



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

**ΜΠΣ «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ»**

**«Εκτίμηση της αυθεντικότητας και ανίχνευση της
νοθείας στο μέλι»**

**Αθανάσιος Σβερκούλης
Γεωπόνος – Τεχνολόγος Τροφίμων, Δ.Π.Θ.**

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: κ. Ανδρεάνα Πεξάρá

2023

**«Εκτίμηση της αυθεντικότητας και ανίχνευση της
νοθείας στο μέλι»**

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΣΒΕΡΚΟΥΛΗΣ

Αριθμός Μητρώο: M030621003

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: κ. Ανδρεάνα Πεξαρα

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ανδρεάνα Πεξαρα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Π.Θ.

Αλέξανδρος Γκόβαρης, Καθηγητής, Π.Θ.

Νικόλαος Σολωμάκος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Π.Θ.

Αφιέρωση

“FortesFortunaAdiuvat”

Ευχαριστίες

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. Ανδρεάνα Πεξαρά, η οποία με την πολύτιμη υποστήριξη και βοήθειά της με βοήθησε να ολοκληρώσω την διπλωματική μου εργασία. Την ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση της σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και την άμεμπτη συνεργασία μας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αρχικά την επιβλέπουσα κ. Πεξαρά Ανδρεάνα, Αναπληρώτρια καθηγήτρια Υγιεινής Τροφίμων Ζωικής Προέλευσης, του Τμήματος Κτηνιατρικής, της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, τον κ. Γκόβαρη Αλέξανδρο, Καθηγητή Υγιεινής Τροφίμων Ζωικής Προέλευσης, του Τμήματος Κτηνιατρικής, της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και τέλος τον κ. Σολωμάκο Νικόλαο, Αναπληρωτή καθηγητή Υγιεινής Τροφίμων Ζωικής Προέλευσης, του Τμήματος Κτηνιατρικής, της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου, στους γονείς μου και τον αδελφό μου, για την υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια, να ακολουθήσω τα όνειρα μου.

«Εκτίμηση της αυθεντικότητας και ανίχνευση της νοθείας στο μέλι»

Λέξεις κλειδιά: Μέλι, Αυθεντικότητα, Νοθεία, Μέθοδοι ανίχνευσης / εκτίμησης, Αναλυτικές τεχνικές

Περίληψη

Το μέλι είναι από τα προϊόντα φυσικής προέλευσης με τις μεγαλύτερες καταναλώσεις, όχι μόνο για τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, αλλά και τη θρεπτική του αξία και τις ευεγερτικές του ιδιότητες για τον καταναλωτή. Η σύσταση του μελιού και οι βιολογικές του ιδιότητες, διαφοροποιούνται ανάλογα με την βοτανολογική προέλευση και την γεωγραφική περιοχή που παράγεται. Το μέλι είναι από τα τρόφιμα που συχνά έχει επιχειρηθεί νοθεία. Νοθευμένα μέλια με προσθήκη σακχάρων ή μελιών κατώτερης ποιότητας ή μέλια με ετικέτες που παραπλανούν τον καταναλωτή σχετικά με τη γεωγραφική του προέλευση και τη βοτανολογική σύστασή του βρίσκονται να πωλούνται συχνά στην αγορά. Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για την εκτίμηση της αυθεντικότητας, αλλά και τον έλεγχο της νοθείας του μελιού.

Μεταξύ των μεθόδων περιλαμβάνονται, οι χρωματογραφικές μέθοδοι όπως ηυγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και η αέρια χρωματογραφία (GC), φασματοσκοπικές μέθοδοι με την υγρή χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (LC-MS), την αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (GC-MS), με την αξιόπιστη φασματοσκοπία μαζών σταθερής αναλογίας ισοτόπων (IRMS), την φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και την φασματοσκοπία μέσω πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMIR). Εφαρμόζονται επίσης και μοριακές τεχνικές όπως η αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης (PCR) και η Western – Blot και κάποιες άλλες μέθοδοι όπως η φασματομετρία χρόνου πτήσης με ιοντισμό εκρόφησης με Λέιζερ υποβοηθούμενο από τη μήτρα (MALDI-TOF-MS) και η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC).

Οι μέθοδοι αυτοί παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και περιορισμούς, με τη μέθοδο IRMS να παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα και η εφαρμογή της να είναι διεθνώς αναγνωρισμένη και τυποποιημένη. Αυτή η μέθοδος σε συνδυασμό με κάποια χρωματογραφική μέθοδο όπως η HPLC θα μπορούσε να αξιοποιηθεί αποτελεσματικά στον έλεγχο της νοθείας του μελιού.

Στην ανασκόπηση αυτή παρουσιάζονται οι κύριες μέθοδοι για την εκτίμηση της αυθεντικότητας και την ανίχνευση της νοθείας στο μέλι και τα αποτελέσματα των ερευνητικών εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς τους.

“Assessment of the authenticity and detection of adulteration of honey”

Keywords: Honey, Authenticity, Adulteration, Detection / assessment methods, Analytical techniques

Abstract

Honey is a widely consumed natural product, not only for its sensory attributes, but also for its nutritional value and beneficial effects on human health. The composition and biological properties of honey is variable and depend on its botanical and geographical origin. Honey is one of the most commonly adulterated foods and its fraud includes fraudulent admixing mainly with sugars or lower quality honey and incorrect labeling of honey's geographical origin or floral source. Over the last few decades, various methods have been developed to detect adulteration and authenticity of honey.

These methods are mainly chromatographic methods, such as high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography (GC), and mass spectrometry techniques, such as liquid chromatography – mass spectrometry (LC-MS), gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS), the reliable stable isotope ratio mass spectrometry (IRMS), Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMIR). Molecular techniques are also used such as polymerase chain reaction (PCR) and western blot and other techniques that include matrix assisted Laser desorption – time of flight – mass spectrometry (MALDI–TOF–MS) and differential scanning calorimetry (DSC).

These methods have advantages and limitations; the isotope ratio mass spectroscopy (IRMS) method has several advantages and its application is internationally recognized and standardized. This method combined with some chromatographic method such as HPLC could be tools used for evaluation of honey adulteration.

The present work reviews the analytical methods used to assess authenticity and detect adulteration in honey, emphasizing the results of the studies conducted to evaluate their effectiveness.

Συντομογραφία	Αγγλικός Όρος	Ελληνικός Όρος
Κ.Τ.Π.		Κώδικας Τροφίμων και Ποτών
ΠΓΕ		Προστατευόμενη Γεωγραφική Προέλευση
ΠΟΠ		Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης
σπ.ζ		Σπόρια ζυμών
Υ.Α.Α.Τ		Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων
AoAC	Association of Official Analytical Chemistry	Ένωση Αναλυτικής Χημείας
aw	Water activity	Συντελεστής ενεργού ύδατος
CBI	Confederation of British Industry	Συνομοσπονδία Βρετανών Βιομηχανιών
CFU	colony forming units	Αριθμός αποικιών
DFAs	DiFructose Anhydrites	Άνυδροι δισακχαρίτες
DIB – FBS	Digital Image- Based Flow-Batch System	Σύστημα δέσμης ροής με βάση την ψηφιακή εικόνα
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης
E150d		Εναμμώνιο θειώδες καραμελόχρωμα
FAO	Food and Agriculture Organization	Οργανισμός Τροφίμων και γεωργίας
FBH	Foreign Bee Honey	Ξένα μέλια
FTIR	Fourier Transform-infrared Spectroscopy	Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier
GC	Gas Chromatographic method	Αέρια χρωματογραφία
GC-FID	Gas Chromatography Flame Ionization Detection	Αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας

GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry	Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας
HFCS	High Fructose Corn Syrup	Σιρόπι καλαμποκιού υψηλής φρουκτόζης
HFIS	High FructoseInulin Syrup	Σιρόπι ινουλίνης υψηλής φρουκτόζης
HMF	5-hydroxymethyl- furanocarboxalde hyde	5-υδροξυμεθυλο- φουρανοκαρβοξυαλδεύδη
HPAEC-PAD	High Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Ditection	Χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ανταλλαγής ανιόντων με παλμική αμπερομετρική ανίχνευση
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
HPLC-DAD	High Performance Liquid Chromatography- Diode Array Detection	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανίχνευση συστοιχίας διόδων
HPLC–DAD– MS/MS	High Performance Liquid Chromatography – Diode Array Detection – tandem Mass Spectrometry	Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης με Ανίχνευση Συστοιχίας Διόδων – Δίδυμη Φασματομετρία Μαζών
HPLC-ECD	High Performance Liquid Chromatography- Electrochemical Detection	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ηλεκτροχημική ανίχνευση
HPLC– PAD	High Performance Liquid Chromatography - Pulsed Amperometric Ditection	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με παλμική αμπερομετρική ανίχνευση
HPTLC	High Performance Thin Layer	Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας υψηλής απόδοσης

	Chromatography	
HS-SPME	Head space solid – phase micro extraction	Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης headspace
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry	Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
IRMS	Stable Isotope Ratio Mass Spectrometry	Φασματοσκοπία μαζών σταθερής αναλογίας ισοτόπων
LC	Liquid Chromatography	Υγρή Χρωματογραφία
LC-MS	Liquid Chromatography – Mass Spectrometry	Υγρή Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας
LC-IRMS	Liquid chromatography – Isotope ratio mass spectrometry	Υγρή χρωματογραφία – Φασματομετρία μάζας αναλογίας ισοτόπων
LD50	Lethal Dose 50	Ποσότητα που ευθύνεται για το θάνατο του 50% ενός πληθυσμού πειραματόζων.
LDA	Linear Discriminant Analysis	Γραμμική ανάλυση διαχωρισμού
LOD	Limit of Detection	Όριο ανίχνευσης
MALDI-TOF – MS	Matrix Assisted Laser Desorption – Time Of Flight – Mass Spectrometry	Φασματομετρία χρόνου πτήσης με ιοντισμό εκρόφησης μαζί με Λείζερ υποβοηθούμενο από τη μήτρα
mEq	milliequivalent	χιλιοστοϊσοδύναμο
MGO	Methylglyoxal	Μεθυλογλυοξάλη
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography	Μεσαίας πίεσης υγρή χρωματογραφία
MS	Mass Spectrometry	Φασματομετρία μάζας
NADPH	Nicotinamide adenine dinucleotide	Φωσφορικό δινουκλεοτιδικό υδρογόνο νικοτιναμιδίου-αδενίνης

	phosphate hydrogen	
NBH	Native bee honey	Ντόπια μέλια
NIR Spectroscopy	Near Infrared Spectroscopy	Φασματοσκοπία στο εγγύ ζυπέρυθρο
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Φασματοσκοπία μέσω πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
PCA	Principal Component Analysis	Ανάλυση κύριων συνιστωσών
PCR	Polymerase chain reaction	Αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης
SCIRA	Mass Spectrometry of the Stable Carbon Isotope Ratio	Φασματομετρία μάζας σταθερής αναλογίας ισοτόπων άνθρακα
SDS-PAGE	Sodium Dodecyl Sulfate – Polyacrylamide Gel Electrophoresis	Ηλεκτροφόρηση πρωτεϊνών σε πήγμα πολυακρυλαμιδίου υπό μετουσιωτικές συνθήκες
SDS-PAGE immunoblot	Sodium Dodecyl Sulfate – Polyacrylamide Gel Electrophoresis immumoblot	Ηλεκτροφόρηση πρωτεϊνών σε πήγμα πολυακρυλαμιδίου υπό μετουσιωτικές συνθήκες και με ανοσοαποτύπωση
SIFT-MS	Selected Ion Flow Tube – Mass Spectrometry	Φασματομετρία μάζας σωλήνων ροής επιλεγμένων ιόντων
UV-Vis	ultraviolet – visible	υπεριώδες – ορατό

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή	13
Κεφάλαιο 1^ο	16
1.1 Ιστορικά στοιχεία	16
1.2 Ορισμός του μελιού	18
1.3 Πηγές προέλευσης μελιού.....	18
1.4 Ταξινόμηση μελιών	20
1.5 Η μελισσοκομία στην Ελλάδα και στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	21
Κεφάλαιο 2^ο	23
2.1 Η χημική σύνθεση του μελιού.....	23
2.1.1 Υδατάνθρακες	25
2.1.2 Οργανικά οξέα.....	27
2.1.3 Ένζυμα.....	29
2.1.4 Μέταλλα, Ιχνοστοιχεία και Τέφρα.....	31
2.1.5 Πρωτεΐνες και Ελεύθερα Αμινοξέα	32
2.1.6 HMF.....	34
2.1.7 Βιταμίνες.....	36
2.1.8 Νερό – Υγρασία	37
2.1.9 Πτητικές Ουσίες του μελιού.....	38
2.1.10 Φλαβονοειδή.....	39
2.1.11 Κολλοειδή	40
2.1.12 Αλκαλοειδή του μελιού.....	40
2.1.13 Γυρεόκοκκοι	42
2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες του μελιού	43
2.2.1 Η Γεύση, το άρωμα και το χρώμα του μελιού.....	43
2.2.2 Η κρυστάλλωση του μελιού	49
2.2.3 Το ιξώδες και η ρευστότητα του μελιού.....	55
2.2.4 Η πυκνότητα του μελιού.....	57
2.2.5 Μικροοργανισμοί στο μέλι	58
2.2.6 Η ζύμωση του μελιού.....	60
2.2.7 Η αντιμικροβιακή και αντιοξειδωτική δράση του μελιού.....	61
2.2.8 Άλλες φυσικές ιδιότητες του μελιού	64
Κεφάλαιο 3^ο	68
3.1 Επίσημος έλεγχος του μελιού: Εθνική και Ενωσιακή Νομοθεσία.....	68
3.1.1 Επισημάνση του μελιού	69
3.2 Ποιότητα του μελιού και διεθνή νομοθεσία	69
3.2.1 Ποιοτικά κριτήρια με βάση την νομοθεσία.....	70
Κεφάλαιο 4^ο	71
4.1 Νοθεία στο μέλι	71
4.1.1 Άμεσος τρόπος Νοθείας.....	74
4.1.2 Έμμεσος τρόπος Νοθείας Μελιού	79
4.1.3 Οι κίνδυνοι στην ανθρώπινη υγεία από τη νοθεία του μελιού	81
4.2 Αυθεντικότητα συγκριτικά με την Γεωγραφική και Βοτανική Προέλευση.....	82

Κεφάλαιο 5°	84
5.1 Μέθοδοι Αυθεντικοποίησης και Ανίχνευσης Νοθείας.....	84
5.1.1 Μεθοδολογία προσδιορισμού φυσικοχημικών χαρακτηριστικών....	85
5.1.2 Μελισσοπαλινολογικές αναλύσεις	86
5.1.3 Χρωματογραφικές τεχνικές	87
5.1.4 Φασματομετρία μάζας σε συνδυασμό με χρωματογραφικές τεχνικές.....	88
5.1.5 Φασματοσκοπία μαζών σταθερής αναλογίας ισοτόπων (Stable Isotope Ratio Mass Spectrometry–IRMS).....	89
5.1.6 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infrared Spectroscopy).....	90
5.1.7 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance–NMR)	91
5.1.8 Μοριακές τεχνικές	91
5.1.9 Άλλες τεχνικές	92
Συμπεράσματα	99
Βιβλιογραφία	101

Εισαγωγή

Το μέλι ορίζεται ως η φυσική γλυκιά ουσία, που παράγεται από τις μέλισσες του είδους *Apis mellifera*, προερχόμενο είτε από το νέκταρ των φυτών ή από εκκρίσεις ζώντων μερών φυτών, είτε από εκκρίματα εντόμων απομυζούντων ευρισκόμενα πάνω στα ζώντα μέρη φυτών, τα οποία συλλέγονται από τις μέλισσες και έπειτα με ειδικές επεξεργασίες και ύλες του σώματος τους, αναμειγνύονται, αποθηκεύονται, αφυδατώνονται, εναποθηκεύονται και φυλάσσονται στις κηρύθρες, προκειμένου να ωριμάσουν (2014/63/EU).

Η σύσταση του μελιού και οι βιολογικές του ιδιότητες, διαφοροποιούνται σύμφωνα με την βοτανολογική πηγή και την γεωγραφική περιοχή. Το μέλι είναι ένα από τα προϊόντα φυσικής προέλευσης με τις μεγαλύτερες καταναλώσεις, όχι μόνο για την γεύση, αλλά και την θρεπτική του αξία. Ταξινομείται ως προϊόν με ιδιαίτερα υψηλή διατροφική, αλλά και οικονομική αξία, λόγω των ιδιοτήτων του.

Το μέλι εκτός από υψηλή διατροφική αξία έχει μια σειρά από ευεργετικά οφέλη για την υγεία του ανθρώπου λόγω της θεραπευτικής (Blasa, et al., 2007), αντιοξειδωτικής (Lachman, et al., 2010; Meda, et al., 2005), αντιμικροβιακής (Escuredo, et al., 2012; Vandamme, et al., 2013), αντιαλλεργικής (Watanabe, et al., 2014), αντιφλεγμονώδους (Van Den Berg, et al., 2008), αντιαλλεργικής (Vandamme, et al., 2013) και αντι-ογκολογικής δράσης (Jaganathan, et al., 2011).

Εξαιτίας, των παραπάνω σημαντικών ιδιοτήτων του, το μέλι έχει γίνει στόχος νοθείας μέσω ακατάλληλων/ δόλιων μεθόδων και εμπορικής εκμετάλλευσης με αποτέλεσμα να πωλούνται στην αγορά νοθευμένα μέλια ή μέλια με ετικέτες που παραπλανούν τον καταναλωτή, όσον αφορά τη γεωγραφική προέλευση και βοτανολογική σύσταση τους (Bogdanov, et al., 2008). Όταν η βοτανολογική προέλευση του μελιού, προέρχονται από ένα μόνο είδος φυτού, είναι αυτό που βρίσκεται υψηλά στις προτιμήσεις των καταναλωτών, λόγω της υψηλής ποιοτικής τους σύστασης και αποτελούν στόχο πρόσμιξης με φθηνότερα μέλια προερχόμενα από πολλά είδη φυτών, έτσι ώστε να αποκομίσουν υψηλά κέρδη οι άμεσα εμπλεκόμενοι (Soares, et al., 2015).

Πρακτικές νοθείας, όπως η υπερβολική σίτιση και η τροφοδοσία των μελισσών με σακχαρόζη ή άλλα σάκχαρα, η συγκομιδή πριν από την ωρίμανση και η υπερβολική χρήση κτηνιατρικών φαρμάκων, εξακολουθούν να εκτελούνται από ορισμένους παραγωγούς σε όλο τον κόσμο, για να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις της ανταγωνιστικής αγοράς (Bogdanov, et al., 2004; Sahinler, et al., 2005; Guler, et al., 2007). Σε παγκόσμιο επίπεδο, η γνησιότητα του μελιού και κυρίως η πιστοποίηση του, αφορά 2 κύριους τομείς. Αρχικά την παραγωγή του, ειδικά με ζητήματα που σχετίζονται κυρίως με την προσθήκη τεχνητών γλυκαντικών και την επισημασμένη προέλευση (γεωγραφική ή/και βοτανική).

