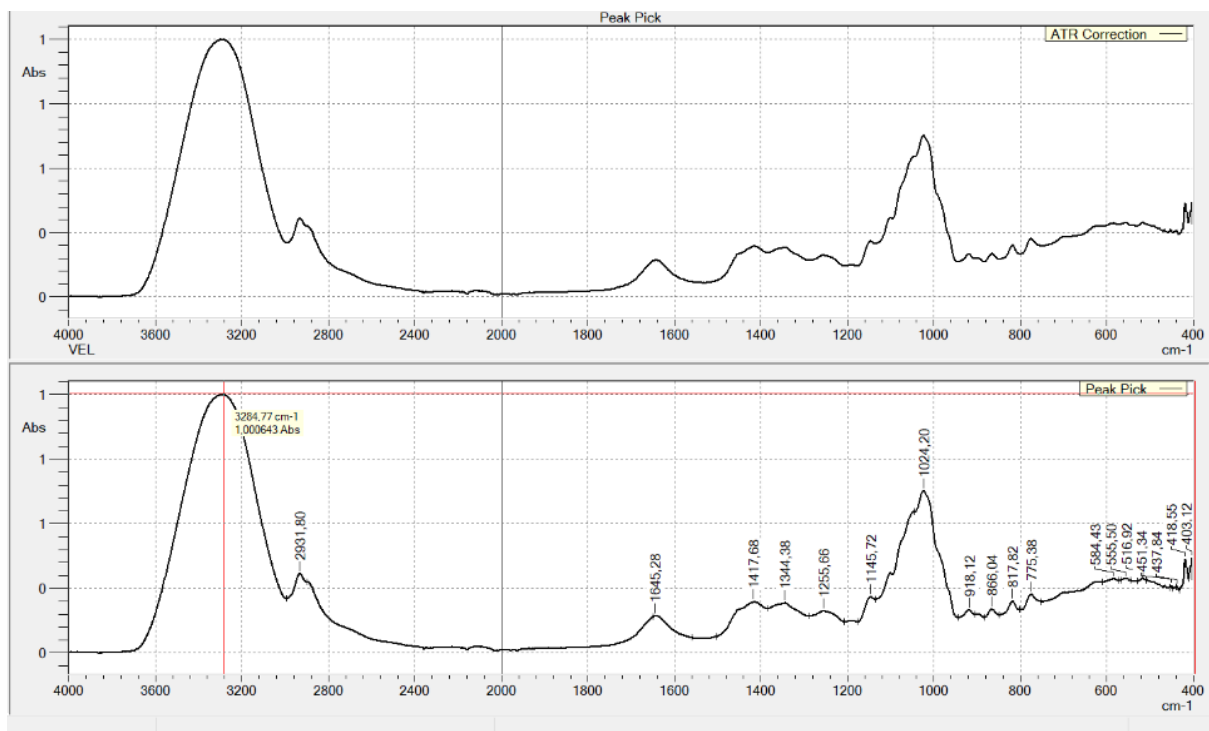
Σύμφωνα με τον χωρισμό των φασμάτων σε ζώνες, για την καλύτερη ερμηνεία τους, οι ζώνες είναι οι εξής: α)  $704-786\text{ cm}^{-1}$ , β)  $957-1106\text{ cm}^{-1}$ , γ)  $1218-1266\text{ cm}^{-1}$ , δ)  $1370-1425\text{ cm}^{-1}$ , ε)  $2153-2188\text{ cm}^{-1}$ , και στ)  $2862-3010\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης εμφανίζεται στα  $3300\text{ cm}^{-1}$  μεγαλύτερη κορυφή η οποία οφείλεται στην απορρόφηση από τα μόρια νερού.

Σύμφωνα λοιπόν με τη βιβλιογραφία ισχύει (Grosan, 2023) πως η περιοχή  $957-1106\text{ cm}^{-1}$  αντιπροσωπεύει τις δονήσεις των παραγώνων φουρανίου, το οποίο μπορεί να εμπεριέχεται στο δείγμα του εκάστοτε μελιού. Στη συνέχεια οι κορυφές στην περιοχή  $1218-1266\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσαν να οφείλονται στις λεγόμενες αλκυλοκετόνες του μελιού ή σε δονήσεις άλλων οξικών ενώσεων, δίνοντας έτσι πληροφορίες για το πτητικό προφίλ ενός μελιού. Οι κορυφές στην περιοχή  $1370-1425\text{ cm}^{-1}$ , αντιστοιχούν σε συχνότητες συμμετρικών δονήσεων  $\text{CH}_3$  από οργανικές θειούχες ενώσεις, είτε δονήσεων από εστέρες. Οι κορυφές στην περιοχή  $2153$  έως  $2188\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές για ενώσεις όπως θειοκυανικές αλλά και αλκυλο-ισοσελενοκυανικές, ισοθειοκυανικά σύμπλοκα ή αλκυλο-ισοθειοκυανικά. Στην περιοχή  $2862-$

3010  $\text{cm}^{-1}$ , οι κορυφές αντιπροσωπεύουν συγκεκριμένα την ύπαρξη αρωματικών ενώσεων, εστέρων ή αλκοόλης.

Σημαντική κρίνεται η αναφορά κορυφών στις περιοχές 846-854  $\text{cm}^{-1}$ , 864-866  $\text{cm}^{-1}$ , 876-881  $\text{cm}^{-1}$  και 884-892  $\text{cm}^{-1}$  καθώς αφορά τη διάκριση των τύπων μελιού ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε γλυκόζη και φρουκτόζη. Επίσης ορισμένες κορυφές που εμφανίστηκαν μεταξύ 1640-1642  $\text{cm}^{-1}$  θα μπορούσαν να σχετίζονται με το διαφορετικό ποσοστό νερού που περιέχει το κάθε δείγμα μελιού.

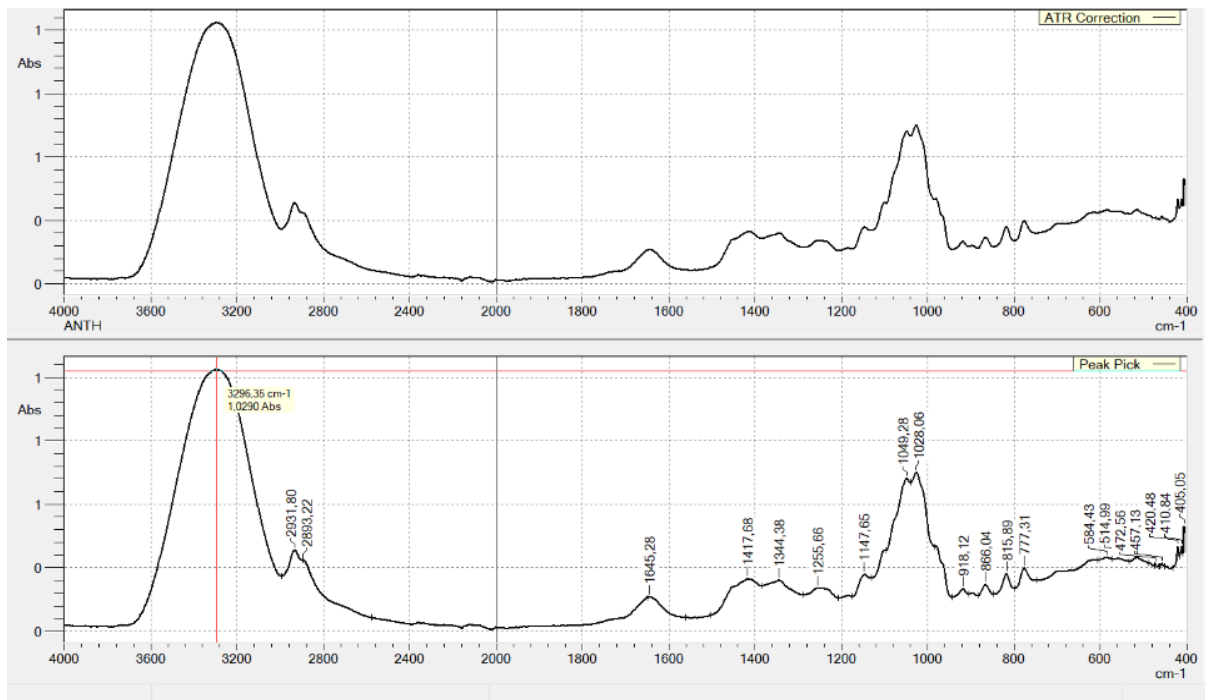
#### 5.4.1 Μέλι Βελανιδιάς, Κορυφές (VEL)



Εικόνα 13: Απεικόνιση φάσματος μελιού βελανιδιάς

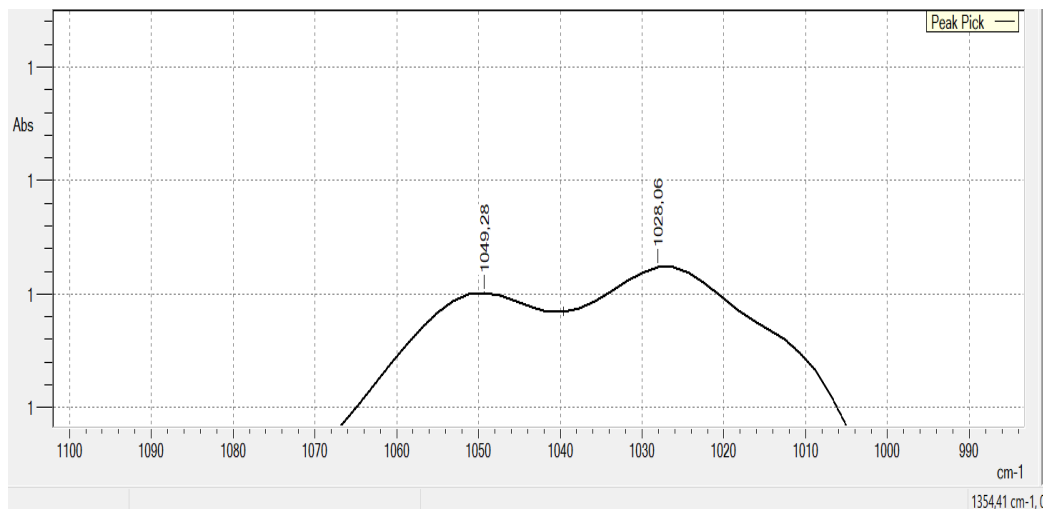
Παρατηρούνται κάποιες κορυφές που δεν εμφανίζονται στα υπόλοιπα φάσματα.

## 5.4.2 Μέλι Ανθέων, Κορυφές (ANT)

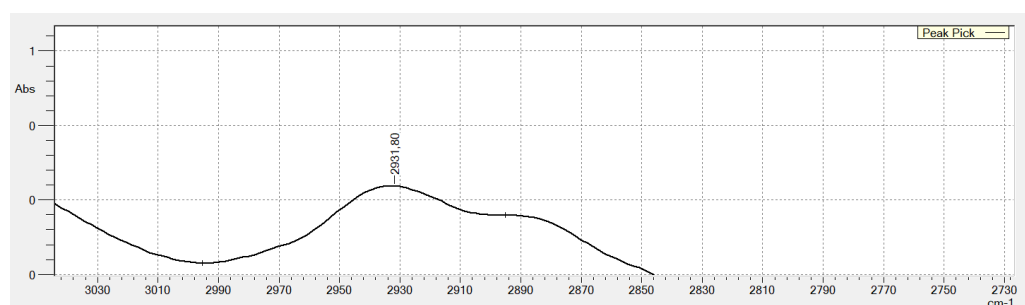


Εικόνα 14: Απεικόνιση φάσματος μελιού ανθέων

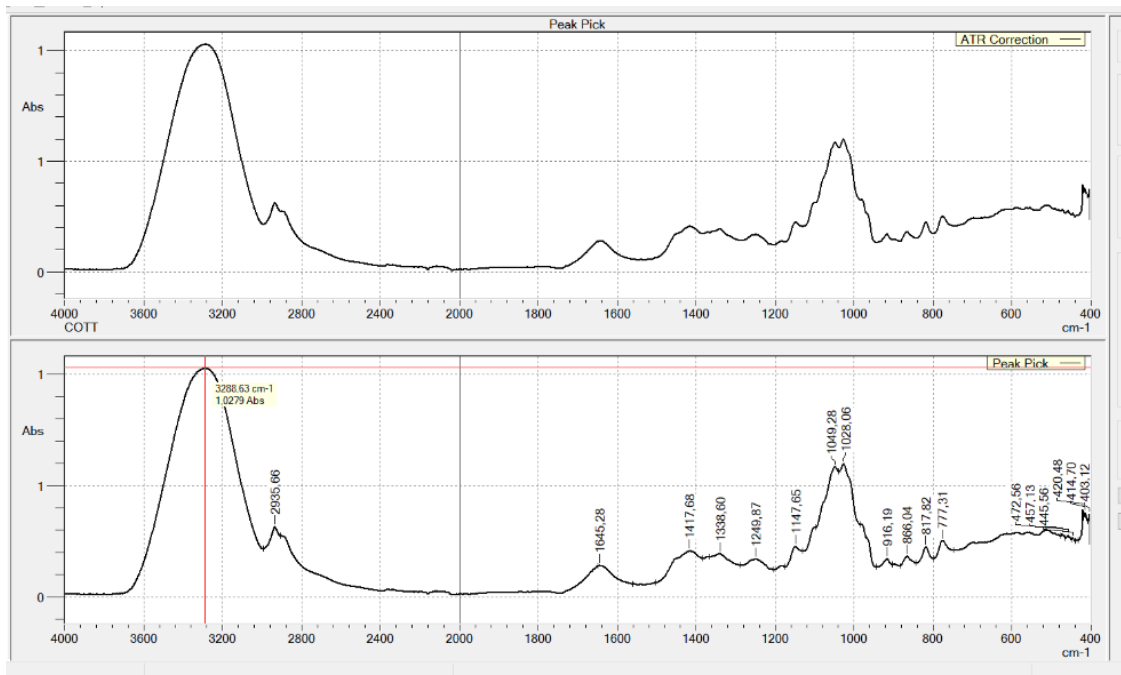
Στο συγκεκριμένο φάσμα παρατηρείται μια διπλή κορυφή μεταξύ 1028 και 1050 cm<sup>-1</sup>, όπως φαίνεται στο παρακάτω στιγμιότυπο:



Καθώς και μεταξύ 2893-2931 cm<sup>-1</sup>, ομοίως:



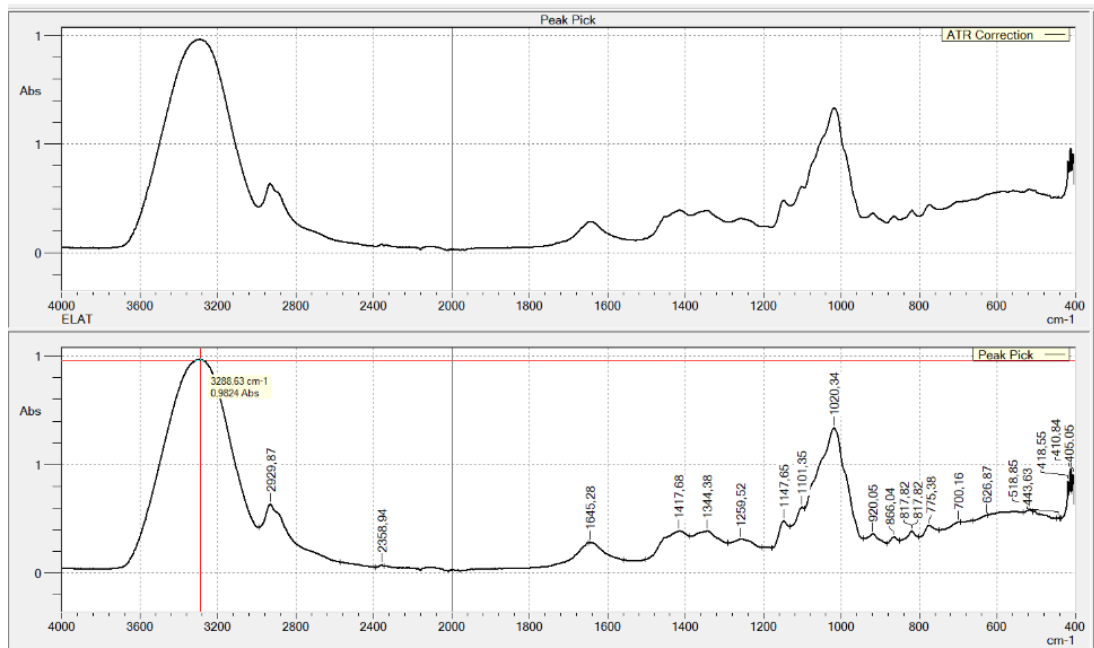
### 5.4.3 Μέλι Βαμβακίου, Κορυφές (COTT)



Εικόνα 15: Απεικόνιση φάσματος μελιού βαμβακίου

Αντίστοιχα παρατηρείται μια διπλή κορυφή, και στο συγκεκριμένο δείγμα μελιού, μεταξύ 1028-1049 cm<sup>-1</sup>.

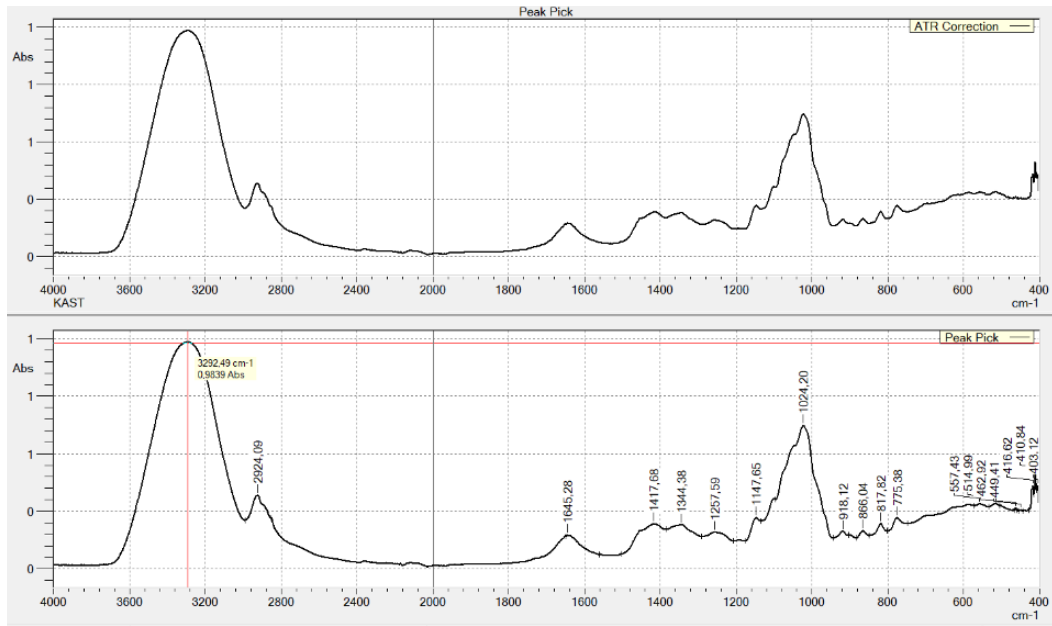
### 5.4.4 Μέλι από Έλατο, Κορυφές (ELAT)



Εικόνα 16: Απεικόνιση φάσματος μελιού από έλατο

Στο συγκεκριμένο φάσμα παρατηρείται μια κορυφή στα 1020  $\text{cm}^{-1}$  κι όχι διπλή κορυφή όπως στα υπόλοιπα φάσματα.

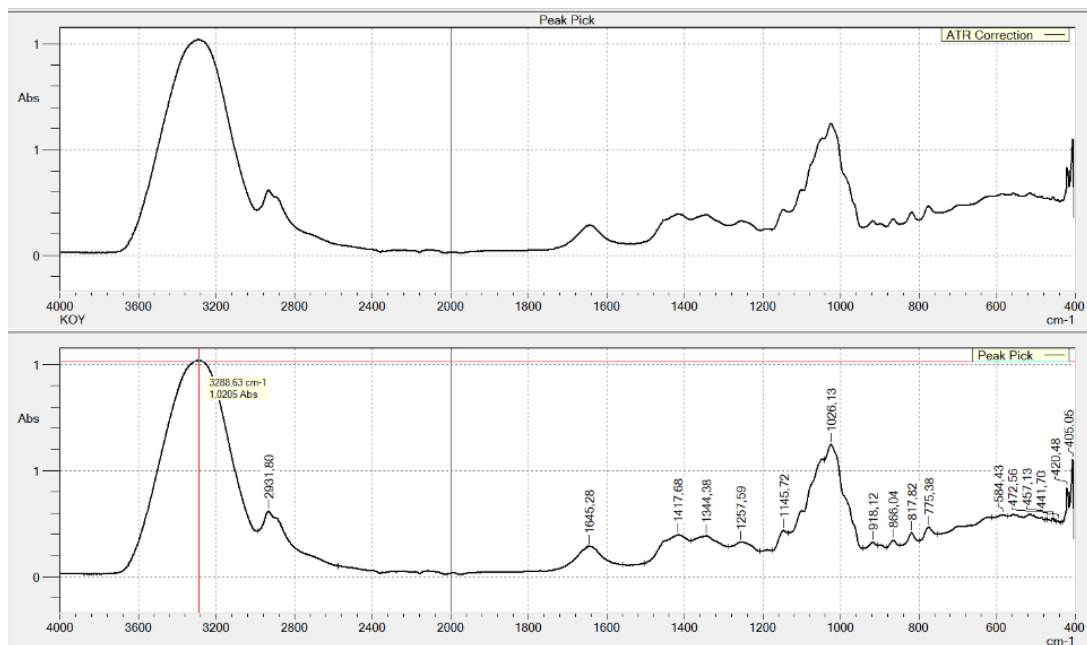
#### 5.4.5 Μέλι από Κάστανο, Κορυφές (KAST)



Εικόνα 17: Απεικόνιση φάσματος μελιού κάστανο

Αντιστοίχως δεν εμφανίζεται κάποια διαφορετική κορυφή.

#### 5.4.6 Μέλι από Κούμαρο, Κορυφές (KOYM)

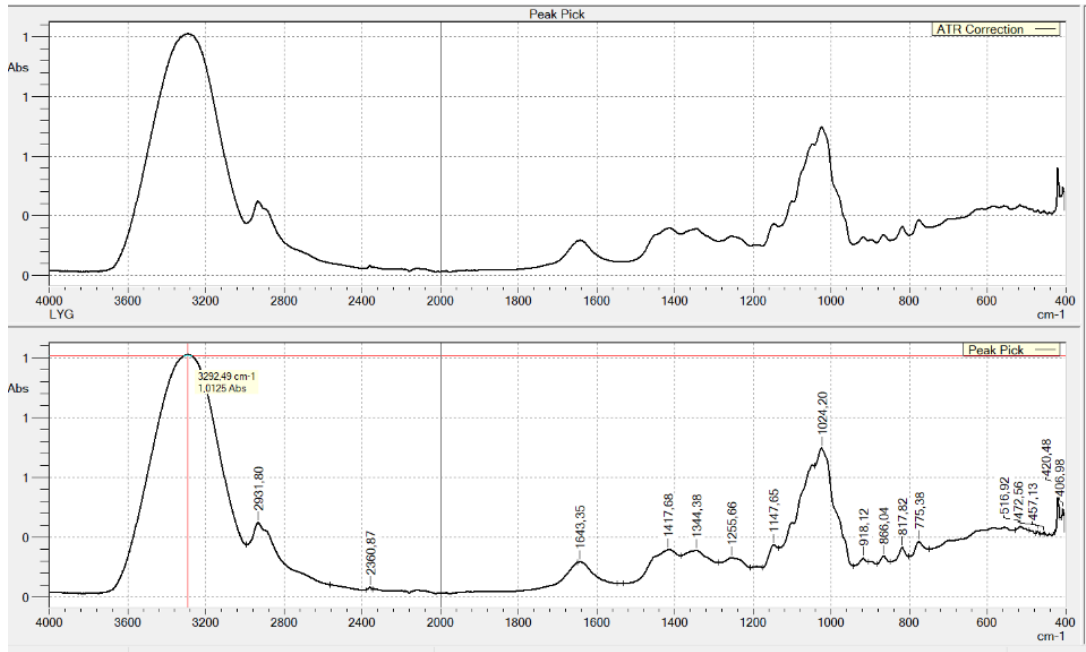


Εικόνα 18: Απεικόνιση φάσματος μελιού κούμαρο

Ούτε στο συγκεκριμένο παρατηρείται κάτι μη αναμενόμενο.



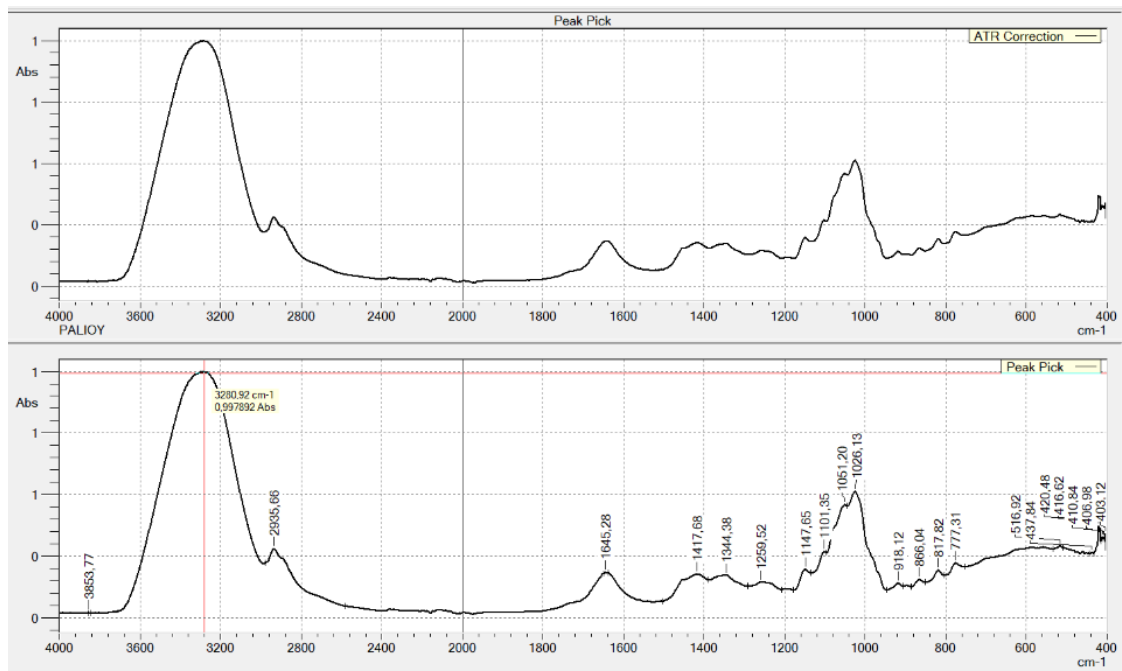
### 5.4.7 Μέλι Λυγαριάς, Κορυφές (LYG)



Εικόνα 19: Απεικόνιση φάσματος μελιού λυγαριάς

Παρατηρείται μια αρκετά χαμηλή κορυφή στην ζώνη των 2360 cm<sup>-1</sup>.