Διάφορες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της αυθεντικότητας και της προέλευσης του μελιού. Διακρίνονται σε κλασικές και μοντέρνες μέθοδοι. Οι κλασικές είναι ο έλεγχος των φυσικοχημικών παραμέτρων του μελιού (pH, περιεχόμενο σακχάρων , ενζυματική δραστηριότητα, ποσοστό υγρασίας, οσμή κ. ά.) και η μικροσκοπική εξέταση των γυρεόκοκκων ενώ, οι μοντέρνες είναι χρωματογραφικές μέθοδοι όπως η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High

Performance Liquid Chromatography – HPLC), η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry – MS), η φασματοσκοπία υπερύθρου (Infrared Spectroscopy – IS) , ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) και οι μοριακές τεχνικές, όπως η τεχνική αποτυπώματος Western (Western blot) και η Αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης σε πραγματικό χρόνο (Real-time polymerase chain reaction - RT-PCR) (LingChin, et al., 2020). Ιδιαίτερη θέση στις μεθόδους ελέγχου της αυθεντικότητας και εντοπισμού της νοθείας, έχει η Ανάλυση Σταθερών Ισοτόπων Άνθρακα (Stable Carbon Isotopic Ratio Analysis - SCIRA). Η χρήση της SCIRA, έχει επίσης προταθεί για την αξιολόγηση νοθείας του μελιού που πραγματοποιείται από υπερβολική τροφοδότηση συμπληρωμάτων διατροφής, στις αποικίες μελισσών (Soares, et al., 2017).

Εναλλακτικές χρωματογραφικές προσεγγίσεις, έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των σακχάρων στο μέλι, δηλαδή υψηλής απόδοσης χρωματογραφία ανταλλαγής ανιόντων με παλμική αμπερομετρική ανίχνευση (High-Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection / HPAEC–PAD), αέρια χρωματογραφία συζευγμένη, με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας, (Gas Chromatography Flame Ionization Detection / GC-FID) ή φασματομετρία μάζας (Gas Chromatography Mass Spectrometry /GC-MS). Σε σύγκριση με άλλες αναλυτικές προσεγγίσεις, γενικά, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι, έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν είναι καταστροφικές, παρέχουν γρήγορη, απλή και χαμηλού κόστους ανάλυση διαλογής (Soares, et al., 2017).

Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας, είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση της διεθνούς επιστημονικής βιβλιογραφίας, των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της αυθεντικότητας και την ανίχνευση της νοθείας στο μέλι. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στην λεπτομερή περιγραφή των μεθόδων, μαζί με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων των ερευνητικών εργασιών, που έχουν πραγματοποιηθεί για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς τους.

Μεθοδολογία

Πραγματοποιήθηκε περιγραφική βιβλιογραφική ανασκόπηση σύμφωνα με προηγουμένως καθιερωμένες αρχές (Webster, et al., 2002; Creswell, 2012).

Ακολουθηθήκαν τρία βασικά βήματα: α) επιλογή των κατάλληλων λέξεων-κλειδιών και των συνδυασμών τους, β) επιλογή των βάσεων δεδομένων και εκτέλεση των αναζητήσεων και (γ) καταγραφή και παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Η χρονική περίοδος αναζήτησης έχει οριστεί από το 2000 έως σήμερα (αρχές 2023) και συμπεριλήφθησαν άρθρα και πηγές δημοσιευμένες στην ελληνική και αγγλική γλώσσα. Επιλέχθηκαν οι λέξεις-κλειδιά, σύμφωνα με τις έννοιες που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας έρευνας, όπως παρουσιάζονται στην περίληψη (Μέλι “Honey”, Αυθεντικότητα “Authenticity”, Νοθεία “Fraud” “Adulteration”, Μέθοδοι ανίχνευσης, εκτίμησης/Αναλυτικές τεχνικές “Detection,

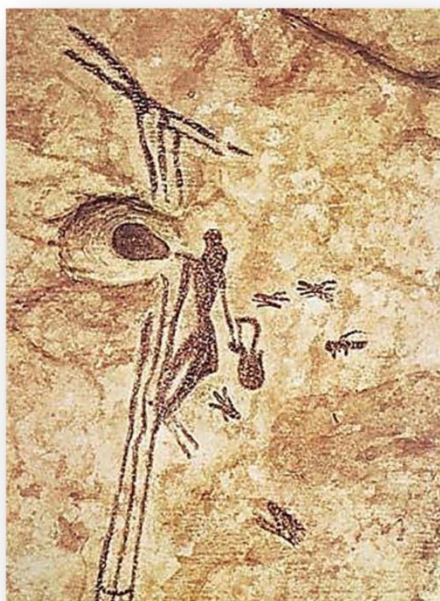
Estimation methods” “Analytical techniques”). Οι λέξεις-κλειδιά συνδυάστηκαν μεταξύ τους, η βασική («Μέλι» “Honey”) με κάθε μία ή περισσότερες λέξεις-κλειδιά) για να ανακτηθούν τα άρθρα που ενδιαφέρουν, με τη βοήθεια της λογικής Boolean, χρησιμοποιώντας την επιλογή «ΚΑΙ» και «Η΄» (κατά περίπτωση) για να προκύψουν πιο εστιασμένα αποτελέσματα. Οι αναζητήσεις πραγματοποιήθηκαν χωριστά για κάθε συνδυασμό λέξεων-κλειδιών και εφαρμόστηκαν στις περιλήψεις, στον τίτλο και στις λέξεις-κλειδιά των δημοσιεύσεων σε επιστημονικά περιοδικά σε βάσεις δεδομένων (Scopus, PubMed, ResearchGate). Πραγματοποιήθηκε επίσης αναζήτηση στο Google, συνδυάζοντας ανά ζεύγη τις λέξεις-κλειδιά και ορισμένους πρόσθετους όρους (π.χ. βάση δεδομένων, ιστότοπος) για τη συλλογή περαιτέρω υλικού τόσο από την επιστημονική όσο και από τη μη δημοσιευμένη βιβλιογραφία («γκρίζα βιβλιογραφία»), όπως π.χ δελτία τύπου, ιστοσελίδες αρχών υγείας ή ασφάλειας τροφίμων, κ.λπ.

Η εργασία επικεντρώθηκε στην παρουσίαση των μεθόδων εκτίμησης της αυθεντικότητας και ανίχνευσης της νοθείας στο μέλι, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους, που παρουσιάζουν κατά την εφαρμογή τους και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων τους. Παρουσιάζονται τα δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας που παρουσιάζουν και συγκρίνουν τις εφαρμοζόμενες μεθόδους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.1 Ιστορικά στοιχεία

Η μέλισσα εικάζεται ότι εμφανίστηκε στον πλανήτη, πριν από 65 εκατομμύρια χρόνια και το μέλι μέχρι τον 16ο αιώνα μ.χ., ήταν το μοναδικό ζαχαρώδες, μη επεξεργασμένο τρόφιμο (Crane, 1999).



Εικόνα 1 : Απεικόνιση συλλογής μελιού σε σπηλαιογραφίες της 6^{ης} χιλιετίας στην Ισπανία (Crane, 1999).

Το μέλι αναφέρεται σε διάφορα αρχαία συγγράμματα, όπως στην Οδύσσεια και την Ιλιάδα, επισημαίνοντας τις θεραπευτικές ιδιότητές του. Οι Έλληνες, οι Ασσύριοι και άλλοι, χρησιμοποιούσαν το μέλι ως φάρμακο από τα αρχαία χρόνια (Crane, 1999).



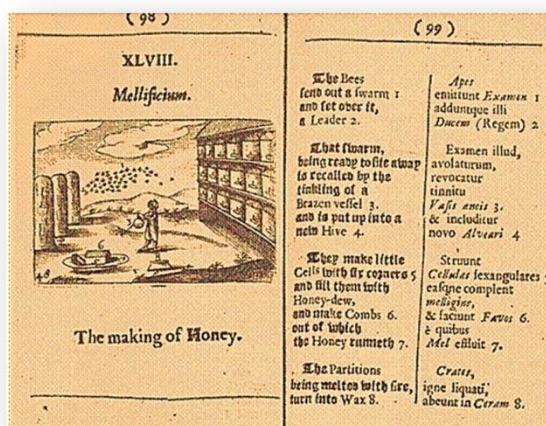
Εικόνα 2 : Απεικόνιση ενός αρχαίου μελισσοκόμου στον τάφο του Pa-Bu-Sa (650 π.Χ.) (Crane, 1999).

Πολλοί ιστορικοί υποστηρίζουν πως, ο Ιπποκράτης, πατέρας της Ιατρικής, χρησιμοποιούσε το μέλι ως θεραπεία για διάφορες ασθένειες, όπως για παράδειγμα την δυσκοιλιότητα. Ο Δημόκριτος, συμπεριλάμβανε πάντοτε στην διατροφή του το μέλι και πίστευε ότι βοηθάει στην μακροζωία (Μπίκος, 1991). Ο Γαληνός πίστευε πως για την θεραπεία δηλητηριάσεων και εντερικών παθήσεων, το μέλι αποτελούσε το καλύτερο φάρμακο.



Εικόνα 3: Ο Ιπποκράτης συνιστούσε την χρήση μελιού εναντίον διαφόρων ασθενειών(Crane, 1999).

Εντοπίζουμε το μέλι από την αρχαιότητα μέχρι τις ημέρες μας, σε διάφορους τομείς της καθημερινής ζωής, από την μαγειρική, μέσω συνταγών που έχουν διασωθεί (Edwards, 2001), μέχρι ιατρικών τεχνικών, όπως στο βιβλίο του ιατρού Αβικέννα (1000 μ.χ.) “Κανόνες της Ιατρικής”, που συνιστούσε για την θεραπεία των πληγών, επίδεσμο με μέλι.



Εικόνα 4: Εγχειρίδιο για μαθήματα μελισσοκομίας του 1658 (Crane, 1999).

Στην νεότερη εποχή, η εκτεταμένη χρήση της ζάχαρης, παραγκώνισε το μέλι με αποτέλεσμα να μειωθεί η χρήση του, αλλά και της μελισσοκομίας γενικότερα, με κύριο σκοπό την παραγωγή του κεριού, μέχρι, όμως την παραγωγή παραφίνης από πετρέλαιο (Bogdanov, et al., 2008).

Σήμερα, το μέλι αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της μεσογειακής διατροφής, η οποία έχει αναδειχθεί ως μία από τις ανώτερες διατροφές, με θετικά αποτελέσματα στην υγεία του ανθρώπου (Bogdanov, et al., 2008).

1.2 Ορισμός του Μελιού

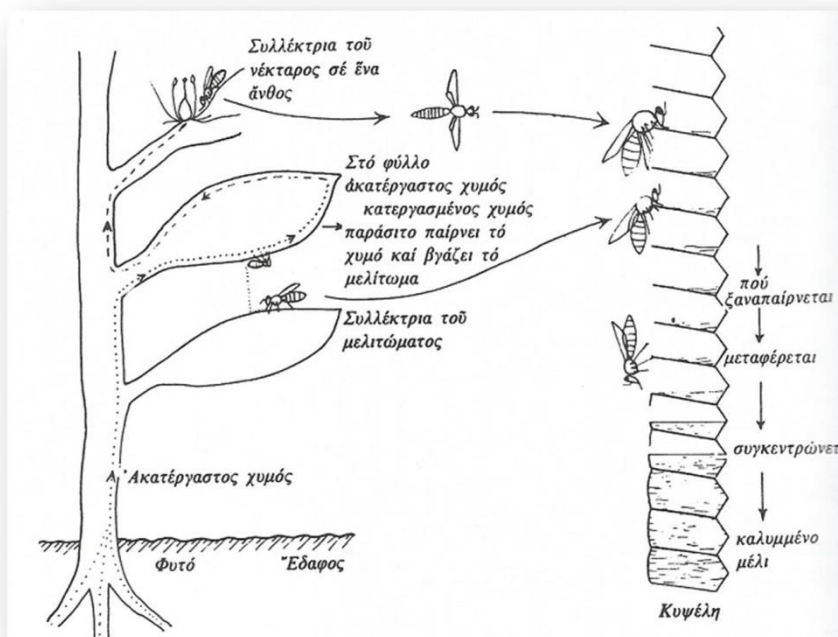
Μέλι είναι η φυσική γλυκιά ουσία που παράγουν οι μέλισσες του είδους *Apis mellifera* από το νέκταρ των φυτών ή από εκκρίσεις ζώντων μερών των φυτών ή εκκρίματα εντόμων απομυζούντων, φυτά ευρισκόμενα πάνω στα ζώντα μέρη των φυτών, τα οποία οι μέλισσες συλλέγουν, μετατρέπουν αναμειγνύοντας με ειδικές ύλες του σώματος τους, αποθέτουν, αφυδατώνουν, εναποθηκεύουν και φυλάσσουν στις κηρύθρες της κυψέλης, προκειμένου να ωριμάσουν (FAO, 2001).

1.3 Πηγές προέλευσης μελιού

Οι μέλισσες στην αρχή, συλλέγουν τον κατεργασμένο χυμό, από τα φυτά, το λεγόμενο και ως νέκταρ, που αποτελεί την πρώτη ύλη του μελιού.

Τα μελιτώματα σχηματίζονται από απομυζούντα παράσιτα των φυτών, τα οποία συλλέγουν το χυμό, τον επεξεργάζονται στο πεπτικό τους σύστημα με αποτέλεσμα την δημιουργία του μελιτώματος, καλύπτοντας με αυτό της διατροφικές τους ανάγκες. Η περίσσεια ποσότητα, αποβάλλεται σε μορφή σταγονιδίων, η οποία στην συνέχεια συλλέγεται από τις μέλισσες, από τα σώματα των απομυζούντων παρασίτων, ή ακόμα και από το φύλλωμα των φυτών

στο οποίο πέφτει. Στα ανθόμελα, οι μέλισσες συλλέγουν το νέκταρ απευθείας από τα άνθη των φυτών (Bogdanov, et al., 2002).



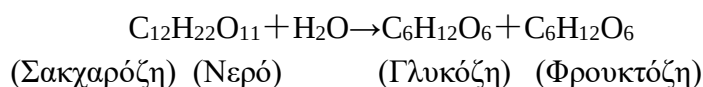
Εικόνα 5: Απεικόνιση των προελεύσεων του μελιού (Λέντζος, 2017).

Στην συνέχεια, το νέκταρ ή το μελίτωμα, μεταφέρεται στην κυψέλη και ταυτόχρονα εμπλουτίζεται με σάλιο από τις μέλισσες, με αποτέλεσμα να το κάνει υγρό. Μέσα στις κυψέλες, διανέμετε στις εργάτριες μέλισσες και τους κηφήνες, για να μεταφερθούν στα κελιά. Κατά την διαδικασία αυτή, προσθέτεται συνεχώς σάλιο, το οποίο μεταβάλλει την συγκέντρωση των σακχάρων. Όλη η διαδικασία κατά την οποία το νέκταρ ή το μελίτωμα πηγαίνει από την μία μέλισσα στην άλλη, “πιπιλίζεται” πολλές φορές σε διάστημα 15-20 λεπτών, το οποίο βοηθάει στην συμπίκνωσή του.

Έπειτα, τοποθετείται στα κελιά και μέσα σε ένα διάστημα αρκετών ημερών, το νερό εξατμίζεται σε ποσοστό 50% - 60% και η πυκνότητα του υγρού σε σάκχαρα έχει αυξηθεί κατά 70% - 80% και μετά οι μέλισσες για να προστατεύσουν αυτό το συμπίκνωμα το καλύπτουν με ένα λεπτό στρώμα από κερί. Ωστόσο, χαρακτηριστικό είναι η ζύμωση και το ξίνισμα, εκείνων των μελιών τα οποία περιέχουν 21% ή περισσότερη υγρασία, παρά την ύπαρξη καλύμματος.

Στην συνέχεια, το μελίτωμα ή το νέκταρ εξελίσσονται σε μέλι, διότι μεταβάλλεται η χημική σύσταση των σακχάρων τους, όπως ένα μείγμα φρουκτόζης και γλυκόζης που αποτελούν τη σακχαρόζη, υπό την επίδραση ενζύμων, όπως η διαστάση ή η ιμπερτάση, τα οποία ενσωματώνονται στο νέκταρ από το σάλιο των μελισσών.

Η μεταβολή προβάλλεται στην επόμενη χημική εξίσωση:



Το πολωσίμετρο είναι το όργανο, με το οποίο ελέγχουμε αυτή τη χημική αντίδραση. Αν το διάλυμα περιέχει σακχαρόζη, το επίπεδο του φωτός στρέφεται προς τα δεξιά, ενώ, εάν το διάλυμα περιέχει ένα μείγμα με ίσα επίπεδα φρουκτόζης και γλυκόζης, στρέφεται προς τα αριστερά (Prost, 1979; Zamber, et al., 1984).

1.4 Ταξινόμηση Μελιών

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, τα μέλια που κυκλοφορούν στο εμπόριο ταξινομούνται με βάση την προέλευση ή με τον τρόπο παραγωγής τους (Κ.Τ.Π., 2016).

Πίνακας 1: Ταξινόμηση μελιών με βάση την προέλευση και τον τρόπο παραγωγής (Bogdanov, et al., 2002).

Ανάλογα με την Προέλευση	Ανάλογα με τον τρόπο Παραγωγής
Μέλι ανθέων ή νέκταρος	Μέλι κηρύθρας
Μέλι μελιτώματος	Μέλι με τεμάχια κηρύθρας
	Μέλι στραγγισμένο
	Μέλι φυγοκεντρήσεως
	Μέλι πίεσεως
	Διηθημένο μέλι

Τα κυριότερα είδη μελιού είναι τα ακόλουθα:

A) Ανάλογα με την προέλευση:

1. *Μέλι ανθέων ή μέλι νέκταρος*: το μέλι που λαμβάνεται από το νέκταρ φυτών όπως μέλι θυμαριού, ερείκης, βαμβακιού, φλαμουριάς, καστανιάς κ.α. (Μανίκης, 1990).
2. *Μέλι μελιτώματος*: το μέλι λαμβάνεται κυρίως από εκκρίματα εντόμων απομυζούντων φυτά (*Hemiptera*) ευρισκόμενα πάνω στα ζώντα μέρη των φυτών ή εκκρίσεις προερχόμενες από ζώντα μέρη των φυτών (Κ.Τ.Π., 2016).

B) Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής ή/και παρουσίας:

1. *Μέλι κηρήθρας*: μέλι το οποίο εναποθέτουν οι μέλισσες στα επικαλυμμένα κελιά κηρήθρων, τα οποία είναι κατασκευασμένα από τις ίδιες ή φύλλα κηρήθρας τα οποία γίνονται από κερί και στις οποίες δεν υπάρχει γόνος, ενώ μπορεί να πωληθούν ολόκληρες κηρήθρες ή κομμάτια αυτών.

2. *Μέλι με τεμάχια κηρήθρας*: το μέλι που περιλαμβάνει τεμάχια κηρήθρας.
3. *Μέλι στραγγισμένο*: το μέλι που επιδέχεται στράγγιση των αποσφραγισμένων κηρήθρων που δεν περιέχουν γόνο.
4. *Μέλι φυγοκεντρήσεως*: το μέλι που συλλέγεται με φυγοκέντρηση των αποσφραγισμένων κηρήθρων που δεν περιέχουν γόνο.
5. *Μέλι πίεσεως*: το μέλι συλλέγεται με πίεση, εκείνων των κηρήθρων που δεν περιέχουν γόνο, χωρίς θέρμανση ή με ήπια θέρμανση έως 45 °C.
6. *Διηθημένο μέλι*: το μέλι που συλλέγεται με την απομάκρυνση ξένων ανόργανων ή οργανικών ουσιών, με στόχο την αφαίρεση σημαντικού ποσοστού της γύρης που περιέχει φυσικά κάθε μέλι.

Το μέλι ζαχαροπλαστικής είναι μια ιδιαίτερη κατηγορία στο μέλι και δεν ανήκει στις παραπάνω κατηγορίες, διότι είναι:

Το μέλι το οποίο α) είναι κατάλληλο για βιομηχανικές χρήσεις ή ως συστατικό σε άλλα τρόφιμα που στην συνέχεια υφίστανται μεταποίηση και β) μπορεί:

- Να παρουσιάζει ασυνήθιστη γεύση ή οσμή
- Να έχει αρχίσει να υφίστανται ή να έχει υποστεί ζύμωση
- Να έχει υπερθερμανθεί (Κ.Τ.Π., 2016)

1.5 Η μελισσοκομία στην Ελλάδα και στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Η παγκόσμια παραγωγή του μελιού κυμαίνεται στους 1.200.000 τόνους ετησίως, με κυρίαρχο παραγωγό την Κίνα, στην οποία παράγεται το περισσότερο μέλι. Στην Ευρώπη, η Γαλλία, η Ισπανία και η Ελλάδα κατέχουν τις πρώτες θέσεις.

Ειδικότερα, η ελληνική παραγωγή κυμαίνεται στους 17 χιλιάδες τόνους ετησίως, με το κυριότερο είδος μελιού να είναι το πευκόμελο σε ποσοστό ~65%, το θυμαρίσιο μέλι ~10% και ακολουθεί το μέλι ελάτης ~5-10% περίπου. Διαπιστώνουμε ότι κατά κύριο λόγο το μεγαλύτερο ποσοστό του μελιού που παράγεται στην Ελλάδα, είναι μέλι μελιτώματος και όχι ανθέων.

Η μελισσοκομία σύμφωνα με το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (Υ.Α.Α.Τ.) “είναι ο κλάδος της εντομολογίας που μελετά την ζωή της μέλισσας (*Apis mellifera* L) ή ο κτηνοτροφικός τομέας που ασχολείται με τη φροντίδα και τη διαχείρισης των αποικιών των μελισσών” (Υπ.Α.Α.Τ., 2022).

Είναι από τις λίγες οικονομικές δραστηριότητες που συμβάλλουν στη διαχείριση των φυσικών πόρων και παράλληλα είναι φιλική προς το περιβάλλον (Fao, 2017).

Στα τέλη της δεκαετίας του 2000, ο ρυθμός παραγωγής της μελισσοκομίας στην Ελλάδα αυξήθηκε κατά 3%, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα κράτη μέλη της Ε.Ε. (CBI, 2008).

Στην Ελλάδα, η μελισσοκομία αποτελεί το 2,4% της αξίας της ζωικής παραγωγής και το 0,55% της συνολικής αξίας της ζωικής παραγωγής (Κιτσοπανίδης, 2006), ωστόσο, η συμβολή της δεν περιορίζεται μόνο οικονομικά, αλλά βοηθάει στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής, μέσω της επικονίασης και άλλους τρόπους που δεν είναι δυνατόν να ποσοτικοποιηθούν (Θρασυβούλου, 1998).

Πίνακας 2: Ο καταγεγραμμένος αριθμός των κυψελών και η ποσότητα παραγωγής μελιού στην Ευρώπη το 2018 (Ε.Ε., 2018).

Χώρα Προέλευσης	Μέλι σε τόνους	Αριθμός Κυψελών
Λετονία	2.000	103.000
Λιθουανία	4.000	197.000
Ισπανία	36.000	2.961.000
Κροατία	7.400	419.000
Κύπρος	600	51.000
Λουξεμβούργου	128	6.000
Πολωνία	22.300	1.633.000
Πορτογαλία	10.800	768.000
Μάλτα	40	4.000
Ολλανδία	1.800	82.000
Ουγγαρία	26.000	1.239.000
Ρουμανία	30.900	1.849.000
Αυστρία	5.000	373.000
Γαλλία	19.800	1.454.000
Γερμανία	28.000	879.000
Ελλάδα	15.000	1.361.000
Ηνωμένο Βασίλειο	6.600	244.000
Ιταλία	23.000	1.494.000
Δανία	2.500	120.000
Εσθονία	1.300	49.000

Φιλανδία	2.100	72.000
Σλοβακία	4.100	302.000
Βέλγιο	1.800	60.000
Βουλγαρία	11.800	783.000
Ιρλανδία	300	25.000
Τσεχία	10.100	673.000
Σλοβενία	1.700	205.000
Σουηδία	3.500	174.000

Το έτος 2013, τα κράτη-μέλη υλοποίησαν ένα προγράμματα για την περαιτέρω ανάπτυξη της μελισσοκομίας εντός των χωρών της ένωσης, σε μία χρονική διάρκεια 3 χρόνων και 50% κοινοτική χρηματοδότηση, σύμφωνα με τον κανονισμό (Ε.Ε.) 1308/2013 του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου .

Οι κύριες δράσεις του προγράμματος που υλοποιήθηκε στην χώρα μας, ήταν:

- i. τεχνική βοήθεια προς τους μελισσοκόμους και τις ομάδες μελισσοκόμων
- ii. Εξορθολογισμός της νομαδικής μελισσοκομίας
- iii. Μέτρα στήριξης των εργαστηρίων ανάλυσης φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μελιού
- iv. Εφαρμοσμένη έρευνα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1 Η χημική σύνθεση του μελιού

Το μέλι κυρίως αποτελείται από γλυκόζη και φρουκτόζη, αλλά περιέχει επίσης αμινοξέα, φαινολικές ενώσεις, οργανικά οξέα, βιταμίνες, μέταλλα, λιπίδια, ένζυμα και άλλα φυτοχημικά στοιχεία (Baltrusaityte, etal., 2007).

Η σύνθεσή του μελιού και οι βιολογικές ιδιότητες του, διαφοροποιούνται ανάλογα με την βοτανολογική προέλευση και την γεωγραφική περιοχή

(Alzahrani, etal., 2012). Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μέση χημική σύσταση του ιταλικού μελιού όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Η μέση χημική σύσταση του ιταλικού μελιού, ερευνώντας 145 δείγματα από μέλια ανθέων και 28 μελιτώματα (Bontempo, etal., 2017).

Συστατικά	Μέλι ανθέων		Μέλι από μελιτώματα	
	Διακύμανση τιμής	Μέση τιμή	Διακύμανση τιμής	Μέση τιμή
pH	3,3-5,4	4,0	4,5-5,9	4,9
Τέφρα (%)	0,1-1,2	0,32	0,4-1,1	0,75
Αγωγιμότητα (ms/cm)	0,15-2,06	0,64	1,01-1,69	1,33
HMF (mg/Kg)	0,0-11,9	5,1	0,0-8,2	2,4
Γλυκόζη (%)	23,4-39,2	31,98	13,4-31,9	22,5
Μαλτόζη (%)	-	-	0,5-11,2	6,24
Υγρασία (%)	14,9-23,0	17,2	13,0-18,9	15,9
Φρουκτόζη (%)	28,0-46,1	38,52	22,2-33,9	28,35
Σουκρόζη (%)	0,0-0,7	3,29	0,01-12,0	3,68
Προλίνη (mg/Kg)	264-1205	550	290-673	452
Διαστάση (DU)	8,6-51,0	22,92	10,4-37,2	23,45

Η έρευνα πάνω στα συστατικά του μελιού (Εικόνα 6), μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το βοτανολογικό προφίλ του, αλλά και την ποιοτική κατηγορία του. Αυτοί οι φυσικοχημικοί παράμετροι, μπορούν να μειώσουν ή να αυξήσουν την εμπορική και ποιοτική του αξία του μελιού, πάντα μαζί με τους κανονισμούς της εθνικής, ενωσιακής και Διεθνούς Νομοθεσίας.



Εικόνα 6: Η χημική σύσταση του μελιού (Λέντζος, 2017).

2.1.1 Υδατάνθρακες

Το μέλι κυρίως περιέχει σάκχαρα και νερό. Η ζάχαρη αντιπροσωπεύει το 95-99% της ξηρής ύλης του μελιού. Η πλειοψηφία αυτών των σακχάρων είναι D-φρουκτόζη (38.2%) και D-γλυκόζη (31.3%), τα οποία αντιπροσωπεύουν το 85-95% των συνολικών σακχάρων (Εικόνα 7). Υπάρχουν 6 υδατάνθρακες που απορροφούνται εύκολα από το σώμα. Άλλα σάκχαρα που συμπεριλαμβάνονται (Πίνακας 4) είναι οι δισακχαρίτες, όπως η μαλτόζη, η σουκρόζη και η ισομαλτόζη, ενώ παρατηρούνται και ορισμένοι ολιγοσακχαρίτες (Aurongzed, et al., 2011; Khan, et al., 2007).

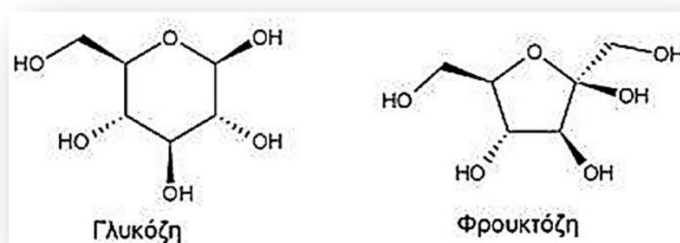
Πίνακας 4: Οι κύριοι υδατάνθρακες του μελιού (Kaskoniene, et al., 2010).

Κύριοι Υδατάνθρακες	Μέση περιεκτικότητα (%)	Διακύμανση (%)
Σουκρόζη	2,3	2,7-16
Φρουκτόζη-Γλυκόζη	1,19	1,06-1,21
Μαλτόζη και διάφοροι ολιγοσακχαρίτες	7,3	
Φρουκτόζη	39,3	21,7-53,9
Γλυκόζη	32,9	20,4-44,4
Άλλα σάκχαρα	1,5	
Σύνολο	83,3	

Έχει αναφερθεί ότι στο μέλι περιέχονται πάνω από 600 ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου ενός μεγάλου αριθμού υδατανθράκων. Άλλοι υδατάνθρακες που περιέχει είναι:

Γεννοβιόζη, ισομαλτόζη, ισομαλτοτριόζη, 1-κετόζη, 6-κετόζη, κοτζιμπιόζη, μαλτόζη, μαλτοτετραόζη, μαλτοτριόζη, λακτουλόζη, μελιβιόζη, μελεξιτόζη, ισομαλτουλόζη, ραφινόζη, σακχαρόζη, τρεμαλόζη, τυρανόζη (Israili, 2014).

Τα σάκχαρα στο νέκταρ είναι κυρίως σουκρόζη, η οποία έχει μεγάλα μόρια. Οι μέλισσες παράγουν ένα ένζυμο (ιμβερτάση), το οποίο διασπά κάθε μόριο σουκρόζης σε γλυκόζη και φρουκτόζη (σάκχαρα τα οποία δεν συναντώνται ούτε στο νέκταρ ούτε και στα μελιτώματα), αλλά, μαζί με την εξάτμιση της περίσσειας νερού, τα μόρια της σουκρόζης μετατρέπονται σε μικρότερα σάκχαρα. Κατά την ωρίμανση τροποποιούνται και τα σάκχαρα. Η γλυκύτητα οφείλεται κυρίως στη φρουκτόζη (περίπου 38,5%) και τη γλυκόζη (περίπου 31,0%).



Εικόνα 7: Στερεοχημεία της γλυκόζης & της φρουκτόζης (Λέντζος, 2017).

Η γλυκόζη είναι επι των πλείστων αδιάλυτη και η συγκέντρωσή της, επηρεάζει την κλίση του μελιού για κρυστάλλωση (Tosi, et al., 2004). Η φρουκτόζη είναι ένα σάκχαρο, υγροσκοπικό, διότι απορροφά υγρασία από την ατμόσφαιρα. Αντίθετα η γλυκόζη και η σουκρόζη, είναι πολύ λιγότερο υγροσκοπικά σάκχαρα, με αποτέλεσμα οι υγροσκοπικές ιδιότητες του μελιού, να οφείλονται εξ ολοκλήρου στο σάκχαρο της φρουκτόζης. Ελάχιστα μέλια είναι πλουσιότερα σε γλυκόζη, παρά σε φρουκτόζη, σύμφωνα με την μέση σύσταση του μελιού.

Η μέση σύσταση των σακχάρων που περιέχονται, εξαρτάται από το είδους του μελιού, αν είναι μέλι ανθέων ή είναι μέλι από μελιτώματα (Bogdanov, et al., 2002).

Πίνακας 5: Οι κύριοι υδατάνθρακες σε είδη μελιού (Kaskoniene, et al., 2010).

Συστατικά	Μέλι μελιτωμάτων		Μέλι Ανθέων	
	Μέση Τιμή	Διακύμανση	Μέση Τιμή	Διακύμανση
Φρουκτόζη	28,35	22,2-33,9	38,52	28,0-46,1
Γλυκόζη	22,5	13,4-31,9	31,98	23,4-39,2
Σουκρόζη	3,68	0,01-12,0	3,29	0,0-7,0
Μαλτόζη	6,24	0,5-11,2	-	-

Όπως παρατηρείται στον παραπάνω Πίνακα 5, τα ανθόμελα περιέχουν περισσότερα σάκχαρα σε απλή μορφή (γλυκόζη και φρουκτόζη), σε αντίθεση με τα μέλια των μελιτωμάτων, που περιέχουν λιγότερους δισακχαρίτες και ανώτερα σάκχαρα.

Η μαλτόζη, ως φυσικό συστατικό, παρατηρείται κυρίως στα μελιτώματα και η συγκέντρωσή της είναι υψηλότερη από αυτή της σουκρόζης.

Οι χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες που έχει το μέλι, όπως για παράδειγμα, η υψηλή πυκνότητα, το υψηλό ιξώδες, η φυσική τάση για κρυστάλλωση, η υγροσκοπικότητα και οι αντιβακτηριακές ιδιότητες οφείλονται στις υψηλές συγκεντρώσεις των σακχάρων του. Οι μέλισσες επομένως φτιάχνουν το μέλι τόσο συμπυκνωμένο, με συνέπεια να εμποδίζετε η ανάπτυξη μυκήτων και άλλων μικροοργανισμών.

2.1.2 Οργανικά Οξέα

Οργανικό οξύ, ονομάζεται κάθε οργανική χημική ένωση, με όξινες ιδιότητες. Τα οργανικά οξέα που συναντάμε πιο συχνά, είναι τα καρβοξυλικά οξέα, η οξύτητα των οποίων οφείλεται στην χαρακτηριστική ομάδα καρβοξύλιο ($-\text{COOH}$). Τα οργανικά οξέα στην βιομηχανία των τροφίμων χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για την συντήρηση, εξαιτίας της βακτηριοκτόνου δράσης τους, αλλά και στην ικανότητα τους να τροποποιούν το pH, με αποτέλεσμα τον περιορισμό ή ακόμα και την παύση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών (Machado, et al., 2018).

Η μέση τιμή του pH στο μέλι διακυμαίνεται μεταξύ 3,3 και 5,9 (Πίνακας 3).

Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα 3, τα μέλια ανθέων έχουν χαμηλή μέση τιμή pH 4 (με εύρος pH 3,3-5,4), συγκριτικά από τα μελιτώματα, που ισούται με 4,9 (με εύρος pH 4,5-5,9). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ορισμένα, από την ανίχνευση υψηλότερης συγκέντρωσης γλυκόζης (και κατ' επέκταση γλυκονικού οξέος) στα ανθόμελα.

Η συνολική οξύτητα του μελιού είναι 29,12 meq/Kg, η διακύμανση της τιμής είναι από 8,68 μέχρι 59,49 meq/kg με τυπική απόκλιση 10,33 meq/Kg.

Τα οργανικά οξέα απαρτίζουν το 0,57% του μελιού συμπεριλαμβανομένου και του γλουκονικού οξέως το οποίο σχηματίζεται από την ενζυματική πέψη της γλυκόζης. Τα οργανικά οξέα είναι υπεύθυνα για την οξύτητα του μελιού και διαμορφώνουν σε σημαντικό βαθμό τα γευστικά χαρακτηριστικά του (Aurongzeb, et al., 2011).

Οργανικά οξέα στο μέλι: οξικό, βουτυρικό, καπροϊκό, κιτρικό, φερουλικό, φορμικό, γλυκονικό, γαλακτικό, μηλεϊνικό, μηλικό, 2-μεθυλ-επτανοϊκό, εννεανοϊκό, οκτανοϊκό, οξαλικό, παλμιτικό, φθαλμικό, προπιονικό, πυρογλουταμινικό, ηλεκτρικό και βαλεριανικό (Israili, 2014).

Το κιτρικό οξύ μπορεί να έχει σπουδαίο ρόλο στην διάκριση των μελιών ανάλογα με την προέλευση τους, μελιτώματα ή μέλια ανθέων (Suarez-Luquea, etal., 2003)

Το γλυκονικό οξύ είναι το σημαντικότερο από τα οργανικά οξέα του μελιού και δημιουργείται από την επίδραση του ενζύμου της οξειδάσης της γλυκόζης, σε μόρια γλυκόζης με ταυτόχρονη παραγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Goldberg, etal., 2009). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου και άλλες ενώσεις, είναι υπεύθυνες σε σημαντικό βαθμό για την αντιβακτηριακή και αντιμικροβιακή δράση του μελιού. Στην συγκέντρωση του γλυκονικού οξέως παρατηρούνται διακυμάνσεις, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται και η γεύση του μελιού.



Εικόνα 8: Αντίδραση μετατροπής της γλυκόζης σε γλυκονικό οξύ (Λέντζος, 2017).

2.1.3 Ένζυμα

Τα ένζυμα στο μέλι είναι από τα κυριότερα χαρακτηριστικά που το κάνουν ευεργετικό και ιδιαίτερα σημαντικό για τον άνθρωπο (Aurongzed, etal., 2011; Bogdanov, etal., 2008). Τα κύρια ένζυμα που περιέχει το μέλι, είναι η ιμβερτάση, η διαστάση και η οξειδάση της γλυκόζης (Olaitan, etal., 2007). Αυτά τα ένζυμα παράγονται στους υποφαρυγγικούς αδένες των εργατριών μελισσών.

Τα περισσότερα ένζυμα προσθέτονται στο πεπτικό σύστημα των μελισσών, κατά το χρονικό διάστημα της επεξεργασίας και της ωρίμασης (Aurongzed, etal., 2011; White, 1975). Τα ένζυμα που η προέλευση τους είναι φυτική, είναι η καταλάση, φωσφατάση, διαστάση κ.α. Η οξειδάση της γλυκόζης, η οποία παρουσιάζεται στο μέλι προέρχεται από τις μέλισσες και συγκεκριμένα από τους υποφαρυγγικούς αδένες τους, ενώ η οξική φωσφατάση προέρχεται από τα φυτά.