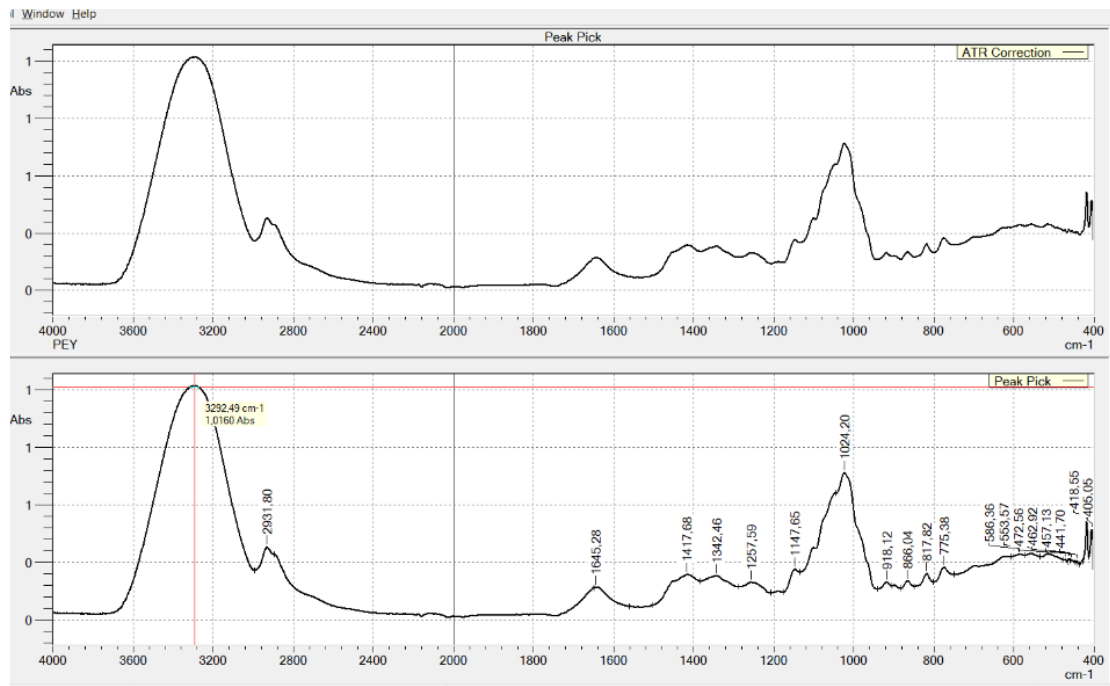
### 5.4.8 Μέλι από Παλιούρι, Κορυφές (PALIOY)



Εικόνα 20: Απεικόνιση φάσματος μελιού από παλιούρι

Απεικονίζεται μια διπλή κορυφή μεταξύ 1026-1051 cm<sup>-1</sup>.

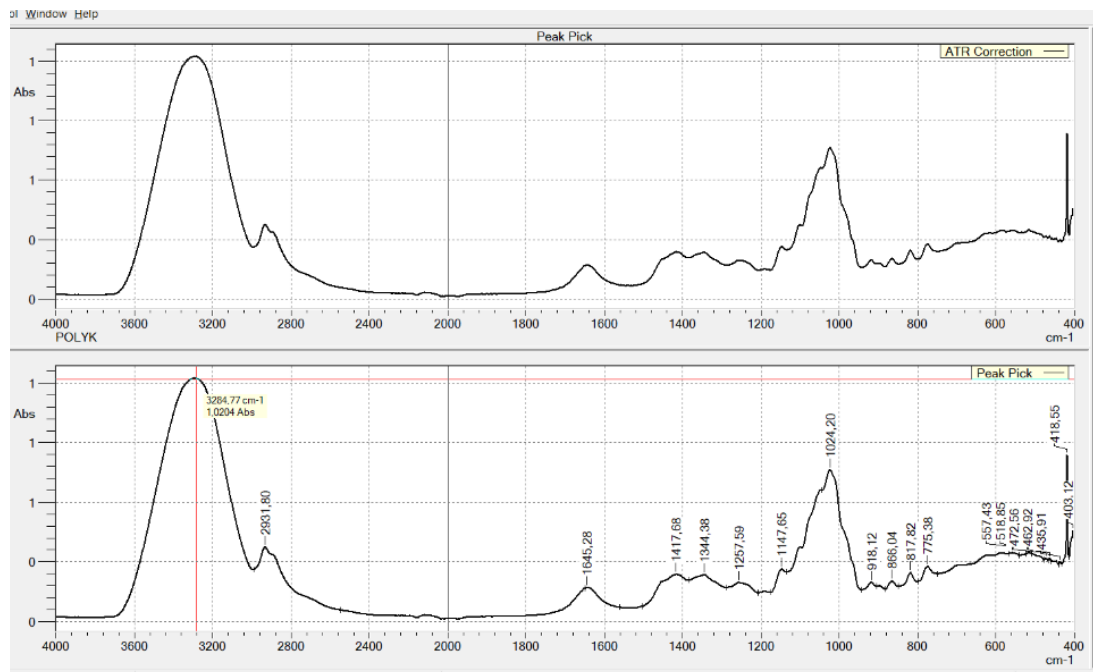
### 5.4.9 Μέλι Πεύκου, Κορυφές (PEY)



Εικόνα 21: Απεικόνιση φάσματος μελιού από πέυκο

Παρατηρούνται οι αναμενόμενες κορυφές και σε αυτό το φάσμα.

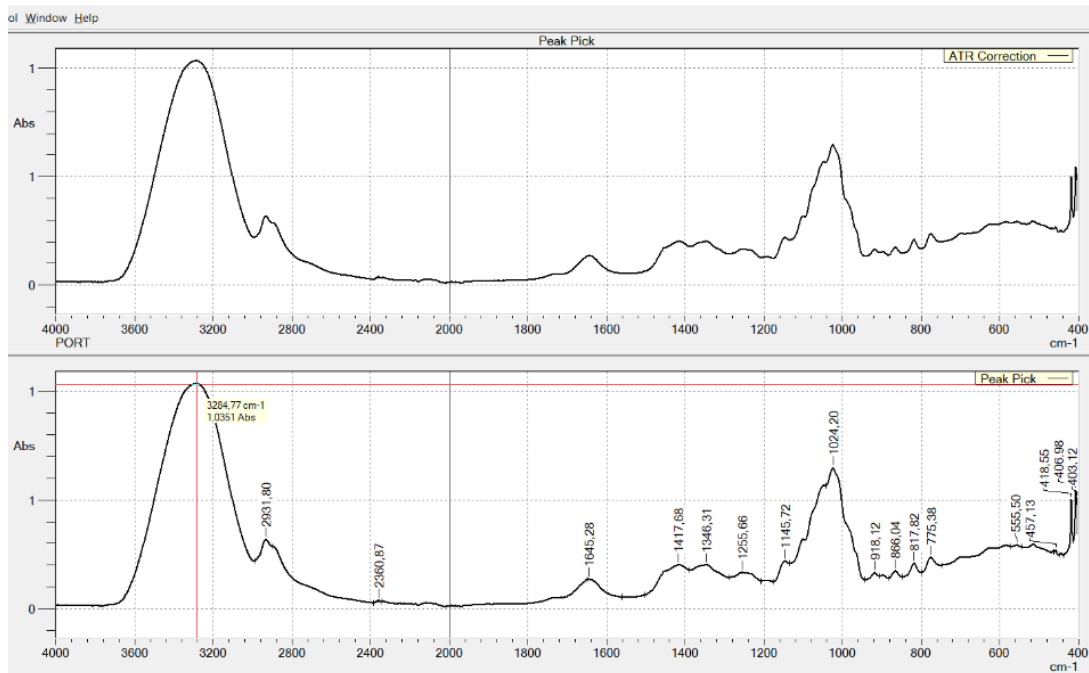
### 5.4.10 Μέλι από Πολύκομπο, Κορυφές (POLYK)



Εικόνα 22: Απεικόνιση φάσματος μελιού από πολύκομπο

Αντίστοιχα κι εδώ λαμβάνουμε τις ίδιες πληροφορίες με τα υπόλοιπα δείγματα.

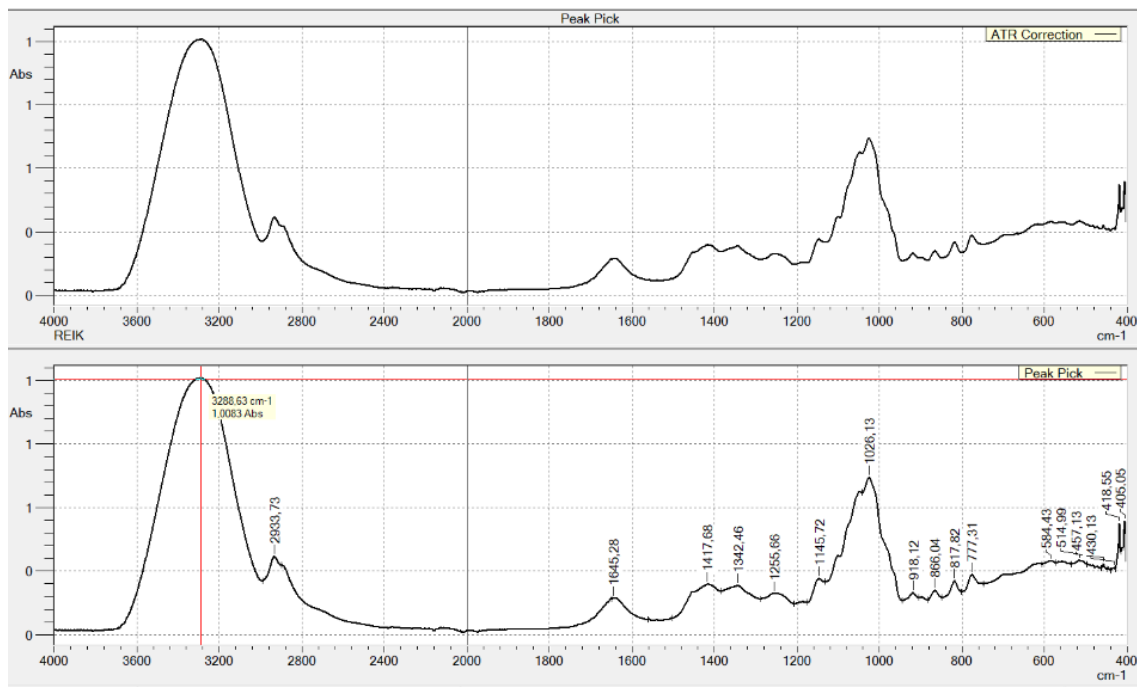
### 5.4.11 Μέλι από Πορτοκαλιά, Κορυφές (PORT)



Εικόνα 23: Απεικόνιση φάσματος μελιού από πορτοκαλιά

Απεικόνιση μιας χαμηλής κορυφής στα  $2360\text{ cm}^{-1}$  όπου φανερώνει το τυχόν ευρισκόμενο διοξείδιο του άνθρακα στο δείγμα.

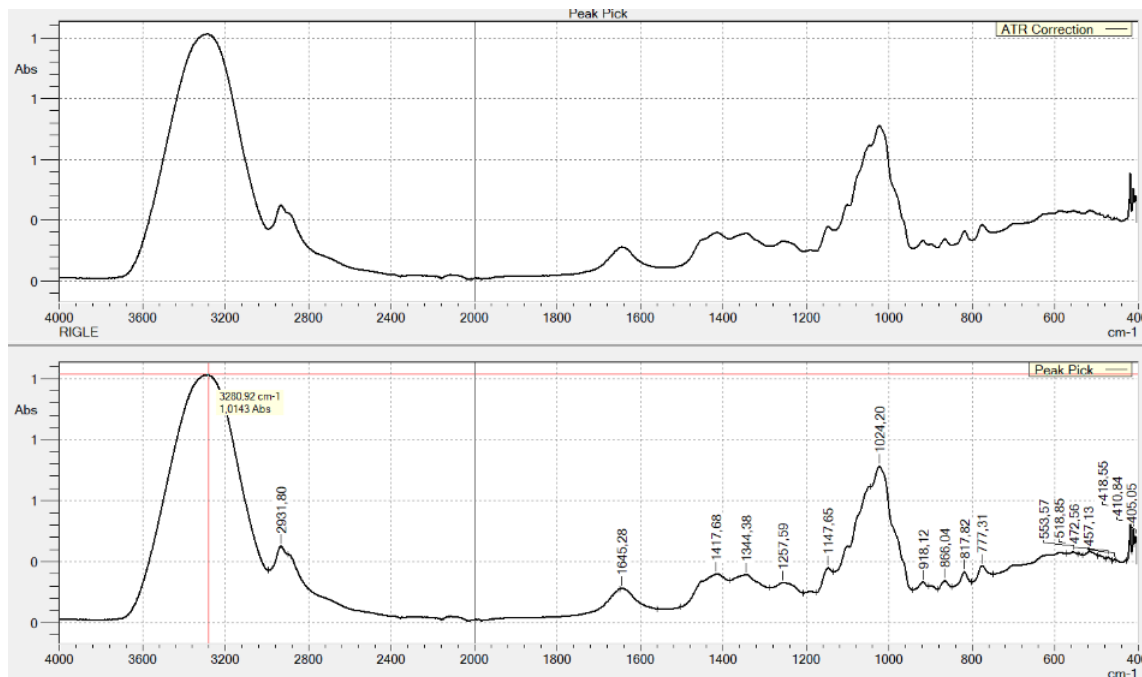
### 5.4.12 Μέλι από Ρέικι, Κορυφές (REIK)



Εικόνα 24: Απεικόνιση φάσματος μελιού από ρέικι

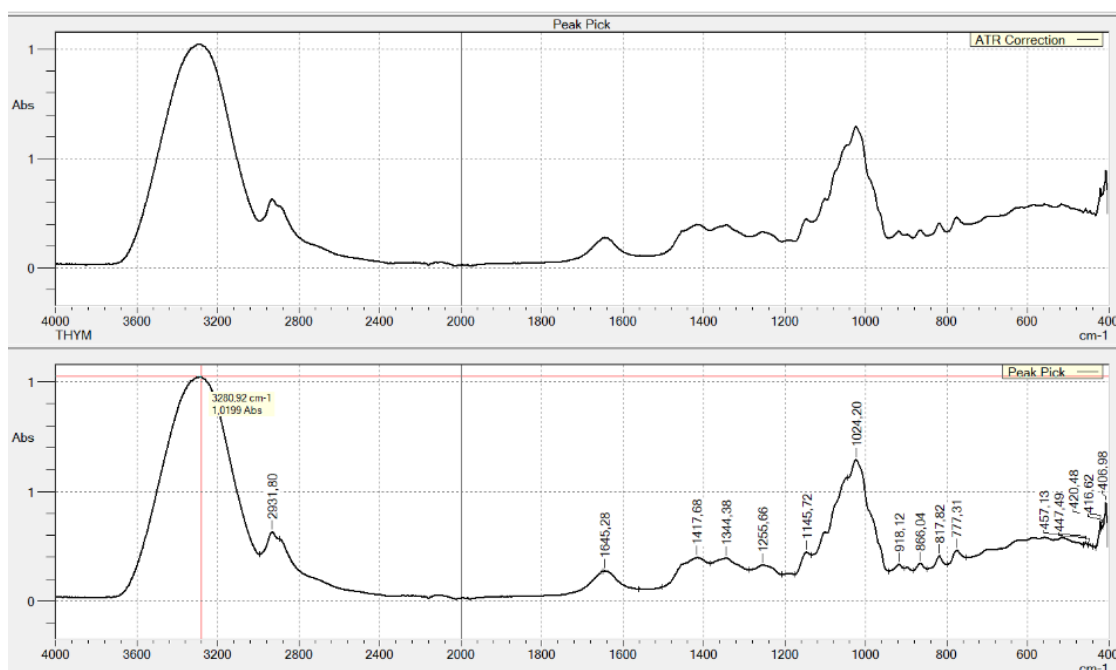
Η απεικόνιση των κορυφών συνεχίζεται ομαλά χωρίς την παρουσίαση κάποιας καινούριας κορυφής.

#### 5.4.13 Μέλι από Ρίγανη-Λεβάντα, Κορυφές (RIGLE)



Εικόνα 25: Απεικόνιση φάσματος μελιού από ρίγανη - λεβάντα

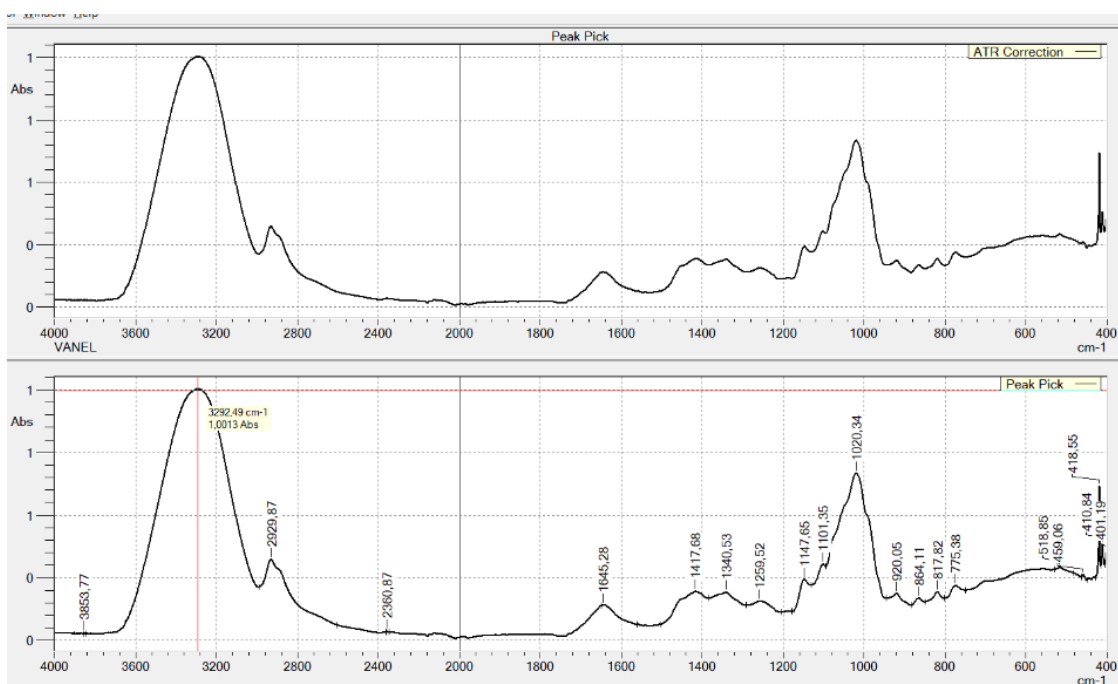
#### 5.4.14 Μέλι από Θυμάρι, Κορυφές (THYM)



Εικόνα 26: Απεικόνιση φάσματος μελιού από θυμάρι

Οι απεικονίσεις των κορυφών συνεχίζουν να είναι οι ίδιες με την πλειοψηφία των φασμάτων από τα δείγματα.

### 5.4.15 Μέλι από Βανίλια Ελάτης, Κορυφές (VANEL)

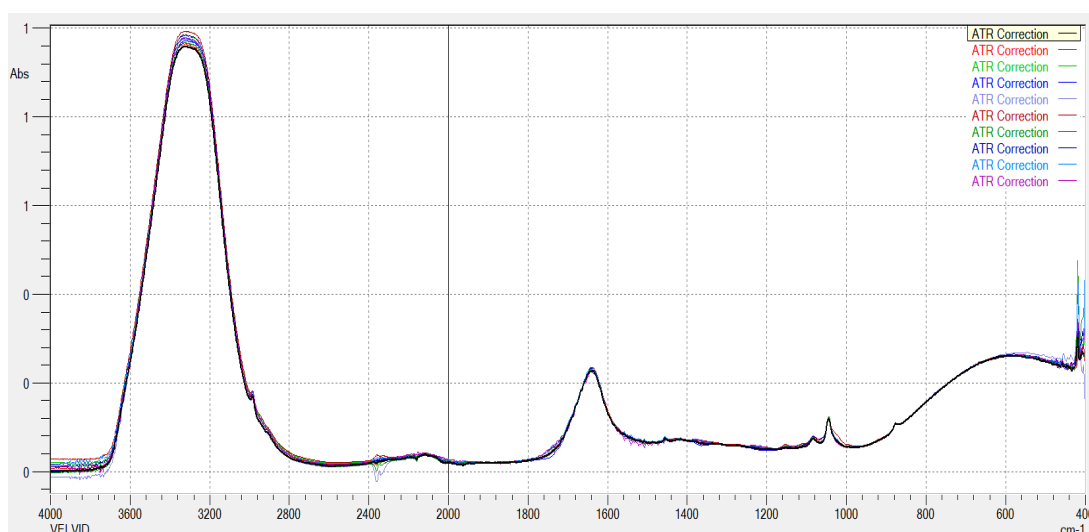


Εικόνα 27: Απεικόνιση φάσματος μελιού από βανίλια Ελάτης

Παρατηρούνται δύο αρκετά χαμηλές κορυφές όπου στα  $3853\text{ cm}^{-1}$  αφορά την ύπαρξη αλκοόλης στο δείγμα ενώ στα  $2360\text{ cm}^{-1}$  αφορά την ύπαρξη διοξειδίου του άνθρακα.

### 5.5 Απεικόνιση φασμάτων FTIR δειγμάτων οινόμελου

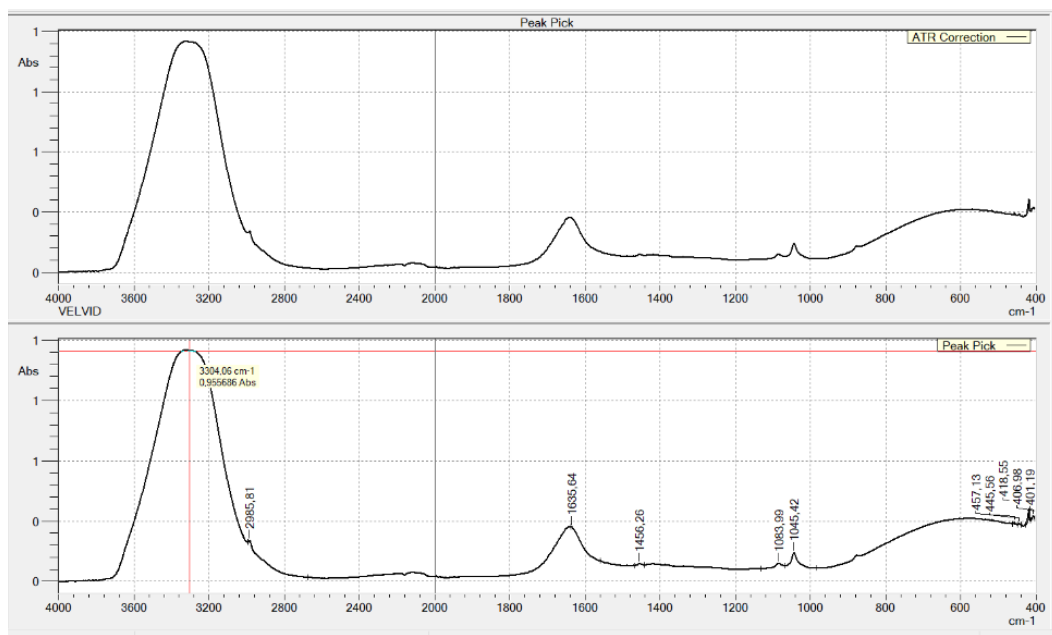
Στην Εικόνα 28 φαίνεται η ταυτόχρονη απεικόνιση όλων των φασμάτων των δειγμάτων οινόμελου:



Εικόνα 28: Ταυτόχρονη απεικόνιση φασμάτων όλων των δειγμάτων οινόμελου.

Στην ταυτόχρονη απεικόνιση των φασμάτων όλων των δειγμάτων οινόμελων διακρίνεται η κορυφή της υγρασίας στα 3300  $\text{cm}^{-1}$ , η κορυφή στα 1700  $\text{cm}^{-1}$  και τη διπλή κορυφή στα 1100  $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στην αλκοόλη. Αντιστοίχως παρατηρώντας όλα τα φάσματα από τα δείγματα οινόμελων είναι εμφανές πως υπάρχουν ακόμη μικρότερες διαφορές μεταξύ των κορυφών σε σχέση με τα δείγματα του μελιού. Συγκεκριμένα οι απορροφήσεις που παρατηρούνται (Kumar, 2021) σε μήκος κύματος < 1000  $\text{cm}^{-1}$  αφορούν δευτερεύοντα συστατικά όπως φαινυλικά παράγωγα, ακόρεστα λιπίδια και φωσφορικά άλατα. Οι δονήσεις που αφορούν την περιεκτικότητα γλυκόζης, ολιγοσακχαριτών και πολυσακχαριτών τοποθετούνται στην ζώνη 970-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Αντίστοιχα στη ζώνη 2800-2935  $\text{cm}^{-1}$  λαμβάνουμε πληροφορίες για τα λιπαρά οξέα του αλκοολούχου ποτού. Όσον αφορά τυχόν κορυφές που εμφανίζονται στις ζώνες 1450-1800  $\text{cm}^{-1}$  είτε άνω από 2950  $\text{cm}^{-1}$ , δεν λαμβάνονται υπόψιν διότι οφείλονται σε απορροφήσεις υπέρυθρης ακτινοβολίας από μόρια νερού.

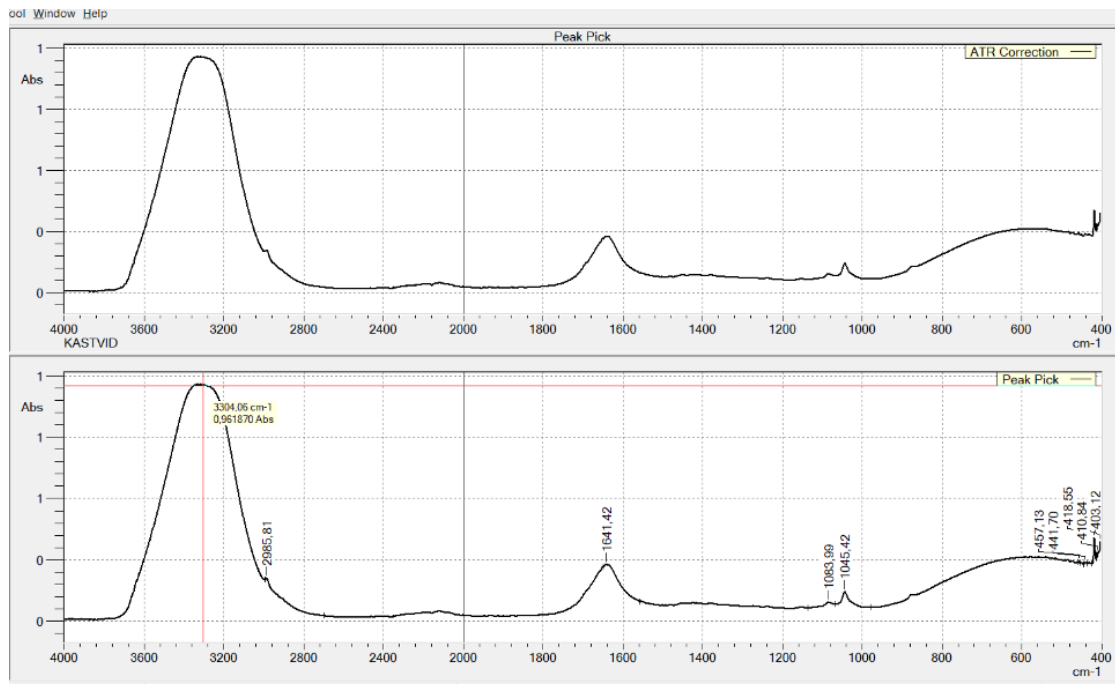
### 5.5.1 Οινόμελο με μέλι Βελανιδιάς, Κορυφές (VELVID)



Εικόνα 29: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι βελανιδιάς

Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε τις βασικές κορυφές.