Ορισμένα ένζυμα που περιέχει το μέλι είναι: η οξική φωσφορυλάση, α-γλυκοσιδάση, γλυκογενάση, ινουλινάση, λιπάση, μυελοϋπεροξειδάση, υπεροξειδάση, πολυφαινολοξειδάση, σουκράση, υπεροξείδιο δισμουτάσης (Israili, 2014).

Πίνακας 6: Τα ένζυμα που υπάρχουν στο μέλι(Israili, 2014).

Ένζυμα των υποφαρυγγικών αδένων των μελισσών.	
Ιμπερτάση	Διαχωρίζει την σουκρόζη σε γλυκόζη και φρουκτόζη, είναι πολύ θερμοευαίσθητη σε σχέση με την αμυλάση.
Διαστάση (Αμυλάση)	Διαχωρίζει το άμυλο, θερμοευαίσθητη, δεν έχει αναγνωριστεί ο ακριβής ρόλος της, στην παραγωγή του μελιού- εικάζεται πως βοηθά την πέψη των μελισσών.
Οξειδάση της γλυκόζης	Οξειδώνει την γλυκόζη σε γλουκονικό οξύ και υπεροξειδίο του υδρογόνου με την παρουσία νερού, είναι πολύθερμοευαίσθητη σε σχέση με την ιμπερτάση.
Ένζυμα των φυτών (στο νέκταρ και τα μελιτώματα)	
Καταλάση	Ρυθμίζει τη λειτουργία της γλυκοξειδάσης, η δράση της είναι ελέγχει την ισορροπία του H ₂ O ₂
Διαστάση (Αμυλάση)	Ένα ελάχιστο ποσοστό από αυτή, προέρχεται από τα φυτά.
Οξική Φωσφατάση	Υπάρχει στο νέκταρ των φυτών, την γύρη και το μέλι.

Αναλυτικότερα, τα ένζυμα που περιέχει το μέλι δρουν με τον εξής τρόπο (Crane, 1990; Χαριζάνης, 1996; Israili, 2014; Bogdanov, etal., 2008):

i. Η ιμπερτάση (α-γλυκοσειδάση), που συναντάται τόσο στο νέκταρ όσο και στα μελιτώματα, διασπά τη σουκρόζη με την διαδικασία της υδρόλυσης, σε φρουκτόζη και γλυκόζη. Η διάσπαση αυτή συνεχίζεται και μετά τη συγκομιδή του μελιού αλλά και κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του. Η ύπαρξη της β-γλυκοσειδάσης αναφέρθηκε για πρώτη φορά το έτος 1986 χωρίς όμως να προσδιορίζεται η προέλευσή της αν δηλαδή προέρχεται από τις μέλισσες ή τα φυτά.

ii. Η οξειδάση της γλυκόζης, λειτουργεί μόνο σε μέλι που είναι διαλυμένο ή ανώριμο και εμφανίζει μέγιστη δραστηριότητα όταν η συγκέντρωση των σακχάρων είναι 25-30%. Αυτό το ένζυμο είναι υπεύθυνο για την παραγωγή του

γλυκονικού οξέος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), το οποίο στη συνέχεια διαχωρίζεται σε νερό και οξυγόνο.

Η δημιουργία του H_2O_2 και η διάσπασή του σε νερό και οξυγόνο είναι συνεχής καθ' όλη τη διάρκεια μετατροπής του νέκταρος σε μέλι. Σε περίπτωση που οι συνθήκες το επιτρέψουν και η συγκέντρωσή του στο μέλι παραμένει σταθερή, του παρέχει προστασία από διάφορους μικροοργανισμούς. Για αυτό το λόγο, η επάλειψη ενός υδατικού διαλύματος μελιού σε ανοιχτές πληγές μπορεί να έχει θετική επίδραση σε αυτή. Η δράση της οξειδάσης της γλυκόζης χρησιμοποιείται ως δείκτης ποιότητας του μελιού γιατί η δράση της ελαττώνεται σταδιακά μέχρις ότου σταματήσει, με την ολοκλήρωση της ωρίμανσης του, καθώς η δράση της είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης των σακχάρων (Machado, et al., 2018).

iii. Η διαστάση (αμυλάση) είναι υπεύθυνη για τη διάσπαση του αμύλου. Ο ρόλος της στην παραγωγή του μελιού δεν είναι διευκρινισμένος. Από το έτος 1914 όμως διαπιστώθηκε ότι είναι έντονα θερμοευαίσθητη, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις διάφορες αναλύσεις μελιών για να δούμε αν το μέλι έχει υποστεί θερμική επεξεργασία, λειτουργώντας ως δείκτης θερμικής κατεργασίας του μελιού.

Γενικά, όταν σε ένα μελίσσι υπάρχει υψηλή ροή νέκταρος ή μελιτωμάτων, οι μέλισσες έχουν λιγότερο χρόνο για να εμπλουτίσουν το μέλι με αποτέλεσμα να έχει μικρές συγκεντρώσεις ενζύμων. Αντίστοιχα, νέκταρ από άνθη που έχουν υψηλή συγκέντρωση σε σάκχαρα, απαιτούν λιγότερη κατεργασία για να παραχθεί μέλι, οπότε περιέχουν και χαμηλότερες συγκεντρώσεις των ενζύμων διαστάση και ιμβερτάση.

iv. Το ένζυμο καταλάση, προέρχεται από τα φυτά, διαχωρίζει το H_2O_2 και συναντάται στο νέκταρ των ανθέων και τη γύρη. Μέλια που δεν περιέχουν το ένζυμο καταλάση έχουν ισχυρότατες αντιμικροβιακές ιδιότητες, λόγω της παρουσίας του H_2O_2 . Χαρακτηριστικά παραδείγματα, είναι τα μέλια από λευκό τριφύλλι, τα πευκόμελα κ.α..

v. Η οξική φωσφατάση είναι ένα ένζυμο με φυτική προέλευση. Η παρουσία του στο μέλι θεωρείται μάλλον τυχαία καθώς μέχρι σήμερα δεν είναι γνωστός κάποιος συγκεκριμένος ρόλος του συγκεκριμένου ενζύμου στην παραγωγή του μελιού (Πικουλός, 1986).

Η παρουσία χαμηλών επιπέδων ενζύμων πιθανόν να οφείλεται σε θερμική κατεργασία του μελιού αλλά πριν καταλήξουμε σε κάποιο συμπέρασμα πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν ότι υπάρχουν μέλια τα οποία φυσιολογικά εμφανίζουν χαμηλό ενζυμικό δυναμικό.

2.1.4 Μέταλλα, Τέφρα και Ιχνοστοιχεία.

Τα ανόργανα, μη πτητικά υπολείμματα στο μέλι, μετά από την καύση του, ονομάζεται τέφρα (ash) και περιέχει μέταλλα, ιχνοστοιχεία ή μακροστοιχεία. Η ολική τέφρα του μελιού διακυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 1%, ενώ συχνά παρατηρείται από 0,1% μέχρι 0,3%.

Το μέλι περιέχει ποικίλες ποσότητες μετάλλων που κυμαίνονται από 0,02g / 100g έως 1,03g / 100g, ενώ το κάλιο (Κ) είναι το πιο άφθονο στοιχείο καταλαμβάνοντας το ένα τρίτο της συνολικής περιεκτικότητας (DeFerrer, etal., 2004; Bogdanov, etal., 2007; Chakir, etal., 2011). Ιχνοστοιχεία όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός και το μαγγάνιο και μακροστοιχεία όπως το κάλιο, το νάτριο και το ασβέστιο, παίζουν σπουδαίο ρόλο στα βιολογικά συστήματα. Τα στοιχεία αυτά συμβάλλουν στις φυσιολογικές αποκρίσεις, επηρεάζουν τον γενικό μεταβολισμό, τη βλάστηση, τα κυκλοφορικά συστήματα καθώς και την αναπαραγωγή ως καταλύτες διαφόρων βιοχημικών αντιδράσεων (Staniskiene, 2006). Μερικά βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος και το αλουμίνιο, μπορεί να είναι τοξικά αν υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια υπολειμμάτων (Bratu, etal., 2005; Tuzen, etal., 2005).

Πίνακας 7: Τα ανόργανα συστατικά που περιέχει το μέλι σε ppm (Machado, etal., 2018).

Μακροστοιχεία	Μέσος Όρος	Μέσος Όρος	Ιχνοστοιχεία	
	σε	σε		
	ανοιχτόχρωμα μέλια	σκουρόχρωμα μέλια		
Μαγνήσιο	19	35	Όσμιο	Στρόντιο
Νάτριο	18	76	Μόλυβδος	Βισμούθιο
Θείο	58	100	Νικέλιο	Γάλλιο
Ασβέστιο	49	51	Κασσίτερος	Χρυσός
Φώσφορος	35	47	Ψευδάργυρος	Γερμάνιο
Χλώριο	52	113	Λίθιο	Βάριο
Μαγγάνιο	0,3	4,1	Βανάδιο	
Πυρίτιο (SiO ₂)	9	14		
Σίδηρος	2,4	9,4	Βηρύλλιο	
Χαλκός	0,3	0,6	Ζιρκόνιο	
Κάλιο	205	1676	Χρώμιο	Άργυρος

Αρχικά τα ελεύθερα μέταλλα του εδάφους, απορροφούνται από το ριζικό σύστημα των φυτών και τελικά φτάνουν στο μέλι, μέσω των μελιτωμάτων ή του νέκταρος, τα οποία συλλέγονται μέσω των μελισσών. Η συγκέντρωση των ανόργανων συστατικών που ενδέχεται να υπάρχουν σε ένα μέλι, μπορεί να επηρεάσει τον χρωματισμό του, αλλά αυτό εξαρτάται και από τις βοτανολογικές πηγές του, από τις οποίες έχουν τραφεί οι συλλέκτριες μέλισσες. Επιπλέον, τα ανόργανα συστατικά ενδέχεται να είναι προϊόντα, τα οποία πιθανόν να προέρχονται από τους χώρους που αποθηκεύεται το μέλι ή από το περιβάλλον (Ioannidou, etal., 2005).

Τα μέλια ανοιχτού χρωματισμού, περιέχουν μικρότερες συγκεντρώσεις σε μέταλλα συγκριτικά με τα μέλια σκούρου χρωματισμού, χωρίς να αποτελεί κανόνα, καθώς το χρώμα του μελιού επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες που μέχρι σήμερα δεν έχουν μελετηθεί στο βαθμό που θα έπρεπε. Για παράδειγμα, τα μέλια ελαιοκάμβης και μηδικής που έχουν ανοιχτό χρώμα και τα μέλια του τριφυλλιού και του δενδρολίβανου με μέση σκουρότητα χρώματος, εμφανίζουν χαμηλή συγκέντρωση σε τέφρα. Τα μέλια με σκούρο χρώμα προέρχονται από ερείκη και εμφανίζουν υψηλό ποσοστό σε τέφρα αλλά κυρίως είναι τα μέλια από μελιτώματα (Nalda, et al., 2005; Pisani, et al., 2008).

2.1.5 Πρωτεΐνες και Ελεύθερα Αμινοξέα

Στο μέλι περιέχονται 18 ελεύθερα αμινοξέα ανιχνεύσιμα σε ελάχιστες συγκεντρώσεις και 20 πρωτεΐνες.

Οι πρωτεΐνες, έχουν πολύ σημαντική διατροφική αξία κυρίως για τις μέλισσες. Χωρίς την παρουσία των πρωτεϊνών, ο γόνος δεν μπορεί να αναπτυχθεί και το μελίσσι είναι καταδικασμένο να πεθάνει. Οι κύριες ομάδες πρωτεϊνών του μελιού, είναι αλβουμίνες, πεπτόνες, νουκλεοπρωτεΐνες και γλοβουλίνες, με σημαντικότερη να είναι η αλβουμίνη.

Αναλόγως με τις πηγές προέλευσης των πρωτεϊνών, ενδέχεται να παρουσιάζονται διαφορετικές ομάδες πρωτεϊνών, σε κάθε είδος μελιού. Πρέπει να τονιστεί, ότι μόνο οι 4 πρωτεΐνες ανιχνεύονται σε όλα τα μέλια, από τις 20 συνολικά που έχουν βρεθεί (Πίνακας 8).

Κάποια από τα ελεύθερα αμινοξέα είναι: α-αλανίνη, β-αλανίνη, ασπαραγίνη, γ-αμινοβουτυρικό οξύ, ορνιθίνη, φαινυλαλανίνη, προλίνη, σερίνη, θειονίνη, τρυπτοφάνη, βαλίνη (Israili, 2014).

Πίνακας 8: Τα σημαντικότερα αμινοξέα που περιέχει το μέλι (Kivrak, 2015).

AMINOΞΕΑ	ΑΘΟΜΕΛΑ (ppm)	ΜΕΛΙ ΜΕΛΙΤΩΜΑΤΩΝ (ppm)
Τα ελεύθερα αμινοξέα		
Ασπαρτικό οξύ + ασπαραγίνη	55	113
Γλουταμινικό οξύ + γλυκίνη	49	195
Προλίνη	850	1057
Φαινυλαλανίνη	559	110

Σύνολο	1746 (0,17%)	1784 (0,18%)
Πρωτεϊνογόνα αμινοξέα		
Ασπαρτικό οξύ	252	177
Λευκίνη	115	79
Ισολευκίνη	80	62
Φαινυλαλανίνη	86	69
Γλουταμινικό οξύ	139	101
Βαλίνη	84	67
Σύνολο	1204 (0,12%)	858 (0,09%)

Τα αμινοξέα (Πίνακας 8) αποτελούν τις υπομονάδες των πρωτεϊνών. Ειδικότερα, η προέλευση των αμινοξέων του μελιού είναι οι ίδιες οι μέλισσες, συναντώνται σε όλα τα μέλια και ορισμένα από αυτά εντοπίζονται και στα φυτά (White, 1975; Inglesias, et al., 2004).

Η προλίνη είναι το αμινοξύ που συναντάμε σε υψηλές συγκεντρώσεις. Από το σύνολο των αμινοξέων στα διάφορα μέλια συναντάται σε ποσοστό 50% με 85% (Inglesias, et al., 2004). Ρυθμίζει την προσθήκη της ιμβερτάσης στο νέκταρ και εκκρίνεται από τους υποφαρυγγικούς αδένες των μελισσών (Χαριζάνης, 1996).

Τα ελεύθερα αμινοξέα, βρίσκονται σε υψηλότερες συνολικές συγκεντρώσεις συγκριτικά με τα πρωτεϊνικά αμινοξέα, στο μέλι (Πίνακας 3).

Σχετικά υψηλές ποσότητες αμινοξέων εντοπίζονται στη γύρη, στο βασιλικό πολτό και στο γόνο ενώ χαμηλότερες στο μέλι και στο δηλητήριο των μελισσών. Το μέλι περιέχει περίπου 0.5% πρωτεΐνες ενώ το κερί καθόλου.

Οι μέλισσες προσθέτουν μία πρωτεΐνη στο μέλι, που ονομάζεται ντεφενσίνη-1 (defensin-1), η οποία είναι παρούσα στο ανοσοποιητικό σύστημα όλων των μελισσών. Οι ερευνητές έχουν σχετίσει την αντιβακτηριδιακή ικανότητα του μελιού στα πεπτίδια, γλυκοπεπτίδια και τις πρωτεΐνες που περιέχει το μέλι. Με την συνεχή έρευνα αυτή η πρωτεΐνη, ενδέχεται κάποια μέρα να χρησιμοποιηθεί για την θεραπεία μολύνσεων και την ανάπτυξη καινούργιων φαρμάκων, τα οποία θα μπορέσουν να καταπολεμήσουν τα βακτήρια που έχουν ανεπτυγμένη αντοχή στα αντιβιοτικά (Kwakman, et al., 2012).

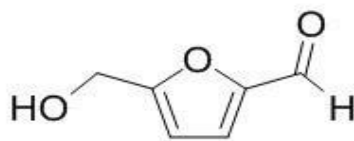
Επίσης η συγκέντρωση των πρωτεϊνών στο μέλι αποτελεί δείκτη της ποιότητας του. Οι πρωτεΐνες στο μέλι προέρχονται από το νέκταρ, την γύρη και τις μέλισσες.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φυτικών πρωτεϊνών και των πρωτεϊνών από τις μέλισσες έχει μεγάλη σημασία διότι, θα μπορέσει να αποτελέσει σημαντικό δείκτη στην ποιότητα του μελιού. Οι πρωτεΐνες που προέρχονται από τις μέλισσες, έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος από εκείνες των φυτικών πηγών. Ανιχνεύονται διαφορετικές πρωτεΐνες, διαφορετικού μοριακού βάρους στα μέλια εξαιτίας των διαφορετικών ειδών που συλλέγονται από τις μέλισσες.

Η κατάταξη των πρωτεϊνών στο μέλι θεωρείται ιδιαίτερα χρήσιμος δείκτης, συμμετέχοντας στην γεωγραφική και βοτανολογική προέλευση του (Wang, et al., 2009).

2.1.6 HMF

Η HMF (5-υδροξυμεθυλο-φουρανοκαρβοξαλδεύδη, Εικόνα 9) , από τα παράγωγα του φουρανίου, είναι αυτή που συναντάται σε μεγαλύτερη συχνότητα και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σημασία και η οποία συναντάται και στο μέλι . Οι ουσίες αυτές, τα παράγωγα του φουρανίου, στο μέλι συνθέτονται όταν τα σάκχαρα του υφίστανται θερμική επεξεργασία ή λόγω της μακροχρόνιας αποθήκευσής του. Η παραγωγή αυτών των ουσιών γίνεται ακόμα και με την θέρμανση του μελιού στους 50 °C (Αλυσσανδράκης, 2007; Perez-Arquillue, et al., 1994).



Εικόνα 9: Στερεοχημικός τύπος της HMF (Λέντζος, 2017).

Η HMF, είναι μια οργανική ένωση που σχηματίζεται από την αφυδάτωση ορισμένων σακχάρων (VanPutten, et al., 2013). Πρόκειται για ένα λευκό στερεό χαμηλής τήξης (αν και τα εμπορικά δείγματα είναι συνήθως κίτρινα) τα οποία είναι ιδιαίτερα διαλυτά τόσο στα ύδατα, όσο και στους οργανικούς διαλύτες. Το μόριο αποτελείται από ένα δακτύλιο φουρανίου, που περιέχει και λειτουργικές ομάδες αλδεϋδης και αλκοόλης.

Η HMF δύναται να σχηματιστεί σε τρόφιμα που περιέχουν γλυκόζη , μετά από θέρμανση ή κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος. Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων ως πρόσθετο που βελτιώνει τη γεύση τους (Abraham, et al., 2011).

Ωστόσο, δεν συναντάται σε νωπά τρόφιμα, ενώ παράγεται φυσιολογικά σε τρόφιμα που περιέχουν ζάχαρη και μαγειρεύονται ή υποβάλλονται σε διαδικασία ξήρανσης. Μαζί με πολλές άλλες ουσίες, που σχετίζονται με την γεύση και το χρώμα, η HMF σχηματίζεται στην αντίδραση Maillard καθώς και κατά την διάρκεια της καραμελοποίησης. Σε αυτά τα τρόφιμα παράγεται αργά κατά την

διάρκεια της αποθήκευσης. Οι όξινες συνθήκες ευνοούν την παραγωγή HMF (Arribas-Lorenzo, et al., 2010).