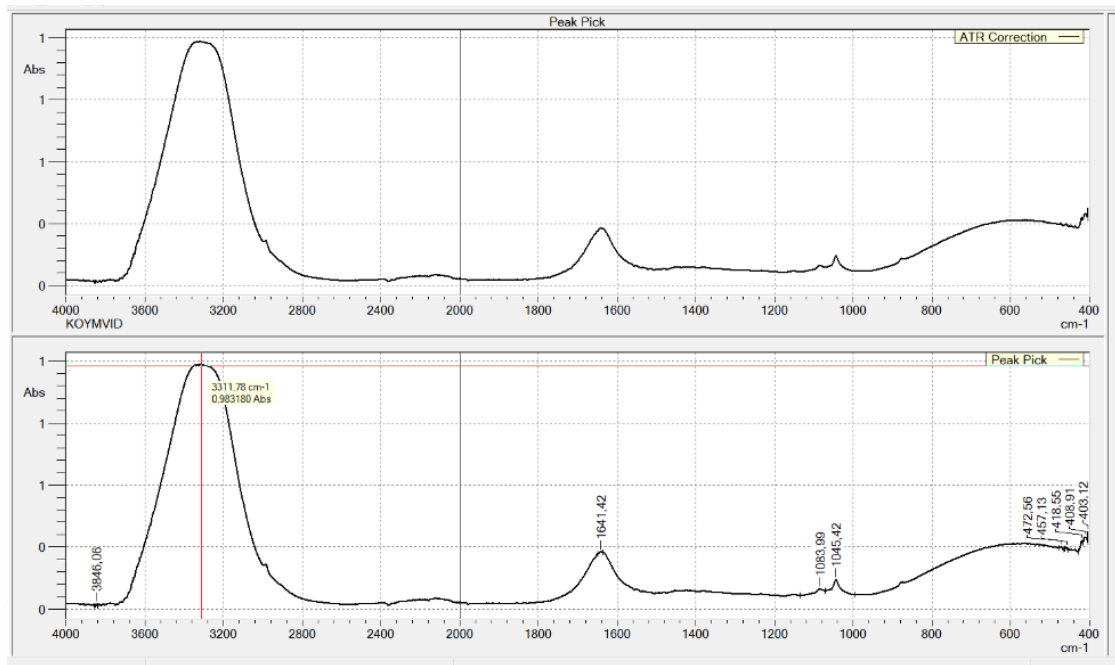
### 5.5.2 Οινόμελο με μέλι Καστανιάς, Κορυφές (KASTVID)



Εικόνα 30: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι καστανιάς

Συνεχίζουν να εμφανίζονται οι αναμενόμενες κορυφές.

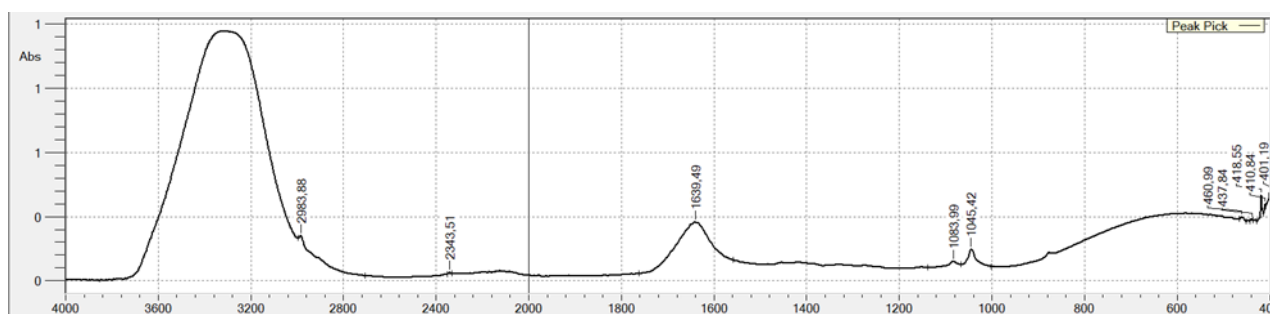
### 5.5.3 Οινόμελο με μέλι Κουμαριάς, Κορυφές (KOYMVID)



Εικόνα 31: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι κουμαριάς

Αντιστοίχως εμφανίζονται κι εδώ οι αναμενόμενες κορυφές.

### 5.5.4 Οινόμελο με μέλι Λυγαριάς, Κορυφές.(LYGVID)

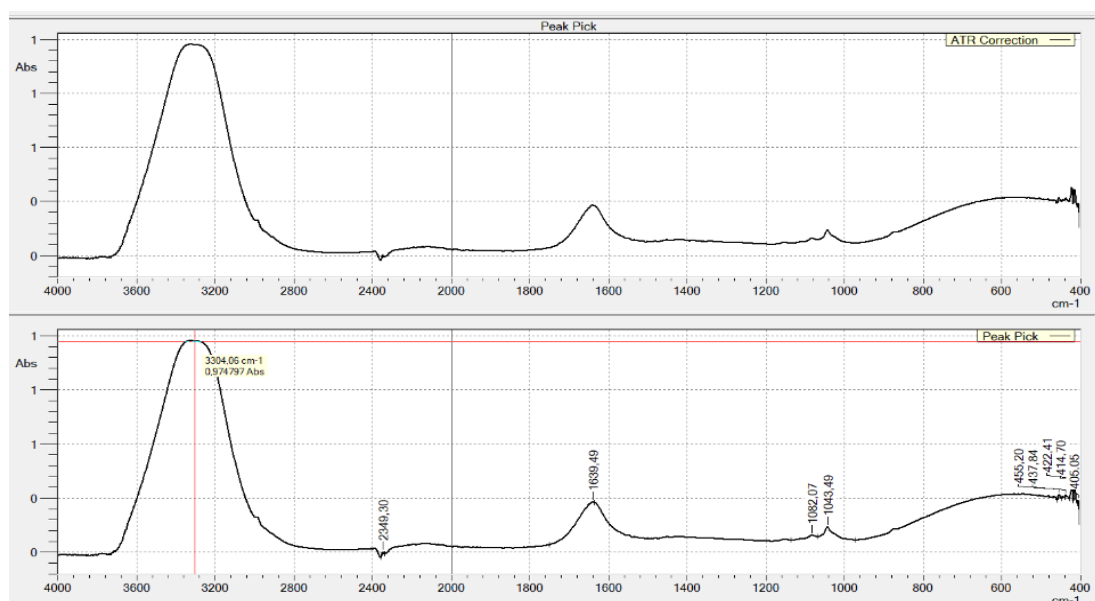


Εικόνα 32: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι λυγαριάς

Παρατηρούνται δύο αρκετά χαμηλές κορυφές στην ζώνη  $2561\text{cm}^{-1}$  και  $2360\text{cm}^{-1}$ .

Στην πρώτη περίπτωση λαμβάνουμε πληροφορίες για την ύπαρξη θειολικών ενώσεων στο ποτό. Στη δεύτερη πρόκειται για την ύπαρξη διοξειδίου του άνθρακα. Στην ζώνη  $1150\text{-}1400\text{cm}^{-1}$  οι απορροφήσεις οφείλονται στα μόρια νερού αλλά δίνουν και πληροφορίες όσον αφορά την ύπαρξη καρβοξυλικών οξέων στο ποτό. Επίσης παρατηρείται μια κορυφή στα  $1024\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.5 Οινόμελο με μέλι Ανθέων Παλιουριού, Κορυφές (PALANVID)

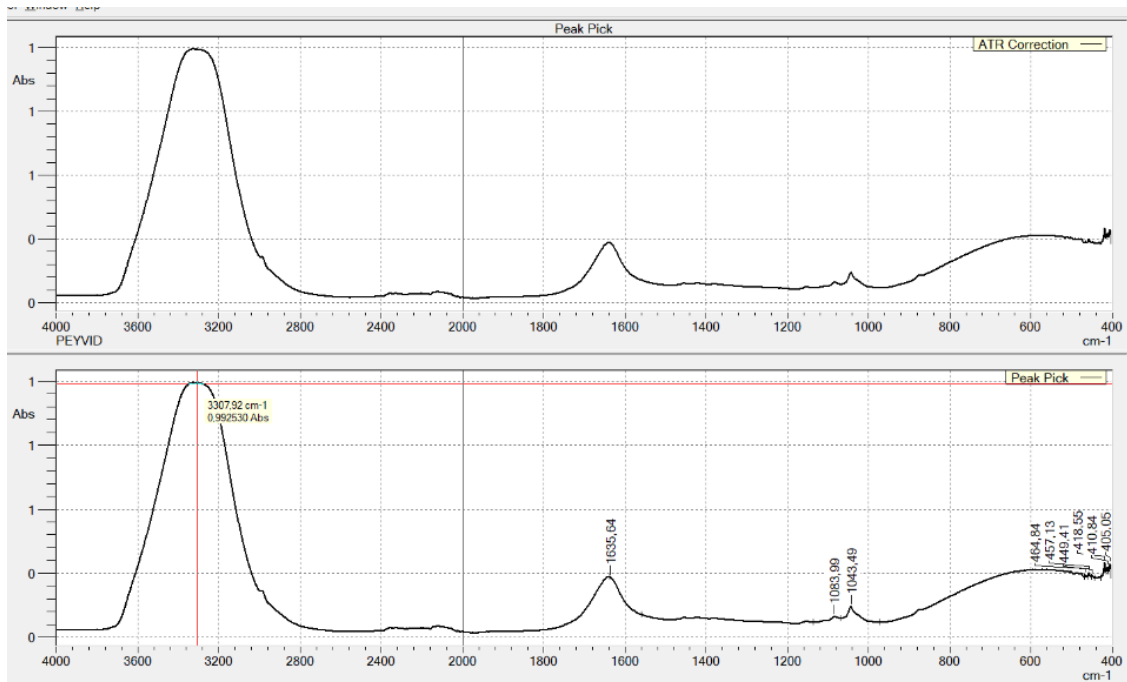


Εικόνα 33: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι παλιούρι - ανθέων

Απεικονίζονται οι αναμενόμενες κορυφές και σε αυτή την μέτρηση.



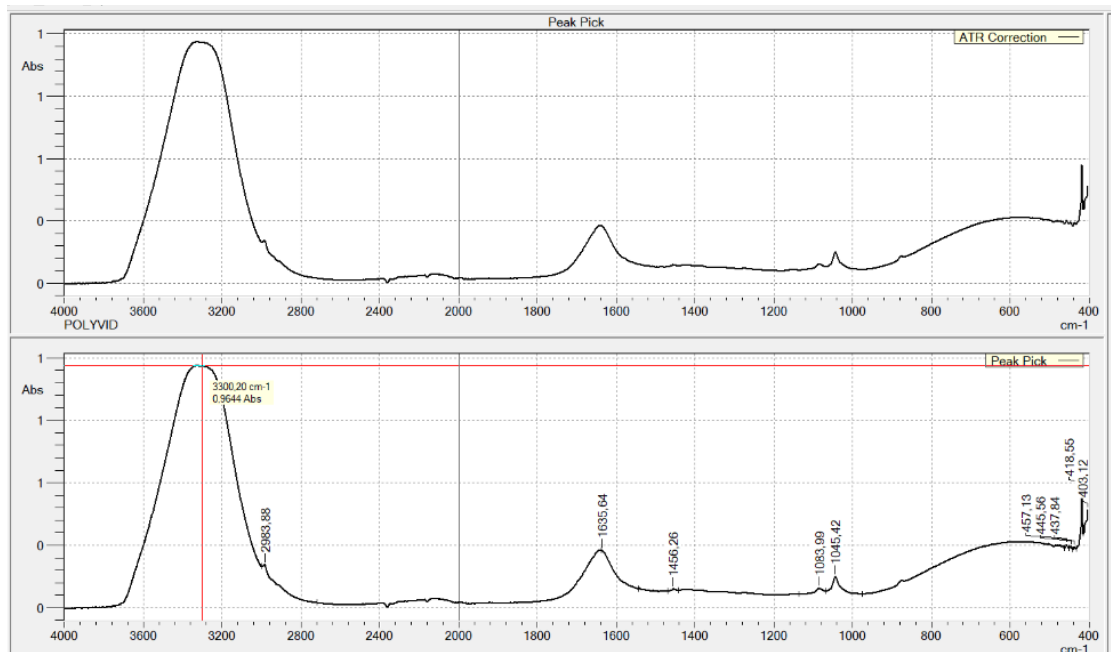
### 5.5.6 Οινόμελο με μέλι Πεύκου, Κορυφές (PEYVID)



Εικόνα 34: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι πεύκου

Στη συγκεκριμένη μέτρηση παρατηρείται έντονα η κορυφή στην ζώνη των  $1635\text{ cm}^{-1}$  και μάλιστα χωρίς άλλες κορυφές γύρω της.

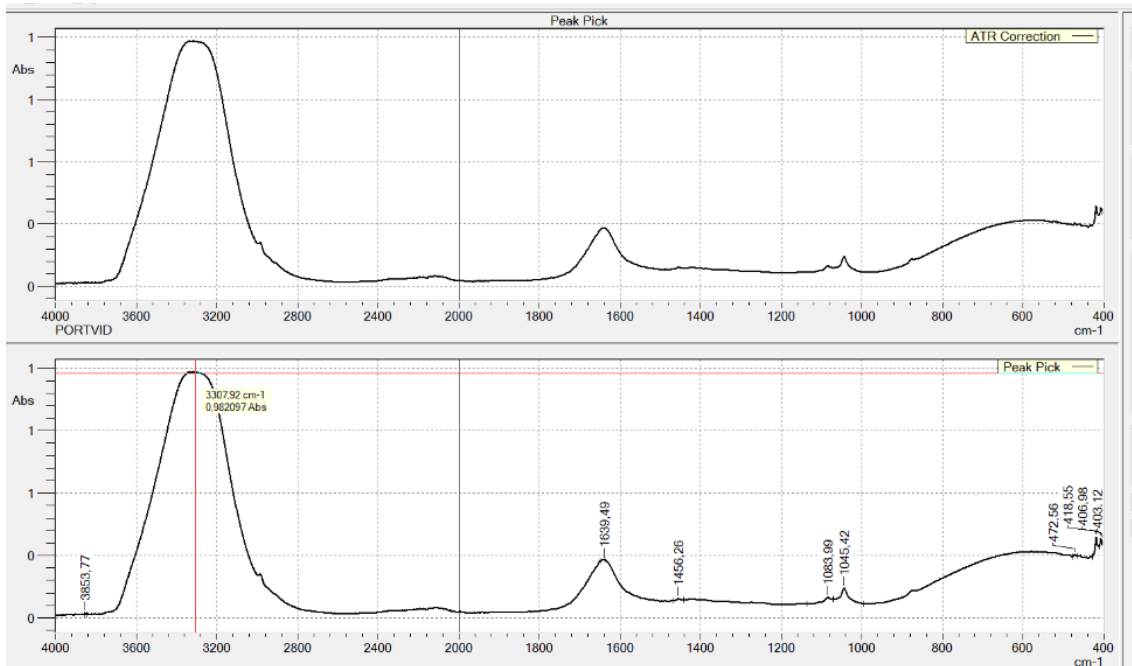
### 5.5.7 Οινόμελο με μέλι από Πολύκομπο, Κορυφές (POLYVID)



Εικόνα 35: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι από πολύκομπο

Αντίστοιχα δεν εμφανίζεται κάποια μη αναμενόμενη κορυφή που θα είχε ενδιαφέρον.

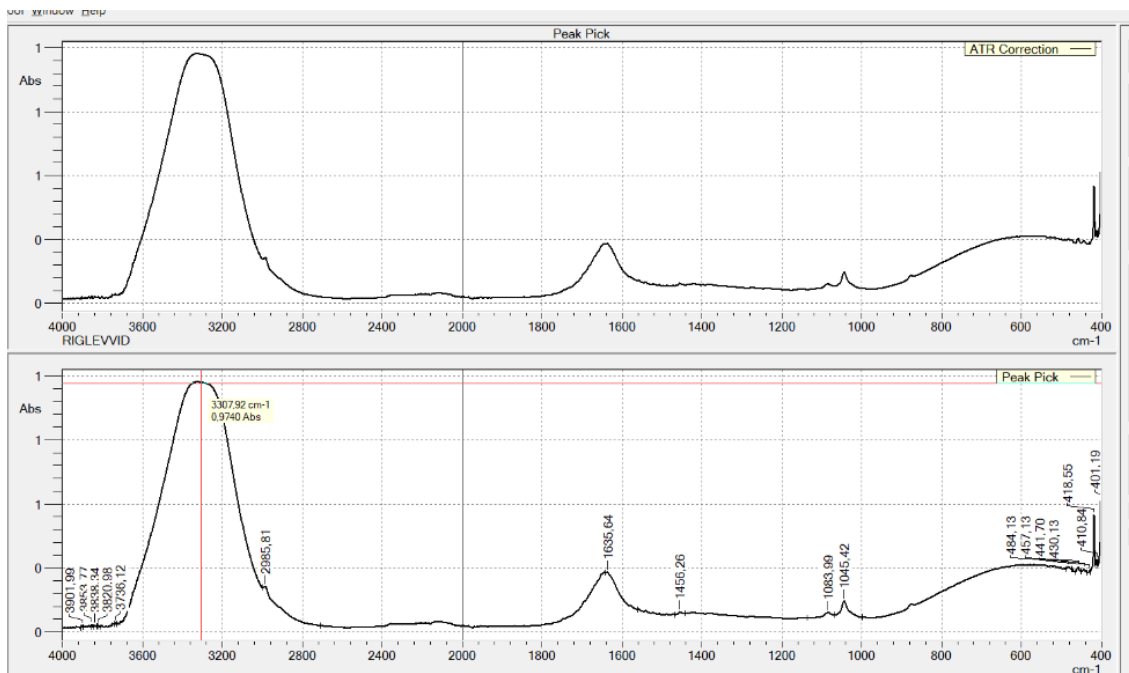
### 5.5.8 Οινόμελο με μέλι Πορτοκαλιάς, Κορυφές (PORTVID)



Εικόνα 36: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι πορτοκαλιάς

Στη ζώνη των  $3853\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται μια κορυφή αρκετά κοντά στον οριζόντιο άξονα που αντιπροσωπεύει την ύπαρξη αλκοόλης στο δείγμα.

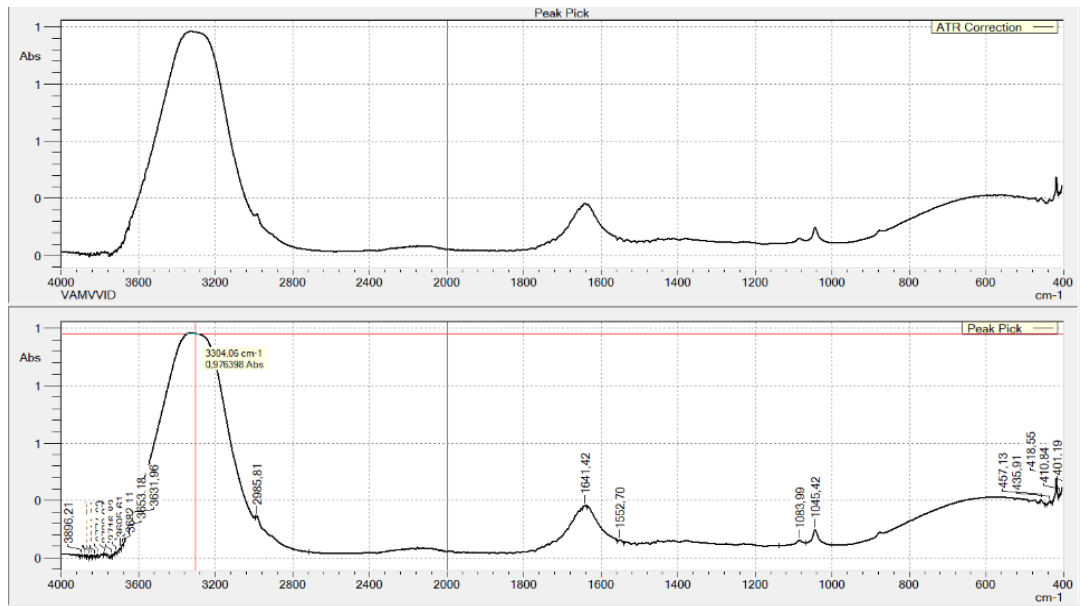
### 5.5.9 Οινόμελο με μέλι Ρίγανη-Λεβάντα, Κορυφές (RIGLEVVID)



Εικόνα 37: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι ρίγανης - λεβάντας

Στη συγκεκριμένη μέτρηση εμφανίζονται αρκετές κορυφές πολύ χαμηλά και κοντά στον οριζόντιο άξονα.

### 5.5.10 Οινόμελο με μέλι Βαμβακίου, Κορυφές (VAMVVID)



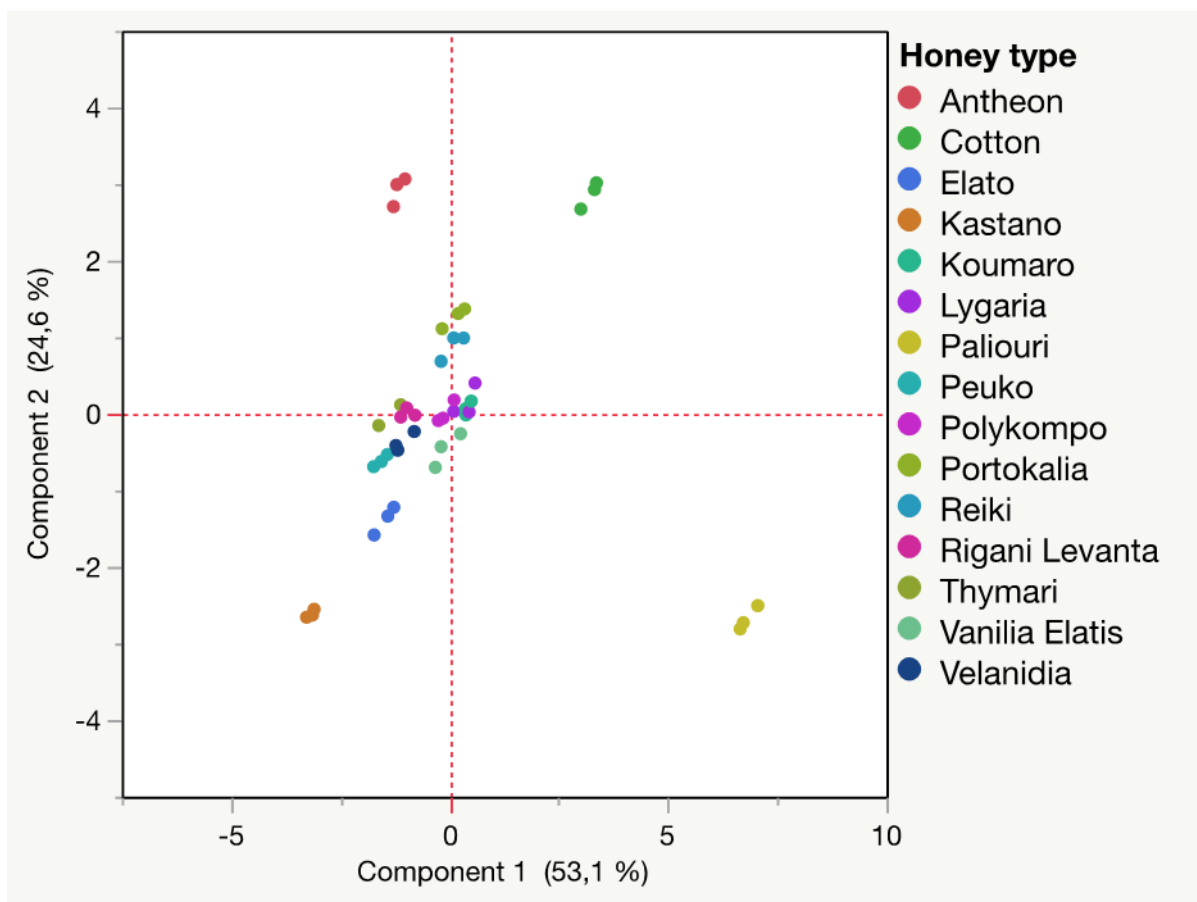
Εικόνα 38: Απεικόνιση φάσματος οινόμελου με μέλι βαμβακίου

Και σε αυτή την περίπτωση όπως και στην προηγούμενη μέτρηση παρατηρούμε κορυφές πολύ μικρού ύψους στην ζώνη των 3631-3896 cm<sup>-1</sup>.

## 5.2 Στατιστική ανάλυση

Δεδομένου ότι κατά την ανάλυση των φασμάτων δεν υπήρξαν ξεκάθαρες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων, για την εις βάθος ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε στατιστική επεξεργασία με τη χρήση του στατιστικού πακέτου JMP Pro v.16 (SAS). Μέσω της ανάλυσης κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA) μειώθηκαν οι διαστάσεις των μεταβλητών. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκαν ομαδοποιήσεις των δειγμάτων μελιού και οινόμελου αντίστοιχα.