Το νωπό μέλι περιέχει λιγότερο από 15 mg/kg ανάλογα με την τιμή του pH, της θερμοκρασίας, της ηλικίας (Ruiz-Matute, et al., 2010). Το πρότυπο Codex Alimentarius, απαιτεί το μέλι να έχει λιγότερο από 40 mg/kg HMF, για να εξασφαλιστεί ότι το μέλι δεν έχει υποβληθεί σε θέρμανση κατά την επεξεργασία, εκτός από τα τροπικά μέλια που πρέπει να είναι κάτω από των 80 mg/kg.

Η ουσία HMF βρίσκεται σε φυσιολογικά επίπεδα στα μέλια που έχουν συγκομιστεί πρόσφατα, σε συγκεντρώσεις από 0,0 έως 17,00 mg/kg και αυξάνει τόσο με τη θερμική κατεργασία του προϊόντος, όσο και το χρόνο αποθήκευσης. Η αύξηση της, συμβαίνει σε όλα τα αποθηκευμένα μέλια. Σε θερμό κλίμα όπως εκείνο της Κρήτης η συγκέντρωση HMF ενδέχεται να ξεπεράσει τα αγορανομικά όρια σε διάστημα 12-18 μήνες. Η άνοδος της HMF δεν επηρεάζει τη διατροφική αξία του μελιού. Το μέλι διατηρεί την θρεπτική του αξία χωρίς να επηρεάζεται από την συγκέντρωση της HMF.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέλι, εκτιμάται από την παραγωγή της HMF, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογη της ποιότητας του μελιού, η οποία εξαρτάται από το pH και την υγρασία του μελιού, την θερμική επεξεργασία μετά την συγκομιδή και τον χρόνο αποθήκευσης. Δεδομένο ότι η HMF σχηματίζεται κατά την όξινη υδρόλυση της σακχαρόζης, η παρουσία υψηλών επιπέδων θειούχων ενώσεων, υποδεικνύει την πιθανότητα το μέλι να έχει νοθευτεί με ιμβερτοποιημένο σιρόπι ζάχαρης (Aurongzeb, et al., 2011; Paradkar, et al., 2002).

Ανάλογα με την τεχνολογία παραγωγής και την αποθήκευση, τα επίπεδα στα τρόφιμα, ποικίλουν σημαντικά. Για να εκτιμηθεί η συμβολή ενός τροφίμου στην πρόσληψη HMF, πρέπει να ληφθεί υπόψη το πρότυπο κατανάλωσης. Το HMF είναι ένα φυσικό συστατικό σε θερμαινόμενα τρόφιμα, αλλά συνήθως υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η ημερήσια πρόσληψη HMF μπορεί να οφείλεται σε μεγάλες διακυμάνσεις λόγω των ατομικών προτύπων κατανάλωσης. Έχει εκτιμηθεί ότι η πρόσληψη κυμαίνεται μεταξύ 4 - 30mg ανά άτομο, ανά ημέρα (Abraham, et al., 2011). Η υπέρβαση των ορίων HMF (>40 mg/kg) στο μέλι δεν εγκυμονεί κανένα κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου.

2.1.7 Βιταμίνες του μελιού

Το μέλι σαν τρόφιμο δεν θεωρείται ιδιαίτερα πλούσιο σε βιταμίνες. Οι βιταμίνες που περιέχει το μέλι ανήκουν στο σύμπλεγμα B, καθώς και A1, B1, B6, B12, C, D και E, χωρίς όμως να μπορούν καλύψουν τις ημερήσιες διατροφικές ανάγκες ενός ατόμου (Πίνακας. 9). Όμως, ο ρόλος τους είναι ιδιαίτερα σημαντικός γιατί συμβάλλουν στην αποτελεσματικότερη απορρόφηση των σακχάρων από τον ανθρώπινο οργανισμό (Crane, 1990). Ορισμένες από τις βιταμίνες που περιέχονται στο μέλι περιλαμβάνουν το ασκορβικό οξύ, το παντοθενικό οξύ, τη νιασίνη, τη πυριδοξίνη και τη ριβοφλαβίνη, καθώς και διάφορα μέταλλα όπως ασβέστιο, χαλκό, σίδηρο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, φώσφορο, κάλιο και ψευδάργυρο (Πικουλός, 1986; Bogdanov, et al., 2007).

Πίνακας 9 : Βιταμίνες στο μέλι (Ajibola, et al., 2013).

Βιταμίνες	Ημερήσιες ανάγκες του ανθρώπου (mg)	Ποσότητα (mg) σε 100 g μελιού
H	0,3	-
A	2.500,0	-
Νιασίνη	1,0-2,0	<0,3
D	100,0	-
E	10,0	-
B	1,1-1,4	<0,01
Ριβοφλαβίνη	1,7	<0,03
Φολικό οξύ	0,05-0,1	<0,01
B12	3,0-4,0	-
Παντοθενικό οξύ		<0,25
B6 (Πυριδοξίνη)	10,0-20,0	<0,002
C (Ασκορβικό οξύ)	30,0	2,2-2,5

2.1.8 Νερό – Υγρασία

Η οδηγία 2001/110/EK του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου ορίζει ποιο είναι το κατώτερο όριο περιεκτικότητας νερού στο μέλι , ώστε τα σάκχαρά του να διατηρούνται εν διαλύσει, αλλά και το ανώτατο όριο, που είναι αυτό του 20%, ώστε να προστατεύεται το μέλι από τη δράση μικροοργανισμών που προκαλούν διάφορες ζυμώσεις .

Η περιεκτικότητα νερού στο μέλι επηρεάζεται από την έκθεση του σε υγρή ή ξηρή ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της συγκομιδής ή κατά την αποθήκευσή του λόγω της υγροσκοπικότητας αυτού.

Η υγρασία στο μέλι είναι καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει πολλά από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του μελιού και παίζει σημαντικό ρόλο στις φυσικοχημικές του ιδιότητες και την «συμπεριφορά» του μελιού μετά την συγκομιδή και τη συσκευασία του. Ιδιότητες όπως το χρώμα, η κρυστάλλωση, η ζύμωση, το ιξώδες, εξαρτώνται άμεσα από το νερό που περιέχεται στο μέλι .

Η μορφή των κρυστάλλων μονοϋδρικής γλυκόζης, που παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία σε αριθμό, σχήμα, διαστάσεις, και ποιότητα, ανάλογα με τη σύσταση του μελιού και τις συνθήκες αποθήκευσης του, επηρεάζουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης του μελιού. Όσο λιγότερη η συγκέντρωση του νερού και μεγαλύτερη του γλυκονικού περιεχομένου, τόσο πιο γρήγορα έχουμε την κρυστάλλωση του μελιού (Aurongzeb, etal., 2011).

Το νερό είναι το δεύτερο πιο σημαντικό συστατικό του μελιού. Η συγκέντρωση του νερού που θα παραμείνει στο μέλι, εξαρτάται από διαφόρους περιβαλλοντικούς παράγοντες κατά την διάρκεια της παραγωγής, όπως την κατάσταση του καιρού και το ποσοστό της υγρασίας μέσα στην κυψέλη, αλλά επίσης και στην κατάσταση του νέκταρος και την μεταχείριση του μελιού κατά την εξαγωγή του από τις κηρύθρες και την αποθήκευση του (Olaitan, etal., 2007). Σε περιοχές όπου υπάρχει υψηλή ατμοσφαιρική υγρασία, οι μέλισσες αδυνατούν να μειώσουν την περιεκτικότητα του νερού σε ασφαλή επίπεδα.

Το μίγμα D-φρουκτόζης και D-γλυκόζης στο μέλι σχηματίζει δυνατές μορφές αλληλεπίδρασης με το νερό (Macedo, 2005). Αυτά τα σακχαρικά μόρια αφήνουν πολύ λίγα ελεύθερα μόρια νερού αδέσμευτα και διαθέσιμα για τους μικροοργανισμούς (Osato, etal., 1999).

Ο συντελεστής ενεργού ύδατος (water activity, a_w), είναι ένα ιδιαίτερα χρήσιμο μέγεθος, που σχετίζεται με την σταθερότητα ενός τροφίμου. Εκφράζει το μέτρο του διαθέσιμου νερού στο τρόφιμο, με συνέπεια να μας δίνει την υδατική κατάσταση του. Είναι αδιάστατο μέγεθος ($0 \leq a_w \leq 1$). Η τιμή του a_w στο μέλι, έχει αναφερθεί μεταξύ 0,479-0,557 με 0,521 ως την μέση τιμή (Cavia, etal., 2004).

Ωστόσο, ορισμένοι μύκητες μπορούν να ζήσουν σε μέλι με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, προκαλώντας επιμόλυνση στο μέλι. Η τιμή a_w , στο ώριμο μέλι είναι πολύ χαμηλή για να συμβάλει στην ανάπτυξη οποιοδήποτε είδους, ωστόσο, η ζύμωση μπορεί να συμβεί, εάν η περιεκτικότητα σε νερό είναι υψηλότερη από 17,1% (Christy, etal., 2011; Tosi, etal., 2004).

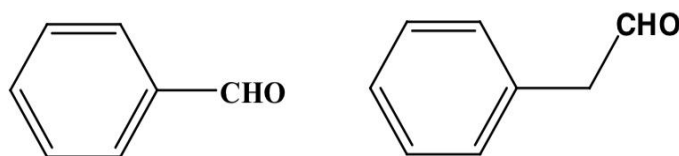
Πολλά είδη βακτηρίων αναστέλλονται εξολοκλήρου, αν η τιμή a_w κυμαίνεται από 0,94-0,99 (Blickstad, 1984; Cavia, etal., 2004). Απεναντίας, ορισμένα είδη αναπτύσσονται σε $a_w = 0,99$ (Mahmoudi, etal., 2016). Έτσι συμπεραίνουμε, ότι ο μικροβιακός περιορισμός μέσω της όσμωσης, εξαρτάται κυρίως από το είδος των βακτηρίων (Halawani, etal., 2011; Aurongzeb, etal., 2011).

2.1.9 Πτητικές Ουσίες του μελιού

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις στο μέλι, λαμβάνονται από ποικίλες βιοσυνθετικές οδούς και εκχυλίζονται με τη χρήση διαφόρων μεθόδων, που συνδέονται με διάφορους βαθμούς επιλεκτικότητας και αποτελεσματικότητας. Αυτές οι ενώσεις ομαδοποιούνται σε χημικές κατηγορίες, όπως φαινόλες, προϊόντα της αντίδρασης 'Maillard', τερπενοειδή, αζωτούχες ενώσεις, νορισοπρενοειδή, υδρογονάνθρακες, λιπαρά οξέα και εστέρες αυτών, αλδεΐδες και αλειφατικές αλκοόλες, εστέρες, φουράνια και παράγωγα πυρανίου (Manyi-Loh, etal., 2011). Οι ενώσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές για κάθε μέλι.

Αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμα ενός συγκεκριμένου είδους μελιού και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διαφοροποιηθούν μονοανθικά μέλια, από διαφορετικές φυτικές πηγές. Εντούτοις, πρέπει να χρησιμοποιηθούν μόνο οι προερχόμενες από φυτά ενώσεις και οι μεταβολίτες τους για τη διάκριση μεταξύ των φυτικών προελεύσεων του μελιού (Kaskopiene, etal., 2010; Schievano, etal., 2013). Παρ ‘ όλα αυτά, πολλοί συγγραφείς ανέφεραν διαφορετικούς δείκτες ανθέων, για το μέλι της ίδιας φυτικής προέλευσης, συνεπώς, η αισθητική ανάλυση, σε συνδυασμό με την ανάλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων, θα μπορούσε να αποσαφηνίσει αυτή την ασάφεια. Επιπλέον, οι πτητικές οργανικές ενώσεις επηρεάζουν το άρωμα του μελιού που μπορεί να περιγραφεί ως γλυκό, ξινισμένο, με νότες εσπεριδοειδών ή αμυγδαλού. Ο διαχωρισμός των αρωματικών ενώσεων σε συνδυασμό με την ανθική προέλευση ενός συγκεκριμένου μελιού, μπορεί να συμβάλλει στην τυποποίηση της ποιότητας του και στην αποφυγή της λανθασμένης ή δόλιας σήμανσης του προϊόντος. Παρόλο που υπάρχουν μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις, οι πτητικές οργανικές ενώσεις θα μπορούν να συμβάλλουν στο μέλλον, στις βιοϊατρικές δραστηριότητες του μελιού, λόγω της αντιοξειδωτικής ικανότητας τους (Christy, etal., 2011).

Η ποιοτική και ποσοτική συμμετοχή των διαφόρων πτητικών συστατικών του μελιού είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία του αρώματος του μελιού. Η σημαντικότερη παράμετρος που μπορεί να συνεισφέρει μια πτητική ένωση στο σύνολο του αρώματος του μελιού, είναι το όριο οσμής αυτής, δηλαδή η συγκέντρωση που αρκεί ώστε αυτή η ουσία να γίνει αντιληπτή από τους οσφρητικούς αδένες. Ουσίες όπως αυτές, είναι συνήθως αρωματικές αλδεΐδες, όπως η βενζαλδεΐδη και η φαινυλακεταλδεΐδη, ουσίες που απαντώνται σε πολλούς διαφορετικούς τύπους μελιών (Juan-Borras, etal., 2015; White, etal., 1996).



Εικόνα 10: Χημική δομή της βενζαλδεΐδης και της φαινυλακεταλδεΐδης αντίστοιχα (Λέντζος, 2017).

Η χημική σύνθεση των διαφόρων πτητικών ουσιών διαφέρει από μέλι σε μέλι, γιατί εξαρτάται από τη βοτανική και γεωγραφική προέλευση του, με συνέπεια αυτές οι πτητικές ουσίες να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πιθανοί βοτανικοί δείκτες για την ταυτοποίηση και κατηγοριοποίηση των διαφόρων ειδών μελιού (Guevas-Glory, etal., 2007).

2.1.10 Φλαβονοειδή

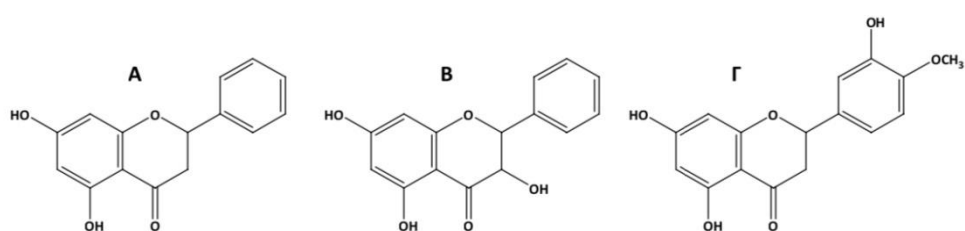
Τα φλαβονοειδή είναι μια σημαντική ομάδα δευτερογενών μεταβολιτών φυτικής προέλευσης. Πολλά φλαβονοειδή έχουν σπασμολυτικές, αντιαλλεργικές, διουρητικές και ανθελμινικές δράσεις. Περιέχονται στη γύρη σε ποσοστό 0,5%,

στην πρόπολη σε ποσοστό 10%, ενώ η περιεκτικότητα του μελιού σε φλαβονοειδή είναι κατά μέσο όρο 6000 µg/Kg.

Το σημαντικότερο φλαβονοειδές που περιέχει το μέλι, είναι η πινοκεμπρίνη, η οποία παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα δείγματα και σε συγκέντρωση 2-3 µg/mL. Άλλα φλαβονοειδή εξίσου σημαντικά, είναι η χρυσίνη, η γκαλανγκίνη και η πινομπανσκίνη.

Η προέλευση των φλαβονοειδών του μελιού είναι είτε η γύρη ,είτε η πρόπολη. Μπορεί όμως να προέρχεται και από το νέκταρ ή το μελίτωμα που συλλέγεται από τις μέλισσες (Tomas-Berberan, 2001).

Τα φλαβονοειδή χρυσίνη, γκαλανγκίνη, τεκτοχρυσίνη, απιγενίνη, πινομπανσκίνη (Εικόνα 11), πινοκεμπρίνη (Εικόνα 11) καθώς επίσης και μεθυλεστέρες της καμφερόλης, είναι τα σημαντικότερα φλαβονοειδή του μελιού. Τα φλαβονοειδή που προέρχονται από τη γύρη ή το νέκταρ ή το μελίτωμα που συλλέγει η μέλισσα μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τη βοτανολογική προέλευση του μελιού . Για αυτό το λόγο, η εσπερετίνη (Εικόνα 11) αποτελεί δείκτη του μελιού από εσπεριδοειδή, ενώ αρκετά άλλα φαινολικά παράγωγα μπορούν να καθορίζουν την προέλευση διαφόρων μελιών (Manyi-Loh, etal., 2011).



Εικόνα 11: Χημική δομή της (Α) πινοκεμπρίνης, (Β) πινομπανκνίσσης & (Γ) εσπερετίνη (Λέντζος, 2017).

2.1.11 Κολλοειδή

Τα κολλοειδή στο μέλι, αποτελούν το 0,1% σε κάποια ανοιχτόχρωμα μέλια και κατά προσέγγιση το 1% στα σκουρόχρωμα μέλια, όπως προσδιορίζεται από υπερδιήθηση μέσω τυποποιημένων κολλοειδών μεμβρανών. Προκαταρκτικές δοκιμές που έγιναν σε μέλια διαφόρων τύπων, υποδεικνύουν ότι τα συστατικά που είναι παρόντα σε κολλοειδή κατάσταση, επηρεάζουν τις ιδιότητες όπως το σημείο καραμελοποίησης, χρώματος, γεύσης και κρυσταλλώσεως σε σημαντικό βαθμό. Οι μετρήσεις καταστολής δείχνουν ότι τα κολλοειδή σωματίδια των περισσότερων μελιών, είναι θετικά φορτισμένα και ότι το φορτίο μπορεί να αντιστραφεί, αυξάνοντας το pH του διαλύματος όταν το σωματίδιο δεν έχει φορτίο, επιτυγχάνοντας ένα ισοηλεκτρικό σημείο, όπου σε αυτό λαμβάνει χώρα η μέγιστη κροκίδωση κολλοειδούς υλικού (Alissandrakis, etal., 2007).

Τα κολλοειδή του μελιού είναι δύσκολο να φιλτραριστούν, ενώ συνεισφέρουν σε πολύ μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη της ιδιαίτερης γεύσης του μελιού . Αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες (κατά 55-65%), πεντοζάνες, κομμάτια

κεριού, και ανόργανα συστατικά. Η προέλευσή τους είναι τόσο φυτική, από τα φυτά που οι μέλισσες επισκέπτονται αλλά προέρχονται και από τις ίδιες τις μέλισσες. Τα κολλοειδή συστατικά του μελιού επηρεάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό διάφορες φυσικές ιδιότητες του όπως το χρώμα, τη διαύγεια, τη γεύση και τη κρυστάλλωση του (Escriche, et al., 2011).

2.1.12 Αλκαλοειδή του μελιού

Τα αλκαλοειδή είναι μία ιδιαίτερη κατηγορία οργανικών ενώσεων που απαντώνται στην φύση και που περιέχουν βασικά άτομα αζώτου προκαλώντας αλκαλική αντίδραση. Πρόκειται για αλκαλικές (βασικές) σε μεγάλο ποσοστό ουσίες, αν και υπάρχουν και κάποια αλκαλοειδή, τα οποία είναι ουδέτερα ή ελαφρώς όξινα (Alissandrakis, et al., 2007). Τα κύρια δομικά στοιχεία τους είναι τα άτομα άνθρακα, οξυγόνου και αζώτου, ενώ πιο σπάνια περιέχουν θείο, χλώριο, φώσφορο και βρώμιο.

Τα αλκαλοειδή εντοπίζονται κυρίως σε φυτά, βακτήρια, μύκητες και ζώα, ενώ μπορούν να παραληφθούν με όξινη εκχύλιση. Παρουσιάζουν ενδιαφέρον κυρίως λόγω του πλήθους των φαρμακολογικών τους δράσεων όπως η ανθελονοσιακή (κινίνη), αντιασθματική (εφεδρίνη), αγγειοδιασταλτική (βινκαμίνη), αναλγητική (μορφίνη), αντιυπεργλυκαιμική (ψιλοκυβίνη) ή διεγερτική (καφεΐνη, νικοτίνη, κοκαΐνη,) με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως ναρκωτικά ή παραισθησιογόνα. Αρκετά από τα αλκαλοειδή έχουν τοξική δράση (στρυχνίνη) (Cordell, 1997; Gil, et al., 1995; Bogdanov, et al., 2008).

Ταξινομούνται επιμέρους, ανάλογα με τον αριθμό των πυρήνων τους (δακτύλιοι ατόμων), του συντακτικού τύπου τους και με βάση τη φύση και καθώς και με τους υποκαταστάτες που συνδέουν αυτούς σε: πουρίνες, κινολίνες, ισοκινολίνες, ινδόλια, τερπενοειδή, πυριδίνες, πυρρολιδίνες, τροπάνια, πυρρολιζιδίνες και στεροειδή. Ενώ, στην ιατρική, τα αλκαλοειδή κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την φυσιολογική τους δράση σε: δηλητήρια αλκαλοειδή, διεγερτικά αναπνευστικού, αγγειοσυσταλτικά, τοπικά αναισθητικά, μυοχαλαρωτικά, ναρκωτικά, αναλγητικά, καρδιοτονωτικά, και ψυχεδελικά (Escriche, et al., 2011).

Είναι προϊόντα του μεταβολισμού αρκετών φυτών, μυκήτων, βακτηρίων και ζώων. Πολλά από αυτά έχουν σημαντικές φαρμακευτικές, ή και δηλητηριώδεις ιδιότητες, οι οποίες είναι ανάλογες, με τη συγκέντρωση στην οποία χρησιμοποιούνται.

Η προέλευση των αλκαλοειδών είναι φυτική, εντοπίζονται στο νέκταρ που συλλέγεται από τις μέλισσες και ως εκ τούτου είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τη σύνθεση της γλωρίδας της περιοχής που δραστηριοποιούνται οι μέλισσες. Παγκοσμίως τα φυτά, που είναι υπεύθυνα για την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων αλκαλοειδών στο μέλι, είναι των οικογενειών *Boraginaceae* (γένη *Borago*, *Myosotis*, *Echium*), *Fabaceae* (γένος *Crotalaria*), *Ericaceae* (γένος *Rhododendron*) (Μαυροφρύδης, 2008; Edgar, 2002).

Τα αλκαλοειδή πυρρολιζιδίνης (pyrrolizidine alkaloids), έχουν εντοπιστεί σε κάποια αμιγή μέλια. Οι ποσότητες των αλκαλοειδών είναι αυξημένες στο ανώριμο μέλι, και μειώνονται, κατά την διάρκεια της ωρίμανσης του μελιού.

Παλαιότερες αναφορές, τονίζουν πως επειδή γενικά οι ποσότητες αυτών των αλκαλοειδών που εντοπίζονται στο μέλι είναι σχετικά μικρές, για αυτό το λόγο σπάνια αποτελούν κίνδυνο για την δημόσια υγεία. Ωστόσο, πρόσφατα μελέτες αναφέρουν ότι, σε πολλές περιοχές του κόσμου έχουν παραχθεί μέλια, που περιέχουν αλκαλοειδή πυρρολιζίνης σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν το όριο 0,1 μg/Kg. Προτείνεται λοιπόν περαιτέρω έρευνα όσον αφορά την περιεκτικότητα των μελιών σε αυτή την κατηγορία των αλκαλοειδών, την κατηγοριοποίησή τους σε σχέση με τις ουσίες αυτές και κατά πόσο η κατανάλωση αυτών των μελιών επιβαρύνει τη δημόσια υγεία (Edgar, 2002).

Ένα από τα πιο γνωστά αλκαλοειδή είναι η καφεΐνη που απαντάται σε φυτά των παρακάτω γενών: *Coffea*, *Theobroma*, *Herraria*, *Cola*, *Ilex*, *Camellia* και *Paullinia*. Εικάζεται, ότι αποτελεί ένα μέσο άμυνας των φυτών, κυρίως προς φυτοφάγα έντομα (Kretschmar, et al., 1999).

Η υψηλή περιεκτικότητα καφεΐνης που υπάρχει στο νέκταρ των εσπεριδοειδών, έχει ως αποτέλεσμα, αν και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, αυτή να εντοπίζεται και στο παραγόμενο μέλι. Ενδεικτικό των χαμηλών συγκεντρώσεων της είναι ότι για να προσλάβει κανείς μία ποσότητα καφεΐνης που περιέχετε σε ένα φλιτζάνι καφέ, θα πρέπει να καταναλώσει το λιγότερο 10 κιλά μέλι πορτοκαλιάς. Η παρουσία της καφεΐνης σε μέλι εσπεριδοειδών και ειδικότερα πορτοκαλιάς εντοπίστηκε για πρώτη φορά το 1994 (Kretschmar, et al., 1999).

2.1.13 Γυρεόκοκκοι

Η μελισσοπαλυνολογική ανάλυση, είναι μια αποτελεσματική μέθοδος προσδιορισμού της γύρης σε δείγματα μελιού, δηλαδή η μικροσκοπική ανάλυση των κόκκων γύρης που περιέχει το υπό εξέταση μέλι και το ποσοστό αυτών ανά είδος φυτού. Τα είδη της γύρης, χρησιμοποιούνται συνήθως για την αναγνώριση των ανθικών πηγών, που χρησιμοποιήθηκαν από τις μέλισσες για την παραγωγή του μελιού (Louveau, 1978; Moar, 1985; Soares, et al., 2015). Η συχνότητα του ίδιου είδους γύρης σε δείγματα μελιού, χρησιμοποιείται συνήθως για την επαλήθευση ενός δείγματος, ως προς τις κύριες αλλά και τις μικρότερες πηγές νέκταρος (Gül, et al., 2018).

Η σύνθεση του γυρεολογικού χάρτη σε ένα μέλι, είναι πολύ σημαντική για την ανάλυση του μελιού και αποτελεί την παραδοσιακή μέθοδο προσδιορισμού της ανθικής προέλευσης του μελιού (Moore, et al., 1991; Sawyer, 1988; Bogdanov, et al., 2002). Επίσης, η γύρη είναι μια καλή πηγή φλαβονοειδών γλυκοσίδων (Mercan, et al., 2007).

Μελετώντας τη γύρη που περιέχει το μέλι, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η γεωγραφική προέλευση και το είδος των φυτών τα οποία επισκέφθηκαν οι μέλισσες, αν και το μέλι μπορεί επίσης να περιέχει γύρη από εφοδιώδη φυτά, που μεταφέρονται στον αέρα, σπόρια και σκόνη που ηλεκτροστατικά προσελκύνονται από τις ίδιες τις μέλισσες (Soares, et al., 2015).

Το μονο-ανθικό μέλι που προέρχεται από ένα συγκεκριμένο φυτό μπορεί να έχει μεγαλύτερη αξία, από εκείνο που προέρχεται από πολλούς τύπους φυτών, καθώς

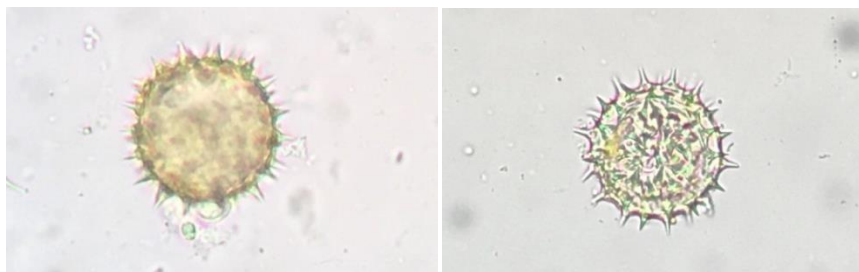
και ανάλογα με την περιοχή προέλευσης, η τιμή μπορεί να είναι διαφορετική (Bogdanov, 2006).

Για τον προσδιορισμό της βοτανικής προέλευσης χρησιμοποιούνται μέθοδοι χημικής-φυσικής, οι οποίες περιλαμβάνουν τα χημειομετρικά χαρακτηριστικά των τυπικών παραμέτρων (ηλεκτρικής αγωγιμότητας, HMF, pH, χρώμα), αισθητική ανάλυση βελτιστοποιημένη με ενώσεις αναφοράς, την ανάλυση πτητικών ενώσεων (με ή χωρίς μικροεκχύλιση στερεάς φάσης). Ένα μέλι για να χαρακτηριστεί μονοανθικό, θα πρέπει να περιέχει γυρεόκοκκους από το συγκεκριμένο φυτό σε ποσοστό, αλλά και σε συνολικό αριθμό πάνω από ένα όριο που έχει θεσπιστεί, έπειτα από αναλύσεις και έρευνες πολλών ετών (Schievano, et al., 2015).

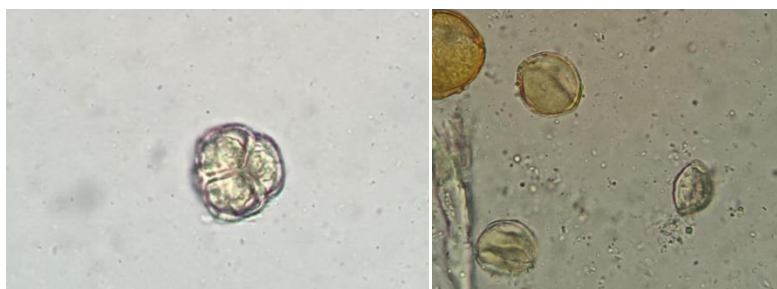
Για παράδειγμα, στο αμιγές μέλι πορτοκαλιάς, το ποσοστιαίο όριο γυρεόκοκκων από εσπεριδοειδή πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 3%, ενώ ο συνολικός αριθμός γυρεόκοκκων πρέπει να είναι μικρότερος από 700.000/10 g. Ως ανθόμελο χαρακτηρίζεται το μέλι που περιέχει γυρεόκοκκους ποικίλης φυτικής προέλευσης και σε ποικίλες αναλογίες, με κανένα τύπο γυρεόκοκκου να μη ξεπερνά το ποσοστιαίο όριο που να μπορεί να χαρακτηρίζει το συγκεκριμένο μέλι.

Τέλος, στα μέλια από μελιτώματα δε μπορούν οι γυρεόκοκκοι να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της βοτανολογικής προέλευσής τους γιατί σε αυτά εντοπίζονται γυρεόκοκκοι από διάφορα φυτά, και όχι από το ίδιο φυτό προέλευσης (Εικόνα13). Για τον καθορισμό της προέλευσης του μελιού, στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιούνται άλλα χαρακτηριστικά, όπως η περιεκτικότητα σε νερό, σάκχαρα και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, κλπ. Από έρευνες που έγιναν σε ελληνικά μέλια, σε κάθε δείγμα υπάρχουν γυρεόκοκκοι από 10-24 διαφορετικά είδη φυτών κατά μέσο όρο (Θρασυβούλου, 2002). Με την γυρεοσκοπική ανάλυση του μελιού γίνεται μία προσπάθεια εκτίμησης και προσδιορισμού της νοθείας στα εισαγόμενα μέλια (Guertler, et al., 2014).

Μέσω αυτής της ανάλυσης εντοπίζονται μέλια εισαγωγής καθώς προσδιορίζονται οι γυρεόκοκκοι, που δεν συναντώνται σε περιοχές από τις οποίες προέρχονται τα ελληνικά μέλια ή που βρίσκονται σε πολύ διαφορετικές συγκεντρώσεις από εκείνες των εισαγόμενων (Εικόνα12) (Καραμπουρνιώτη, 2002).



Εικόνα 12: Παραδείγματα γυρεόκοκκων Ακανιζίας & Ηλίανθου αντίστοιχα.



Εικόνα 13: Γυρεόκοκκοι Ερείκης & Βελανιδιάς αντίστοιχα.

2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες του μελιού

Η σύνθεση, οι φυσικοχημικές ιδιότητες και η γεύση του μελιού ποικίλλουν ανάλογα με την πηγή χλωρίδας που χρησιμοποιούν οι μέλισσες, καθώς και με τις κλιματικές, τοπογραφικές συνθήκες και τις συνθήκες αποθήκευσης. Τα διάφορα μέλια διαφέρουν στις φυσικοχημικές ιδιότητες όπως η υγρασία, η ολική οξύτητα, η πυκνότητα, το ιξώδες, ο δείκτης διάθλασης, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το χρώμα, το άρωμα και τη γεύση. Επίσης, διαφοροποιούνται οι σχετικές ποσότητες σακχάρων και αναγωγής συνολικών σακχάρων, υδατοδιαλυτών στερεών, ανόργανων συνθέσεων και την τιμή της διαστάσης. Το μέλι αναφέρεται ως το πιο ενεργειακό τρόφιμο στην φύση, που έχει χαμηλό γλυκαιμικό δείκτη (Israili, 2014).

2.2.1 Η γεύση, το άρωμα και το χρώμα του μελιού

Η γεύση (flavor) του μελιού οφείλεται στην αλληλεπίδραση ενός αριθμού συστατικών. Είναι χαρακτηριστική της κάθε ποικιλίας του μελιού και διαφοροποιείται από την βοτανολογική προέλευση του, την γεωγραφική περιοχή προέλευσης, από την σύνθεση και την συγκέντρωση μετάλλων και ιχνοστοιχείων, αλλά και από την ποσότητα των φυσικών σακχάρων, αιθέριων ελαίων, οξέων και άλλων ουσιών που συνθέτουν το μέλι (Εικόνα14).

Το μέλι χαρακτηρίζεται ως προς την γεύση του, ως γλυκό, πολύ γλυκό, υπόγλυκο ή υπόπικρο και πικρό, μπορεί επίσης να έχει γεύση απαλή ή δυνατή ή να είναι οξύ και έντονα γευστικό. Πολύ σημαντικό είναι, όπως και σε όλα τα τρόφιμα, το άρωμα του. Το άρωμα είναι χαρακτηριστικό του κάθε είδους μελιού και ευθύνονται τα φυτά τα οποία επισκέφθηκαν οι μέλισσες για να συλλέξουν το νέκταρ ή τα μελιτώματα. Το νέκταρ και τα μελιτώματα με τη σειρά τους περιέχουν αιθέρια έλαια που παραμένουν στο μέλι. Ένα μέλι μπορεί να είναι ελαφρώς αρωματικό έως έντονα αρωματικό.

Ο αριθμός και η ποσότητα των μεταλλικών στοιχείων στο μέλι, συμβάλλει στη γεύση του (Εικόνα 14) και από μέλι σε μέλι ποικίλλει. Ατυπα θεωρείται ότι συνδυάζεται η υψηλή συγκέντρωση μεταλλικών στοιχείων με το σκούρο χρώμα και το και το υψηλό pH. Γενικά, τα σκουρόχρωμα μέλια έχουν δυνατότερη και εντονότερη γεύση, κάτι που πιθανότατα να είναι αποτέλεσμα της αυξημένης περιεκτικότητας σε μεταλλικά στοιχεία. Το θείο (S) έχει διαπιστωθεί, πως δίνει

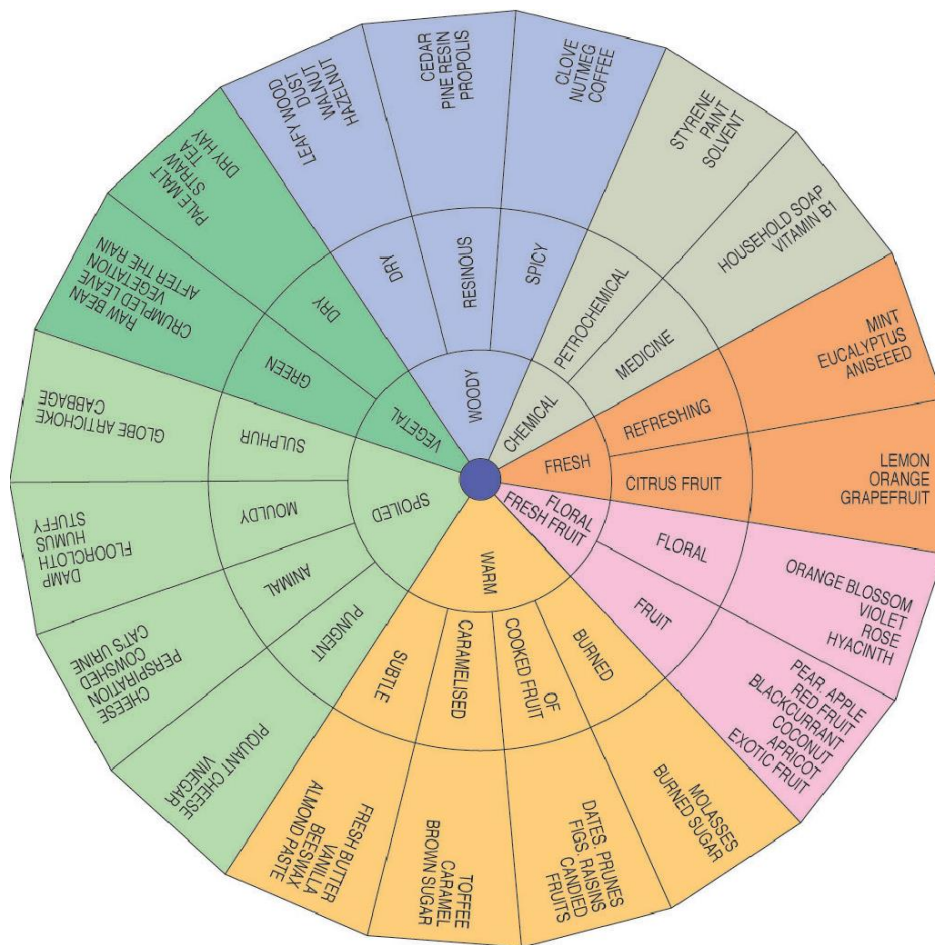
έντονο άρωμα στο μέλι. Επιπρόσθετα, το νάτριο (Na) μετά από έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι βρίσκεται σε τετραπλάσια ποσότητα στα σκούρα, σε αντίθεση με τα ανοιχτόχρωμα μέλια και εντείνει την γεύση του μελιού, ενώ το κάλιο (K) η ποσότητα του οποίου είναι οκταπλάσια (Akbulut, etal., 2009).

Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι και οι πρωτεΐνες ως ένα βαθμό συμβάλλουν και αυτές στην ιδιαίτερη γεύση που έχουν τα μέλια από τα φυτά ερείκι, *Fagopyrum esculentum* και *Leptospermum scoparium* (Chua, etal., 2015).