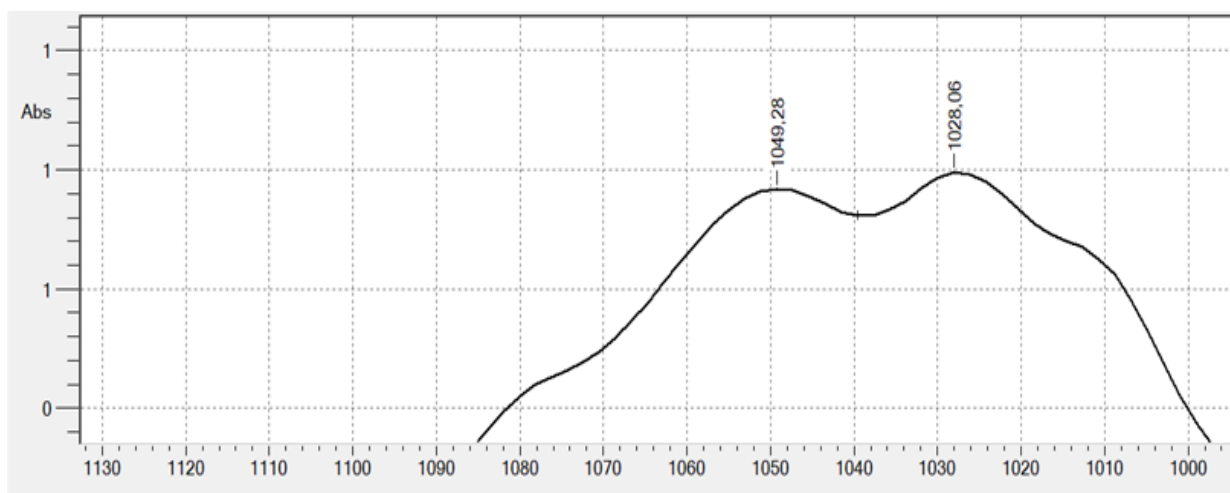
Πρόέκυψαν λοιπόν οι παρακάτω ομαδοποιήσεις όσον αφορά τα δείγματα μελιών:



Εικόνα 39: Απεικόνιση ομαδοποιήσεων των φασμάτων των δειγμάτων μελιών μέσω PCA

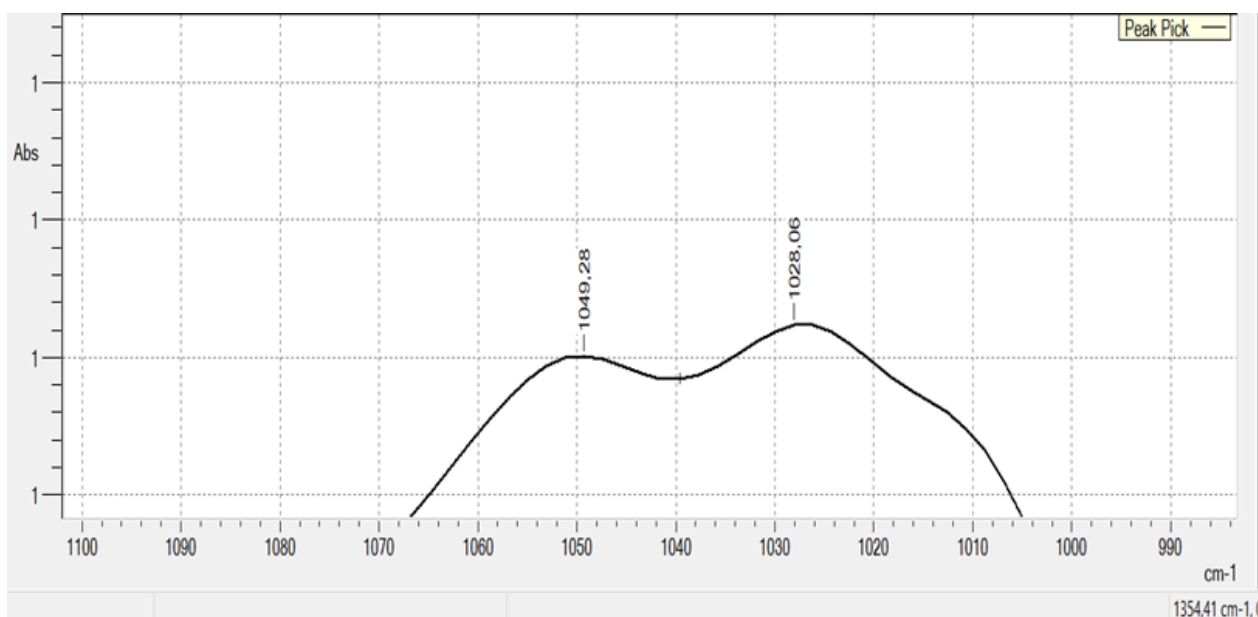
Σύμφωνα με τις ομαδοποιήσεις παρατηρείται πως οι εξής ποικιλίες μελιού παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέλια :

Συγκεκριμένα στο επάνω δεξί τεταρτημόριο παρατηρείται το μέλι **βαμβακίου** να ξεχωρίζει. Στο φάσμα του συγκεκριμένου δείγματος μελιού παρατηρείται μια διπλή κορυφή μεταξύ 1028-1049  $\text{cm}^{-1}$ .



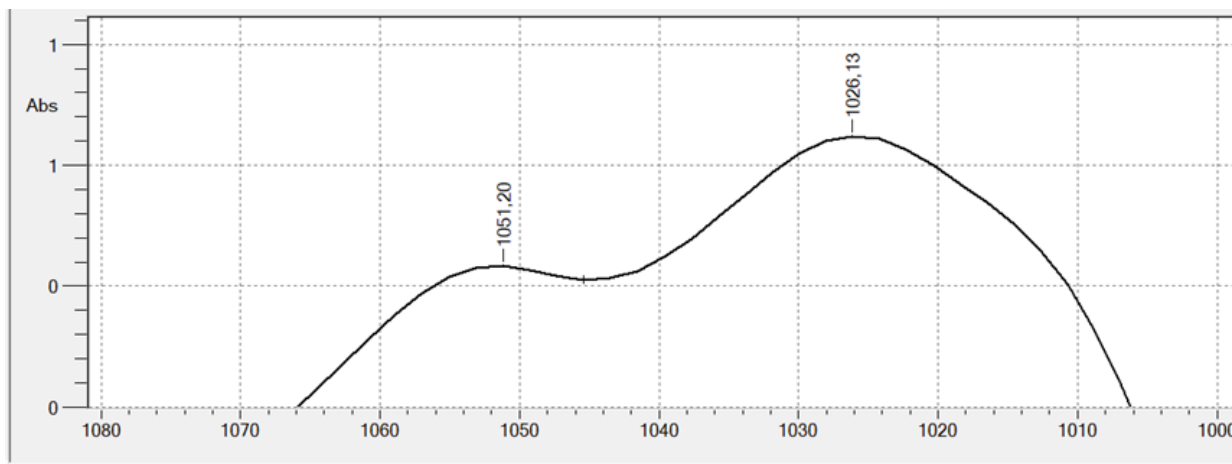
**Εικόνα 40:** Απεικόνιση φάσματος μελιού από βαμβάκι

Στο επάνω αριστερό τεταρτημόριο εμφανίζεται το μέλι **Ανθέων**. Στο φάσμα του συγκεκριμένου δείγματος εμφανίζεται μια διπλή κορυφή μεταξύ 1028 και 1050  $\text{cm}^{-1}$ .



**Εικόνα 41:** Απεικόνιση φάσματος από μέλι Ανθέων

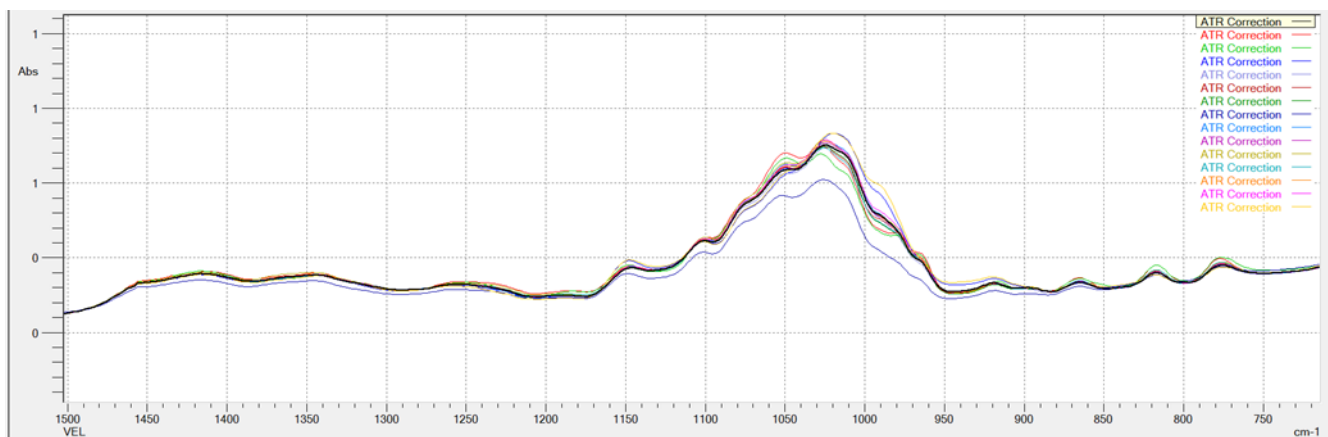
Στη συνέχεια στο κάτω δεξιά τεταρτημόριο εντοπίζεται το μέλι από **Παλιούρι**. Στην μέτρηση αυτού του δείγματος παρατηρείται στο φάσμα μια διπλή κορυφή μεταξύ 1026-1051  $\text{cm}^{-1}$ .



**Εικόνα 42:** Απεικόνιση φάσματος από μέλι Παλιούρι

Εν τέλει στο κάτω αριστερά τεταρτημόριο ξεχωρίζει το δείγμα του μελιού από **Κάστανο** καθώς και από **Έλατο**.

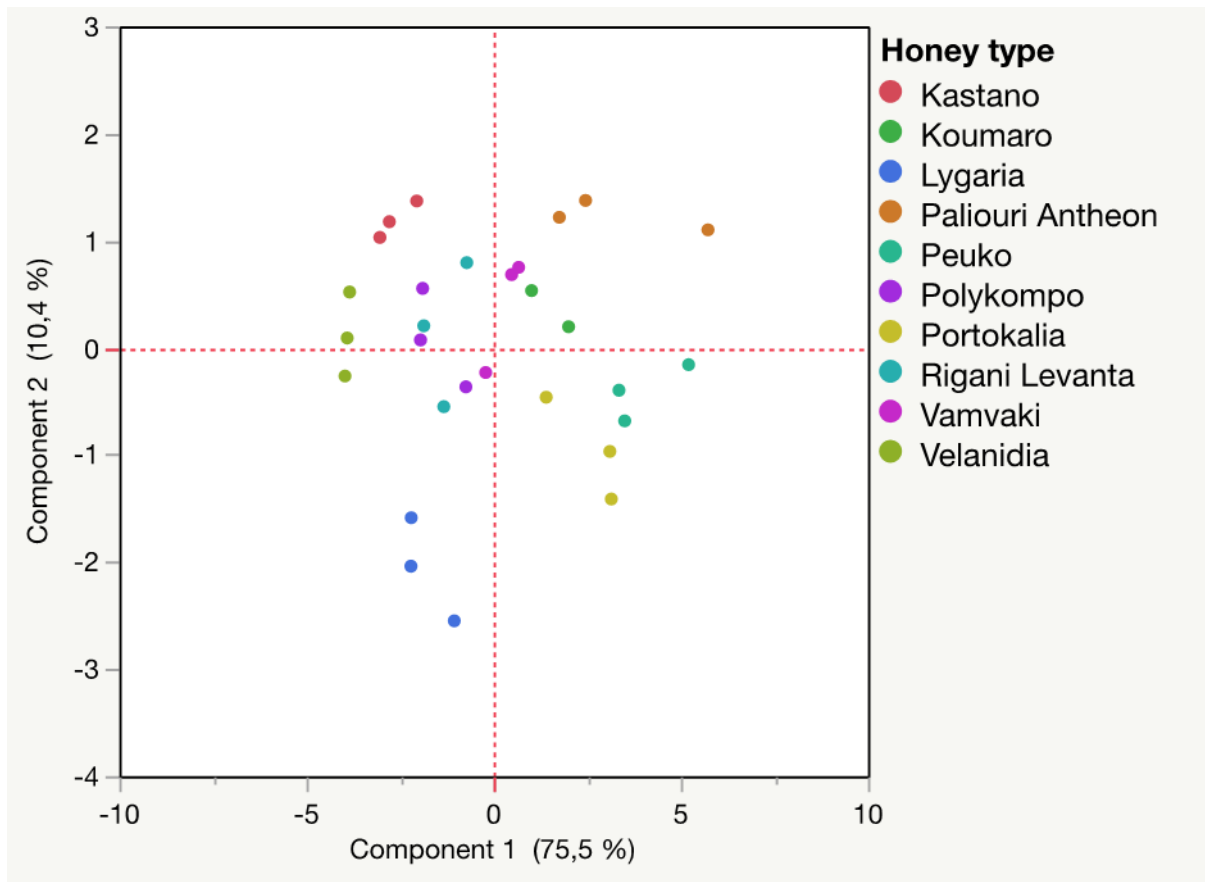
Οι κορυφές αυτών των δυο δειγμάτων διαφέρουν στο ύψος μεταξύ των υπολοίπων. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στη διαφορετική περιεκτικότητα σε σάκχαρα που διαθέτουν τα διάφορα μέλια. Συγκεκριμένα η περιοχή κυματαριθμών 1500-750  $\text{cm}^{-1}$  είναι η ζώνη αποτυπώσης χαρακτηριστικών συστατικών όπως τα σάκχαρα.