Οι τανίνες, εξαιτίας της πικρής τους γεύσης καθώς και τα αλκαλοειδή, τα κολλοειδή, και ηHMF αποτελούν κύρια συστατικά του γευστικού χάρτη ενός μελιού (Manyi-Loh, etal., 2011).

Τέλος, οι χειρισμοί του μελιού μετά τη συλλογή του, όπως η μακροχρόνια αποθήκευση, παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματός του, επιδρώντας στη χημική σύσταση και τις ιδιότητες του. Διαπιστώθηκε ότι κατά την παρατεταμένη αποθήκευση του μελιού, παρατηρήθηκε μείωση των συγκεντρώσεων των πτητικών συστατικών και ταυτόχρονα αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις ουσιών, όπως το HMF, η φουρανοδιαλδεΰδη και η φουρφουράλη (Gallina, etal., 2010).

Αυτές οι ουσίες, είναι προϊόντα αντιδράσεων των σακχάρων και των αμινοξέων που περιέχονται στο μέλι σε όξινο περιβάλλον. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών αυτών στο μέλι, ενδέχεται να μεταβάλλει το άρωμα του μελιού, δίνοντας τις χαρακτηριστικές νότες καραμέλας και γενικότερα θερμαινόμενων σακχάρων (Kaskoniene, etal., 2010; Schievano, etal., 2013).



Εικόνα 14: Τροχός οσμής και αρώματος (Bruneau, et al., 2000).

Το χρώμα του μελιού είναι ένα από τα κυριότερα κριτήρια επιλογής / ποιότητας του μελιού και επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό, την επιλογή από μέρους του καταναλωτή. Σε χώρες όπως η Αμερική και η Γερμανία προτιμάται το μέλι σε σκούρο χρώμα, διότι περιέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ανόργανα συστατικά (σίδηρο, νάτριο, μαγνήσιο, φωσφόρο, κ.λπ.) και θεωρείται ότι έχει υψηλότερη θρεπτική αξία. Στην ελληνική αγορά αντίθετα προτιμούνται κυρίως τα μέλια ανοιχτού χρώματος, τα οποία συνοδεύονται συνήθως από ευχάριστο άρωμα και πλούσια γεύση (Wei, et al., 2012).

Το χρώμα του μελιού είναι χαρακτηριστικό του φυτού ή των φυτών ή των μερών των φυτών από τα οποία τράφηκαν οι μέλισσες. Ο χρωματισμός του μελιού ποικίλει από σχεδόν διάφανο μέχρι σκούρο καφέ (σχεδόν μαύρο) με αποχρώσεις κίτρινου, ξανθού, ασπρουδερού, χρυσαφένιου, χρώμα καραμέλας, καστανό, χάλκινο, ανοιχτό καφέ, πρασινοκαφέ, πρασινωπού, κοκκινωπού, ακόμα και κοκκινωπού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15 (Rubina, et al., 2016).

Υπάρχουν μέλια της ίδιας κατηγορίας προέλευσης όπως τα ανθόμελα που το χρώμα τους κυμαίνεται από ανοιχτόχρωμο έως σκουρόχρωμο. Μέλι που προέρχεται από ακακία είναι διάφανο και ξανθό, από αγριολούλουδα ποικίλης ανθοφορίας είναι ξανθό έως μελί και καραμελένιο, από ερεικόμελο φθινοπωρινό είναι σκούρο κοκκινωπό, από πολύκομπο και καστανιά είναι σκούρο καφέ, από βαμβάκι ασπριδερό, από σφενδάμι πρασινοκαφέ από φλαμούρι και μαλούσα

πρασινωπό, από λεύκα σκούρο. Αλλά και στο μέλι μελιτώματος που ανήκει στην κατηγορία των σκουρόχρωμων μελιών, το χρώμα τους ποικίλει όπως το πευκόμελο με χρώμα ανοιχτό καστανό έως σκούρο καφέ ανάλογα την εποχή της συγκομιδής (Rubina, et al., 2016).

THERE ARE SEVEN DISTINCT COLORS ON THE PFUND COLOR GRADING SYSTEM



Εικόνα 15: Οι χρωματισμοί του μελιού (Λέντζος, 2017).

Τα σκουρόχρωμα μέλια υποστηρίζεται, ότι είναι πλουσιότερα σε θρεπτικά συστατικά σε αντίθεση με τα ανοιχτού χρώματος, τα οποία έχουν ελκυστικότερη οσμή και γεύση. Τα μέλια σκούρου χρώματος έχουν έντονη γεύση ενώ τα μέλια ανοιχτού χρώματος διακρίνονται για την ελαφριά γεύση τους. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις (π.χ. το μέλι φλαμουριάς που είναι ανοιχτόχρωμο αλλά έχει έντονη/δυνατή γεύση, το μέλι της λεύκας είναι σκουρόχρωμο με ελαφριά/ήπια γεύση), ο χρωματισμός χρησιμοποιείται κυρίως από τις βιομηχανίες, ως ποιοτικός δείκτης της γεύσης, αλλά και του αρώματος του μελιού (Πίνακας 10) (Nalda, et al., 2005; Pisani, et al., 2008).

Στο χρώμα ενός μελιού, επιδρούν παράγοντες είτε φυσικοί, στους οποίους δεν έχουμε την δυνατότητα να επεμβούμε, είτε παράγοντες που συνδέονται με τις μετασυσλλεκτικές ενέργειες του μελιού. Οι διαφορετικοί χρωματισμοί και οι αποκλίσεις του χρώματος σε ένα μέλι, οφείλονται στην δεύτερη κατηγορία αλλοιώσεων, και εξαιτίας τους, αυτό έχει ως επακόλουθο, το μέλι να σκουραίνει. Ωστόσο, η μεταχείριση του μελιού με ορθούς χειρισμούς, έχει ως αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να μην χάνει τα φυσικά του χαρακτηριστικά και να μην υποβαθμίζεται η ποιοτική του αξία φθάνοντας αναλλοίωτο έως τον καταναλωτή (Kaskoniene, et al., 2010).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον χρωματισμό του μελιού, είναι οι ακόλουθοι (Θρασυβούλου, 2001):

Η φυτική προέλευση: Στο μέλι το χρώμα, είναι χαρακτηριστικό της βοτανολογική του προέλευσης, δηλαδή από το φυτό, αλλά και το μέρος του φυτού τα οποία επισκέφθηκαν οι μέλισσες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα ανθόμελα, τα οποία είναι πιο ανοιχτόχρωμα σε αντίθεση με τα μέλια που προέρχονται από μελιτώματα, που είναι σκούρου χρώματος, ωστόσο δεν αποτελεί κανόνα.

Κάποια παραδείγματα είναι όπως το μέλι από πορτοκαλιές είναι ανοιχτό κιτρινωπό λαμπερό, της ερείκη σκούρο καφέ, του ηλίανθο κιτρινωπό, του θυμαριού ανοιχτό κεχριμπαρένιο, της πολυκόμβης και της καστανιάς σκούρο καφέ προς σκούρο κεχριμπαρένιο.

Η υγρασία του μελιού: Η περιεκτικότητα της υγρασίας κατά την συλλογή έχει άμεση σχέση με το χρώμα του μελιού. Πριν από τον τρύγο, το μέλι που βρίσκεται τοποθετημένο στα κελιά και δεν έχει σφραγιστεί δηλαδή, ακόμα δεν έχει περάσει

την περίοδο ωρίμανσης, έχει έντονο σκούρο χρωματισμό, σε αντίθεση από το μέλι που θα ωριμάσει πλήρως.

Η διάρκεια ωρίμανσης: Η ολοκλήρωση της ωρίμανσης του μελιού προσδίδει πιο σκούρο χρωματισμό στο μέλι σε σχέση με το χρώμα μελιού που συλλέχθηκε πριν ωριμάσει πλήρως.

Η κρυστάλλωση του μελιού: Η αλλαγής του χρωματισμού ενός συγκεκριμένου δείγματος αφού αυτό κρυσταλλωθεί, εξαρτάται από το μέγεθος των κρυστάλλων που θα έχουν δημιουργηθεί. Δηλαδή το μέλι γίνεται πιο ανοιχτόχρωμο όσο μεγαλώνει το μέγεθος των κρυστάλλων που δημιουργούνται. Αυτός είναι ο λόγος που το κρεμώδες μέλι έχει ανοιχτό χρώμα.

Η χρονική περίοδος και οι συνθήκες αποθήκευσης: το μέλι κατά την αποθήκευση του αποκτά σκουρότερο αποχρωματισμό ως συνέπεια των χημικών αντιδράσεων που υφίστανται τα συστατικά του. Το χρώμα επηρεάζεται κυρίως από την περιεκτικότητα του μελιού σε κολλοειδή, χαλκό, σίδηρο, φρουκτόζη, την υγρασία του, αλλά και από την οξύτητα του. Η περιεκτικότητα καθώς και οι συγκέντρωση αυτών των χημικών χαρακτηριστικών επηρεάζουν την ταχύτητα με την οποία υφίσταται αλλαγές στο χρώμα του προϊόντος. Η άμεση έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία και οι υψηλές θερμοκρασίες είναι από τους κύριους παράγοντες που ευνοούν περισσότερο τις συνθήκες, οι οποίες θα έχουν ως αποτέλεσμα τον επηρεασμό του χρώματος του, όσο διαρκεί η αποθήκευση του. Αντίθετα η αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες προστατεύει το προϊόν από τις μεταβολές αυτές και φθάνει αναλλοίωτο στον καταναλωτή.

Οι μελισσοκομικοί χειρισμοί: Η κηρήθρα που αποθηκεύεται το μέλι από τις μέλισσες, αποτελεί παράγοντα που μπορεί να αλλάξει το χρωματισμό του. Το προϊόν μπορεί να διατηρήσει το χρώμα του, όταν η αποθήκευσή του γίνεται σε κηρήθρες που δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί στον μελιτοθάλαμο και όταν δεν γειτονεύουν με κηρήθρες που περιέχουν γόνο ή γύρη. Στις επαναχρησιμοποιούμενες κηρήθρες το μέλι που αποθηκεύεται είναι σκουρόχρωμο, είναι λιγότερο διαυγές εξαιτίας των χρωστικών ουσιών που υπάρχουν στα τοιχώματα του κελιού και τις οποίες το μέλι απορροφά (Πικουλάς, 1986).

Κάποιες ενέργειες του μελισσοκόμου είναι δυνατόν να επηρεάσουν το χρωματισμό του μελιού, όπως η επαναχρησιμοποίηση των κηρήθρων που είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για γονοφωλιά, η χρησιμοποίηση παλιών κηρήθρων, ο τρύγος μελιών από κηρήθρες με γονοφωλιά και όταν δεν χρησιμοποιούνται βασιλικά διαφράγματα.

Το φιλτράρισμα του μελιού: Με το σωστό φιλτράρισμα, μετά την τρύγηση του μελιού, διατηρείται ο αρχικός επιθυμητός χρωματισμός στο μελιού. Κατά το φιλτράρισμα, τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται συγκροτούν ένα μεγάλο μέρος των γυρεόκοκκων που υπάρχει μέσα στο μέλι, συμβάλλοντας έτσι σημαντικά στην διατήρηση του ανοιχτού χρώματος του μελιού.

Η διαύγαση του μελιού: Μετά την εξαγωγή του μελιού από τις κηρήθρες, μέσω φυγοκέντρισης, αφήνεται για ένα διάστημα δυο τριών ημερών, σε ήπιο ζεστό κλίμα (περίπου 30-35 °C). Οι θύλακες αέρα που δημιουργήθηκαν κατά την

φυγοκέντρωση και ενσωματώθηκαν στην μάζα του μελιού, προχωράνε προς την επιφάνεια του μελιού, δημιουργώντας ένα στρώμα αφρού. Ο αφρός περιέχει γύρη, σκόνη, κεριά και άλλα στερεά σωματίδια, που μπορεί να έχουν απομείνει, μετά το φιλτράρισμα του μελιού. Η απομάκρυνση του αφρού, γνωστή και ως διαδικασία της διαύγασης, είναι σημαντική και απαραίτητη γιατί συμβάλλει στο να διατηρηθεί το επιθυμητό χρώμα στο μέλι.

Η έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα: όταν εκτίθεται το μέλι στον αέρα σχηματίζεται ταννικό και δεψικό οξύ, που έχει ως αποτέλεσμα τον επηρεασμό του χρώματος του μελιού, σε σκουρότερες αποχρώσεις.

Η συσκευασία του μελιού: Το χρώμα που θα έχει η γυάλινη συσκευασία, ο καθαρός όγκος του μελιού που είναι αποθηκευμένος σε αυτά, η έκθεση ή ο φωτισμός στον αποθηκευτικό χώρο, έχουν έμμεση επιρροή στον χρωματισμό του.

Η θερμική επεξεργασία του μελιού: Η επίδραση της θερμοκρασίας σε χαμηλές τιμές είναι ανεπαίσθητη και σημαντική στις υψηλές. Η θέρμανση του μελιού, σε οποιοδήποτε βαθμό επηρεάζει εκτός από άλλα φυσικοχημικά στοιχεία και το χρώμα του μελιού. Για τον περιορισμό αυτής της αλλοίωσης του χρώματος του μελιού, επιβάλλεται η θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες, για λίγο, σε κατάλληλα δοχεία που διαθέτουν διπλά τοιχώματα στα οποία περιέχεται νερό (μπεν-μαρί) και αμέσως ακολουθεί ψύξη. Για τον χρωματισμό του μελιού δεν υπάρχει διεθνής ορολογία. Συνήθως μετριέται με το χρωμοτόμετρο του Pfund, το οποίο είναι ιδιαίτερα προσβάσιμο λόγω της ευκολίας στη χρήση και της χαμηλής τιμής του. Οι μετρήσεις όμως μπορεί να διαφέρουν λόγω της υποκειμενικότητας των χρηστών του οργάνου, αλλά και των διαφόρων παραλλαγών του ίδιου του οργάνου.

Πίνακας 10: Χρώμα, άρωμα και γεύση, των κυριότερων ειδών μελιού(Θρασυβούλου, 2001).

Μέλι	Χρώμα	Άρωμα/Γεύση
Βελανιδιά	Σκούρο καφέ, σχεδόν μαύρο	Έντονο/Διακριτική, ιδιαίτερη, πλούσια γεύση
Ελάτου	Σκούρο καφέ, μελί και πιο ανοιχτό ανά περιοχή	Έντονο δασώδες/Χαρακτηριστική παχύρρευστη
Θυμαριού	Ανοιχτό κεχριμπαρένιο	Έντονο/Πλούσια, πολύχρονη που παραμένει στο στόμα
Καστανιάς	Σκούρο καφέ, σκούρο κεχριμπαρένιο	Διακριτικό/Έντονη, πιπεράτη
Κουμαριάς	Καφέ ανοιχτό, σκούρο κιτρινοχάλκινο	Έντονο ξεχωριστό/Ιδιόμορφη πικρή γεύση

Πεύκου	Σκούρο χρώμα, πιο ανοιχτό ανά περιοχή	Ιδιαίτερο/Ευχάριστη γεύση όχι ιδιαίτερη γλυκιά
Πορτοκαλιάς	Ανοιχτό λαμπερό κίτρινο	Φρουτώδες/Εξαιρετική γεύση εσπεριδοειδών
Ρείκι	Σκούρο καφέ	Έντονο λουλουδάτο άρωμα/Δυνατή, ελαφρώς πικρή με επίγευση καραμέλας

2.2.2 Η κρυστάλλωση του μελιού

Η κρυστάλλωση του μελιού, είναι μια από τις γνωστότερες φυσικές του ιδιότητες και οφείλεται στην συμπύκνωση των μορίων γλυκόζης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι μονοϋδρικής γλυκόζης, ποικίλλουν σε αριθμό, σχήμα, διαστάσεις και ποιότητα ανάλογα με την σύνθεση του μελιού και τις συνθήκες αποθήκευσης. Όσο χαμηλότερο το ποσοστό του νερού και υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε γλυκόζη του μελιού, τόσο ταχύτερη είναι η κρυστάλλωση του (Olaitan, etal., 2007).

Πρόκειται για μια φυσική ιδιότητα που θεωρητικά, χαρακτηρίζει όλα τα μέλια, εκτός από τα μελιτώματα του πεύκου και της ελάτης (Wang, etal., 2015).

Η ένταση της κρυστάλλωσης εξαρτάται από τις συνθήκες αποθήκευσης, τη θέρμανση, το φιλτράρισμα μετά τον τρύγο, αλλά κατά κύριο λόγο της σύστασης του μελιού. Εξαιτίας αυτών των παραγόντων, κάποια μέλια κρυσταλλώνουν ομοιόμορφα, ενώ σε άλλα παρατηρείται διπλή φάση με την μία πιο αραιή και στην άλλη παρουσία κρυστάλλων. Συμπεραίνουμε, πως όσο πιο γρήγορα κρυσταλλώνει ένα μέλι, τόσο πιο λεπτοί θα είναι οι κρύσταλλοι που δημιουργούνται μέσα σε αυτό (Θρασυβούλου, 2001).

Το μέλι, εάν θεωρηθεί σαν υπέρκορο διάλυμα (ζάχαρης σε νερό), τότε χαρακτηρίζεται ασταθές, με την συμπεριφορά να σταθεροποιηθεί μέσω της καταβύθισης της επιπλέον ποσότητας ζάχαρης που περιέχει.

Οι αρχικοί κρύσταλλοι που δημιουργούνται και βυθίζονται, έλκουν μαζί τους και άλλους, με αποτέλεσμα την δημιουργία μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, δημιουργώντας συνολικά μια εικόνα κρυσταλλωμένου νερού (Gallina, etal., 2010).

Ειδικότερα, κατά την διαδικασία της κρυστάλλωσης, τα σάκχαρα και ειδικότερα η γλυκόζη αφυδατώνεται και παίρνει την μορφή κρυστάλλου. Το σύνολο των κρυστάλλων, δημιουργεί ένα πλέγμα (lattice), με αποτέλεσμα να ακινητοποιεί τα άλλα συστατικά που περιέχει το μέλι, σε ένα εναιώρημα, το οποίο χαρακτηρίζεται ως ημι-στερεό με την χαρακτηριστική υπό λευκή μορφή. Το νερό

που αποδεσμεύεται κατά την αφυδάτωση της γλυκόζης, διατίθεται σε άλλους σκοπούς, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση της υγρασίας σε μέρη του μελιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το μέλι να είναι πιο ευαίσθητο στις διαδικασίες της ζύμωσης, πράγμα που είναι ανεπιθύμητο στις περισσότερες περιπτώσεις (Bogdanov, et al., 2002).

Το μεγαλύτερο κίνδυνο διατρέχουν τα μέλια που δεν κρυσταλλώνουν ομοιόμορφα. Τα διαφορετικά είδη μελιού, κρυσταλλώνουν με διαφορετικό τρόπο. Εξαρτάται ανάλογα από το μέγεθος και την συμπεριφορά των κρυστάλλων, αλλά και τις επιπτώσεις που ενδέχεται να έχει η κρυστάλλωση κυρίως στην ποιότητα αλλά και την εμφάνιση του μελιού, με αποτέλεσμα να διακρίνονται τρεις τύποι κρυστάλλωσης (Χαριζάνης, 1996; Kenjeric, et al., 2007).