**Εικόνα 43:** Ταυτόχρονη απεικόνιση όλων των φασμάτων των δειγμάτων μελιού

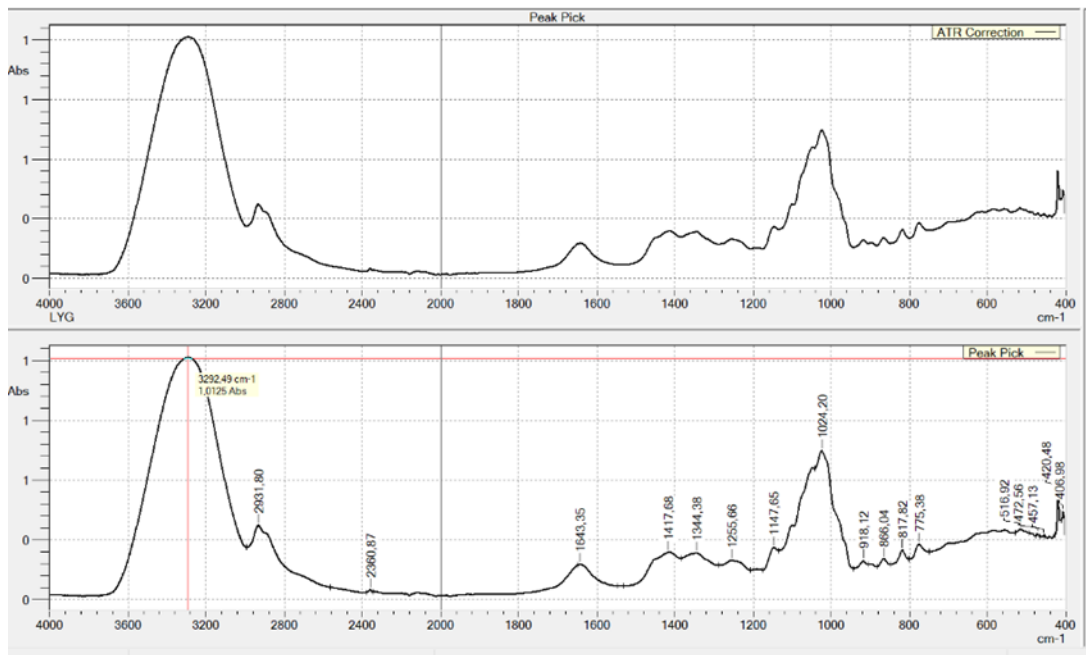
Όπως απεικονίζεται στο παραπάνω στιγμιότυπο είναι ξεκάθαρη η διαφορά ύψους στις κορυφές. Η αιτία της διαφοράς ύψους αυτών των κορυφών οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε στη διαφορά περιεκτικότητας σακχάρων στα μέλια και κυρίως στη διαφορετική περιεκτικότητα φρουκτόζης και γλυκόζης (Anjos, 2015).

Στη συνέχεια αντίστοιχα προέκυψαν οι παρακάτω ομαδοποιήσεις οι οποίες αφορούν τις μετρήσεις των δειγμάτων οινόμελων που πραγματοποιήθηκαν :



**Εικόνα 44:** Απεικόνιση ομαδοποιήσεων των φασμάτων των δειγμάτων οινόμελων μέσω PCA

Από το παραπάνω σχήμα είναι εμφανές ότι τα δείγματα οινόμελου είναι περισσότερο διασκορπισμένα στο χώρο, ωστόσο υπάρχουν δείγματα που διαφοροποιούνται. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα της μεθόδου παρατηρείται πως το οινόμελο που διαφοροποιείται περισσότερο από όλα βρίσκεται στο κάτω αριστερό τεταρτημόριο και πρόκειται για το οινόμελο με μέλι Λυγαριάς.



**Εικόνα 45:** Απεικόνιση φάσματος του οινόμελου με μέλι Λυγαριάς.

Βάσει βιβλιογραφίας οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή κυματαριθμών 970-1100 cm<sup>-1</sup> οφείλονται στην ύπαρξη γλυκόζης, ολιγοσακχαρίτων και πολυσακχαρίτων καθώς και αλκοολών συμπεριλαμβανομένης της αιθανόλης (Kumar, 2021).

Επιπροσθέτως τα οινόμελα που παράχθηκαν με μέλι **Ανθέων-Παλιούρι** καθώς και **Κάστανο** παρουσιάζουν μια μικρή διαφοροποίηση πιθανώς λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε σάκχαρα που περιείχε η πρώτη ύλη τους, το μέλι.

Στην περίπτωση των μετρήσεων των δειγμάτων από οινόμελα συμπεραίνεται πως είναι πολύ πιο δύσκολο να ομαδοποιηθούν καθώς οι διαφορές μεταξύ τους είναι ελάχιστες.

## 6. Συμπεράσματα

Η ανάλυση μελιού και οινόμελου με τη βοήθεια της FTIR, δίνει διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του μελιού επιτρέπει τη συγκέντρωση αρκετών πληροφοριών καθώς ανιχνεύονται πλήθος κορυφών. Οι περισσότερες πληροφορίες φαίνεται πως σχετίζονται με τα σάκχαρα, στην περιοχή αποτύπωσης των οποίων καταγράφησαν οι περισσότερες διαφοροποιήσεις. Με το FTIR είναι δυνατή η παρακολούθηση της συγκέντρωσης αλλά και της ποιότητας των σακχάρων, ενώ φαίνεται πως είναι δυνατή και η



διαφοροποίηση δειγμάτων με βάση την ποικιλία τους. Η αναγνώριση ποικιλίας στο μέλι είναι πολύ σημαντική, και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση περιπτώσεων νοθείας.

Στην περίπτωση των οινόμελων αντίθετα, καταγράφησαν πολύ λιγότερες κορυφές και φαίνεται πως αντλούνται λιγότερες πληροφορίες. Ωστόσο, η στατιστική επεξεργασία έδειξε πως κάποια οινόμελα μπορούν να διαφοροποιηθούν με βάση την ποικιλία του μελιού από το οποίο προήλθαν.

Η χρήση περισσότερων δειγμάτων θα μπορούσε στο μέλλον να οδηγήσει στην δημιουργία μιας βάσης δεδομένων που θα αντιστοιχίζε τόσο τα δείγματα μελιού όσο και οινόμελου στην αντίστοιχη ποικιλία μελιού, η οποία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποφυγή νοθείας με πολύ μικρό κόστος και σε πολύ μικρό χρόνο.

## Βιβλιογραφία

- Balogu, T., Towobola, O. (2017) « Production and Quality Analysis of Wine from Honey and Coconut Milk Blend Using *Saccharomyces cerevisiae*», *Fermentation*, Volume 3, Issue 2
- Cuenca, M., Ciesa, Φ., Romano, A., Robatscher, P., Scampicchio, M., Biasioli, F. (2016) « Mead fermentation monitoring by proton transfer reaction mass spectrometry and medium infrared probe», *Eur Food Res Technol*
- Coimbra, M., Gonçalves, F., Barros, A., Delgadillo, I. (2002) « Fourier transform infrared spectroscopy and chemometric analysis of white wine polysaccharide extracts» *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2002, vol. 50, issue 12, pages 3359-3622
- Gallardo-Velázquez, T., Osorio-Revilla, G., Loa, M., Rivera-Espinoza, Y. (2009) «Application of FTIR-HATR spectroscopy and multivariate analysis to the quantification of adulterants in Mexican honeys», *Food Research International*, vol. 42, issue 3, pages 313-318
- Grosan, C., Hategan, A., David, M., Magdas, D. (2023) « Untargeted metabolomic analysis of honey mixtures: Discrimination opportunities based on ATR-FTIR data and machine learning algorithms», *Microchemical Journal* vol.188
- Iglesias, A., Pascoal A., Choupina, A., Carvalho, C., Feás, X., Estevinho, L. (2014) « Developments in the Fermentation Process and Quality Improvement Strategies for Mead Production», *Molecules* 2014, vol. 19, pages 12577-12590
- Kumar, K., Giehl, A., Schweiggert, R., Patz, C. (2021) « Network analysis on Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopic data sets in an Eigen space layout: Introducing a novel

approach for analyzing wine samples», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 251

Tafere, D. (2021) «Chemical composition and uses of Honey: A Review», *Journal of Food Science and Nutrition Research*, vol. 4, pages 194-201

Ramalhosa, E., Gomes, T., Pereira, A., Dias, T., Estevinho, L. (2011) « Mead Production: Tradition Versus Modernity», *Advances in Food and Nutrition Research*, vol. 63, pages 102-116

Pereira, A., Oliveira, J., Mendes-Ferreira, A., Estevinho, L., Mendes-Faia, A. (2017) « Mead and Other Fermented Beverages», *Food and Beverages Industry 2017*, Pages 407-434

Pereira, A., Mendes-Ferreira, A., Oliveira, J., Estevinho, L., Mendes-Faia, A. (2015) « Mead production: effect of nitrogen supplementation on growth, fermentation profile and aroma formation by yeasts in mead fermentation», *Journal of the Institute of Brewing 2015*, vol. 121, pages 122-128

Pereira, A., Mendes-Ferreira, A., Dias, L., Oliveira, J., Estevinho, L., Mendes-Faia, A., (2019) « Volatile Composition and Sensory Properties of Mead», *Microorganisms 2019*, vol. 7, issue 10

Thrasylvoulou, A., Tananaki, C., Goras, G., Karazafiris, E., Dimou, M., Liolios, V., Kanelis, D., Gounari, S. (2018) « Legislation of honey criteria and standards», *Journal of Apicultural Research*, 2018, Vol. 57, No. 1, pages 88–96

Karabagias, I., Karabagias, V., Halatsi, E. (2017) « Honey Eating Habits in Greece: From Ancient Times to Present», *EC Nutrition Special Issue - 2017*, pages 13-14.

Kružík, V., Grégrová, A., Vaispacherová, L., Václavíková, E., Škorpilová, T., Rajchl, A., Čížková, H. (2022) « Characteristic parameters of honey wines and dessert meads», *Czech Journal of Food Sciences*, vol. 40, issue 1, pages 42–50

Czabaj, S., Kawa-Rygielska, J., Kucharska, A., Kliks, J. (2017) « Effects of Mead Wort Heat Treatment on the Mead Fermentation Process and Antioxidant Activity», *Molecules 2017*, vol. 22, issue 5

Theophanides, T. 2012. « Introduction to Infrared Spectroscopy», *Materials Science, Engineering and Technology*, chapter 1.

Κοντογιάννη, Β. (2022) «Ζυμώσεις και ενζυμικές δράσεις κατά την οινοποίηση», Οινολογία Ι, 2022. Διαθέσιμο στον ιστότοπο: <https://chem.uoi.gr/wp-content/uploads/2022/12/vi-zymomikites-alkooliki-zymosi.pdf>

Κούη, Μ., Χειλάκου, Ε., Θεοδωρακάς, Π., Δρίτσα, Β., Αβδελίδης, Ν., 2015. « Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών», κεφ. 7, σελ. 190 – 220.

Jaggi, N., Vij, D., ( 2015) « Fourier transform infrared spectroscopy», Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, ch. 9, pages 411–450.

«Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry», 2013. Διαθέσιμο στον ιστότοπο: <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/brands/thermo-scientific.html> (Ημερ. πρόσβασης 18-04-2023)

Samarghandian, S., Farkhondeh, T., Samini, F. (2017), « Honey and Health: A Review of Recent Clinical Research», Pharmacognosy Research 2017, vol. 9, issue 2, pages 121-127

Beullens, K., Kirsanov, D., Irudayaraj, J., Rudnitskaya, A., Legin, A., Nicolai, B., Lammertyn, J. (2006), «The electronic tongue and ATR–FTIR for rapid detection of sugars and acids in tomatoes.», Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 116, issues 1–2, pages 107-115

ΕΦΕΤ, Ευρωπαϊκοί & Διεθνείς Θεσμοί « Codex Alimentarius», 2023. Διαθέσιμο στον ιστότοπο <https://www.efet.gr/index.php/el/efet/home-4/codex-alimentarius> (Ημερ. Πρόσβασης 2-04-2023)

2001/110/ΕΚ, «Οδηγία του Συμβουλίου της 20ής Δεκεμβρίου 2001 για το μέλι», Διαθέσιμη στον ιστότοπο <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02001L0110-20140623&from=FR> (Ημερ. Πρόσβασης 2-04-2023)

2014/63/Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 15ης Μαΐου 2014 για την τροποποίηση της οδηγίας 2001/110/ΕΚ του Συμβουλίου για το μέλι. Διαθέσιμο στον ιστότοπο <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX%3A32014L0063> (Ημερ. Πρόσβασης 5-05-2023)

«Επιστήμη & Τεχνική των Υλικών», Εργαστηριακός Οδηγός, 2019, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

« Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2013», διαθέσιμο στον ιστότοπο: <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/brands/thermo-scientific.html> (Ημερ. Πρόσβασης 18-04-2023)

«Μέλι και Ιστορία». Διαθέσιμο στον ιστότοπο [http://www.gousiaris.gr/meli\\_istoria.html](http://www.gousiaris.gr/meli_istoria.html) (Ημερ. Πρόσβασης 2-05-2023)

CXS 12-1981, STANDARD FOR HONEY. Διαθέσιμο στον ιστότοπο [https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B12-1981%252FCXS\\_012e.pdf](https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B12-1981%252FCXS_012e.pdf) (Ημερ. Πρόσβασης 5-04-2023)

ΦΕΚ 239/23-02-2005, «Ταυτοποίηση αμιγών ελληνικών μελιών πεύκου, ελάτης, καστανιάς, ερείκης, θυμαριού, πορτοκαλιάς, βαμβακιού, ηλίανθου.»

«Τι ποικιλίες μελιού υπάρχουν και ποια είναι τα χαρακτηριστικά τους», διαθέσιμο στον ιστότοπο <https://wikifarmer.com/> (Ημερ. Πρόσβασης 2-05-2023)

Expert Group for Agricultural Markets, 2022 « Honey Market Presentation», διαθέσιμο στον ιστότοπο [https://agriculture.ec.europa.eu/system/files/2022-10/market-presentation-honey\\_autumn2022\\_en.pdf](https://agriculture.ec.europa.eu/system/files/2022-10/market-presentation-honey_autumn2022_en.pdf) (Ημερ. Πρόσβασης 7-04-2023)

IRAffinity-1S, Overview, διαθέσιμο στον ιστότοπο <https://www.ssi.shimadzu.com/products/ftir/ftir-spectroscopy/iraffinity-1s/index.html> (Ημερ. Πρόσβασης 20-05-2023)

Anjos O., Campos, M., Ruiz, P., Antunes, P. (2015), « Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey», Food Chemistry, Volume 169, Pages 218-223