Πρώτη, (Εικόνα 16) είναι η ανομοιόμορφη κρυστάλλωση στην οποία έχουμε σχηματισμό στο μέλι δύο φάσεων, εξαιτίας της δημιουργίας μεγάλων κρυστάλλων, οι οποίοι καθιζάνουν δημιουργώντας τις διαφορετικές φάσεις. Έτσι το μέλι που έχει κρυσταλλώσει, παρατηρείται στον πυθμένα και η υδαρή φάση του είναι στην επιφάνεια του δοχείου όπου είναι αποθηκευμένο. Η υδαρή φάση είναι ευαίσθητη στις διαδικασίες ζύμωσης εξαιτίας πλέον της μικρής περιεκτικότητας σε σάκχαρα, με αποτέλεσμα να ζυμωθεί και να ξινίσει.



Εικόνα 16: Ανομοιόμορφη κρυστάλλωση μελιού.

Δεύτερη, είναι η ομοιόμορφη κρυστάλλωση (Εικόνα 17), κατά την οποία έχουμε σχηματισμό μικρών κρυστάλλων, οι οποίοι κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα του μελιού. Σε αυτόν τον τύπο κρυστάλλωσης, η εμφάνιση του μελιού δίνει την εντύπωση του ‘πηγμένου’, έχοντας και το υπόλευκο χρωματισμό, σε όλη τη μάζα του, ενώ πλέον δεν κινδυνεύει να ξινίσει.

Τρίτη και τελική μορφή κρυστάλλωσης είναι η λεπτοκρυστάλλωση, η οποία αποτελεί τεχνητή διαδικασία, κατά την οποία αναμιγνύεται μια ποσότητα ρευστού μελιού περίπου (10-20 g/Kg) με κρυσταλλωμένο. Η συγκεκριμένη μέθοδος ονομάζεται μέθοδος Dyce και το μέλι αποκτά μια εμφάνιση ‘κρέμας’ με ανοιχτόχρωμη απόχρωση (Tosi, et al., 2004).



Εικόνα 17: Ρευστό και ομοιόμορφα κρυσταλλωμένο μέλι.

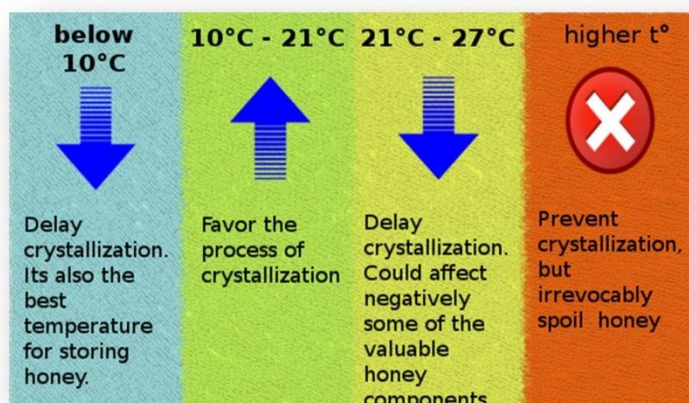
Από τους παράγοντες που επηρεάζουν την κρυστάλλωση του μελιού και ανάλογα την φυσική και χημική σύνθεσή του, το μέλι κρυσταλλώνει αργά, γρήγορα ή καθόλου και οι κυριότεροι από αυτούς είναι (Θρασυβούλου, 2001):

Η περιεκτικότητα της γλυκόζης: Σε υψηλές συγκεντρώσεις στο μέλι, ευνοείται η γρήγορη κρυστάλλωση, ειδικά εάν αυτή ξεπερνάει το 30%.

Η υγρασία στο μέλι: Όταν η υγρασία γίνεται μικρότερη από 14%, ξεκινάει η αφυδάτωση των σακχάρων και το μέλι κρυσταλλώνει ακόμα πιο γρήγορα.

Πυρήνες συμπίκνωσης: Οι ξένες ύλες που μπορεί να περιέχονται στο μέλι, όπως το κερί, οι κρύσταλλοι γλυκόζης και η γύρη, παίζουν το ρόλο των πυρήνων έλξης, στους οποίους προσκολλούνται και άλλοι κρύσταλλοι γλυκόζης, με συνέπεια την επίτευξη της κρυστάλλωσης του μελιού.

Η θερμοκρασία αποθήκευσης: Αποτελεί σημαντικό παράγοντα, διότι η ευνοϊκή θερμοκρασία που επιτυγχάνεται η κρυστάλλωση του μελιού είναι 14 °C (Εικόνα 18.). Σε ακόμα πιο χαμηλές θερμοκρασίες, το ιξώδες του μελιού μεγαλώνει, έχοντας ως συνέπεια την ελάττωση του συντελεστή διάχυσης και την καθυστερημένη δημιουργία κρυστάλλων. Σε ακραίες θερμοκρασίες όπως, στους -45 °C είναι δυνατή η διατήρηση του μελιού σε ρευστή φάση και η αποθήκευσή χωρίς χρονικό περιθώριο. Απεναντίας, σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η κινητικότητα των μορίων, καθυστερείτε και η κρυστάλλωση.



Εικόνα 18: Εξάρτηση της κρυστάλλωσης από την θερμοκρασία(Λέντζος, 2017).

Για την αξιολόγηση ενός μελιού, ως προς τις πιθανότητες που υπάρχει για την κρυστάλλωση, χρησιμοποιούμε τους δείκτες κρυστάλλωσης για μερική πρόβλεψη του σχετικού φαινομένου. Με αυτούς παρατηρούμε τη χρονική διάρκεια επίτευξης της κρυστάλλωσης, όπως και πως μπορούμε να συνθέσουμε αναμίξεις μελιού, οι οποίες που μπορούν να παρατείνουν την ρευστή κατάσταση για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Με τους δείκτες κρυστάλλωσης εκφράζουμε τους παράγοντες, εκείνους που επηρεάζουν είτε άμεσα είτε έμμεσα, το ρυθμό κρυστάλλωσης του μελιού. Οι πιο σημαντικοί και χρήσιμοι δείκτες κρυστάλλωσης είναι (Θρασυβούλου, 2002):

Η περιεκτικότητα της γλυκόζης: Βάση της συγκέντρωσης της γλυκόζης χρησιμοποιούμε κάποιες προσεγγιστικές τιμές, με τις οποίες προβλέπουμε την ταχύτητα κρυστάλλωσης, οι ακραίες τιμές είναι <29% και >35%, ενώ για τις ενδιάμεσες τιμές η πρόγνωση της ταχύτητας δεν είναι εύκολη (29% έως 35%).

Σχέση γλυκόζης με την υγρασία: Ο συγκεκριμένος δείκτης είναι αξιόπιστος και εφαρμόζεται σε όλα τα αμιγώς ελληνικά μέλια.

Σχέση γλυκόζης-υγρασίας με την φρουκτόζη: Ο δείκτης παρουσιάζει αξιοπιστία στις ακραίες τιμές.

Σχέση φρουκτόζης προς γλυκόζη: Ο δείκτης είναι αναξιόπιστος για προβλέψεις και χρησιμοποιείται μόνο σε ένα μικρό ποσοστό περιπτώσεων (17%).

Στα μέλια που η κρυστάλλωσή τους επέρχεται γρήγορα είναι διότι έχουν μεγάλη συγκέντρωση γλυκόζης (>35%), υψηλή σχέση γλυκόζης με την υγρασία (>2,1), υψηλή σχέση γλυκόζης-υγρασίας με την φρουκτόζη (>0,40) και χαμηλή σχέση φρουκτόζης προς υγρασία (<1,14) (Manikis, etal., 2001).

Στην κρυστάλλωση, η παρουσία, καθώς και η σύνθεση των υδατανθράκων του μελιού, κατέχει σημαντικό ρόλο στην έκταση αυτής. Η αναλογία φρουκτόζης/γλυκόζης και η αναλογία γλυκόζης/νερό βοηθούν στην πρόληψη της κρυστάλλωσης του μελιού (Πίνακας 11). Μέλια με χαμηλή αναλογία γλυκόζης/νερού, δεν κρυσταλλώνουν εύκολα. Η αναλογία αυτή,

χρησιμοποιήθηκε από τον Gleiter και τους συνεργάτες, για την ορθή πρόβλεψη της τάσης των μελιών, να κρυσταλλώνουν. Ερευνήθηκε η έκταση και η ένταση της κρυστάλλωσης σε αποθηκευμένα μέλια σε θερμοκρασία 23-28 °C για χρονικό διάστημα 6 μηνών. Επίσης παρατηρήθηκε ότι, μέλια με χαμηλό ποσοστό υγρασίας, κρυσταλλώνουν με χαμηλότερους ρυθμούς σε αντίθεση, από αυτά με υψηλή υγρασία (Gleiter, et al., 2006).

Πίνακας 11: Το μέγεθος της κρυστάλλωσης σε σχέση με την αναλογία γλυκόζης/νερού (Gleiter, et al., 2006).

Αναλογία γλυκόζης/νερού	Μέγεθος της κρυστάλλωσης
1,58	Καμία
1,76	Ελάχιστοι κρύσταλλοι
1,79	1,5-3 mm ζώνη κρυστάλλων
1,83	6-12 mm ζώνη κρυστάλλων
1,86	Μερικές συστάδες κρυστάλλων
1,99	$\frac{1}{4}$ του πυθμένα κρυσταλλωμένο
2,06	$\frac{1}{2}$ του πυθμένα κρυσταλλωμένο
2,16	Ολική μαλακή κρυστάλλωση
2,24	Ολική σκληρή κρυστάλλωση

Επιπρόσθετα, εκτός των σακχάρων ενδέχεται και άλλες ουσίες να επιδρούν στην κρυστάλλωση ενός μελιού, όπως οι πρωτεΐνες, τα οξέα, αλλά και η τέφρα. Την κρυστάλλωση πιθανόν να την ευνοήσει η ύπαρξη ξένων σωματιδίων (όπως γύρη, φυσαλίδες αέρα, σκόνη, κερί) τα οποία λειτουργούν ως πυρήνες έλξης.

Τέλος, οι συνθήκες διατήρησης, σχετίζονται άμεσα με την συμπεριφορά του μελιού να κρυσταλλώνει και κάποιοι από τους παράγοντες είναι, η θερμοκρασία στην οποία αποθηκεύεται, η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, αλλά και το είδος του δοχείου στο οποίο βρίσκεται η μάζα του μελιού. Η ευνοϊκή θερμοκρασία κρυστάλλωσης, είναι εκείνη των 14°C (57 °F). Στον πίνακα 12, παρατηρούμε πως η ταχύτητα κρυστάλλωσης των κύριων κατηγοριών αμιγών μελιών, διαφέρουν σημαντικά. Το μέλι από μελιτώματα, που προέρχεται από πεύκο και έλατο, δεν κρυσταλλώνει ή κρυσταλλώνει αργά, ενώ αντίθετα, τα μέλια ανθέων κρυσταλλώνουν γρήγορα (Tosi, et al., 2004).

Πίνακας 12: Ο ρυθμός κρυστάλλωσης των κύριων ελληνικών κατηγοριών αμιγών μελιών (Θρασυβούλου, 2001).

Κατηγορία μελιού	Ρυθμός κρυστάλλωσης σε μήνες*
Πορτοκαλιάς	1-3
Βαμβακιού	1-2

Ερείκης	2-3
Ηλίανθος	1-2
Καστανιάς	12-18
Θυμαριού	8-12
Μέλι Πεύκου	Μετά από 24 μήνες
Ελάτης	Όχι κρυστάλλωση
*Ο χρόνος της κρυστάλλωσης ισχύει για αμιγή μέλια χωρίς κάποια θερμική ή άλλη επεξεργασία και αποθηκεύονται σε θερμοκρασία δωματίου	

Μέχρι σήμερα, παρόλο τη μεγάλη και εκτενή έρευνα που έχει διεξαχθεί, δεν έχει βρεθεί ακόμη μία μέθοδος που να αναστέλλει πλήρως την κρυστάλλωση του μελιού. Ωστόσο, υπάρχουν τρόποι που επιβραδύνουν την εμφάνισή της, εφαρμόζοντας ένα από τα παρακάτω :

1. Αύξηση της υγρασίας
2. Θέρμανση του μελιού
3. Μερική απομάκρυνση των πυρήνων συμπύκνωσης
4. Αφαίρεση της γύρης
5. Θερμοκρασία αποθήκευσης
6. Η ανάμειξη διαφόρων τύπων μελιών και δημιουργία μειγμάτων

Τα παραπάνω ωστόσο δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε όλες τις περιπτώσεις και για να μπορέσουμε να μεγαλώσουμε την εμπορική αξία ενός μελιού, θα χρειαστεί να το ρευστοποιήσουμε.

Η ρευστοποίηση, είναι η μέθοδος που πραγματοποιείται, για την διάλυση των κρυστάλλων που έχουν δημιουργηθεί στην μάζα του μελιού και να επανέλθουν στην αρχική μορφή τους. Χρησιμοποιείται κυρίως η θέρμανση και είναι μέθοδος που εφαρμόζεται ευρέως από τους μελισσοκόμους και τους καταναλωτές.

Όταν η θερμική επεξεργασία του μελιού, γίνεται με ενδεδειγμένο τρόπο, αυτή δεν έχει αρνητικές επιπτώσεις στις φυσικές ιδιότητες του μελιού. Αντίθετα, η θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία για μεγάλα χρονικά διαστήματα, καταστρέφει τη δραστηριότητα των ενζύμων, διασπά τα ζάχαρα και επηρεάζει αρνητικά την βακτηριοστατική ικανότητα του μελιού και τις οργανοληπτικές ιδιότητες του (άρωμα και γεύση) (Tosi, etal., 2004; Θρασυβούλου, etal., 2000).

Μία νέα μέθοδος ρευστοποίησης του μελιού, είναι με υπερήχους, μέθοδος που χρησιμοποιείται σε μεγάλες και υπερσύγχρονες εγκαταστάσεις τυποποίησης μελιού. Οι Thrasyvoulou, Manikis & Tselios, μελέτησαν εκτενώς την επίδραση που είχαν οι υπέρηχοι (23 KHz) στην ποιότητα του μελιού και την σύγκριναν με αυτή της θερμικής επεξεργασίας, σε θερμοκρασία 60 °C για χρονικό διάστημα

30 λεπτών. Από αυτή τη μελέτη, διαπιστώθηκε ότι οι υπέρηχοι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με απόλυτη αξιοπιστία στην μέθοδο ρευστοποίησης του μελιού, και επιπλέον, έχουν μικρότερη ανεπιθύμητη επίδραση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος (Thrasynoulou, etal., 1994).

Συμπερασματικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η κρυστάλλωση του μελιού είναι κάτι φυσιολογικό, η οποία εξαρτάται από πάρα πολλούς παράγοντες, ωστόσο μπορεί να αναστραφεί. Επιπλέον, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η κρυστάλλωση δεν αποτελεί ένδειξη νοθείας, αν και ορισμένοι καταναλωτές θεωρούν το αντίθετο. Για τον λόγο αυτό με την εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων έχουμε την δυνατότητα να επαναρευστοποιήσουμε το μέλι, χωρίς να χάσει τις χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες του, καθώς και όλα τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, καθιστώντας το και πάλι εμπορεύσιμο και έτοιμο για κατανάλωση (Gleiter, etal., 2006).

2.2.3 Το ιξώδες και η ρευστότητα του μελιού

Οι ρεολογικές ιδιότητες περιγράφουν τις συμπεριφορές της ύλης υπό εντάσεις, που προκύπτουν από εξωτερικές δυνάμεις. Η συμπεριφορά των ελαστικών σωμάτων περιγράφεται από τον νόμο του Hook και χαρακτηρίζεται από την εξαφάνιση του, όταν αφαιρεθούν οι εξωτερικές δυνάμεις.

Παρουσιάζουν εν μέρει ιξώδη, ελαστικά και πλαστικά χαρακτηριστικά. Η ρεολογία είναι επιφορτισμένη με την περιγραφή αυτών των ιδιοτήτων. Οι ρεολογικές ιδιότητες του μελιού αναλύονται κυρίως στο πλαίσιο της εκπλήρωσης των βασικών διαδικασιών παραγωγής, όπως η υδραυλική μεταφορά, η ανάμιξη, η θέρμανση και η δοσοληψία (Junzheng, etal., 1998).

Επιπλέον, το ιξώδες αποτελεί μία από τις παραμέτρους της αξιολόγησης του προϊόντος (Lazaridou, etal., 2004). Σε πολλές δημοσιευμένες αναφορές σχετικά με τις ρεολογικές ιδιότητες του μελιού, υπάρχει μια κοινή παρατήρηση ότι είναι στην πραγματικότητα ένα Νευτώνιο ρευστό (Dobre, etal., 2012).

Το ιξώδες αναφέρεται στην ρευστότητά του μελιού. Η παρουσία σακχάρων δεξτρινών, οργανικών οξέων, πρωτεϊνών, γυρεοκόκκων κ.ά. στο μέλι το καθιστά παχύρευστο και κολλώδες.

Το ιξώδες του μελιού, είναι ανάλογο της βοτανολογικής προέλευσης κάθε μελιού, της περιεκτικότητάς που έχει σε υγρασία, της χημικής του σύνθεσης και της θερμοκρασίας αποθήκευσής του (Πίνακας 13). Είναι από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζει την επεξεργασία του μελιού, γιατί επηρεάζεται η ταχύτητα ροής κατά τον τρύγο, η ταχύτητα και η ποιότητα φιλτραρίσματος, η ικανότητα ανάμιξης και η συσκευασία του. Το ιξώδες σε ένα μέλι καθορίζεται από την περιεκτικότητά του σε νερό. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλότερου ιξώδους (μικρότερη ρευστότητα), ωστόσο μπορεί να αυξηθεί κατά 3 φορές περίπου, εάν το νερό ανέλθει από 15 σε 18,6%. Τα εισαγόμενα μέλια διακρίνονται από υψηλές τιμές υγρασίας, σε σχέση με τα εγχώρια, γι' αυτό και χαρακτηρίζονται πιο «νερούλα» (Bakier, 2008).

Πίνακας 13: Το ιξώδες στο μέλι σε σχέση με την συγκέντρωση του νερού (Dobre, et al., 2012).

Νερό (%)	Ιξώδες στους 25 °C
15,5	138,0
17,1	69,0
18,2	48,1
19,1	34,9
20,1	20,4

Οι παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά το δυναμικό ιξώδες του προϊόντος που αναλύεται, είναι η θερμοκρασία και η περιεκτικότητα σε νερό (Yanniotis, et al., 2006). Το ιξώδες του μελιού είναι αντιστρόφως ανάλογο της θερμοκρασίας του και της ρευστότητάς του (Πίνακας 14) και βρίσκει εφαρμογή στη διαδικασία φιλτραρίσματος και ανάμιξης αυτού (Gomez-Diaz, et al., 2006).

Πίνακας 14: Το ιξώδες στο μέλι τριφυλλίου σε σχέση με την θερμοκρασία αποθήκευσης (Yanniotis, et al., 2006).

Θερμοκρασία (°C)	Ιξώδες σε 16,1 % H ₂ O
13,7	600,0
29,0	68,4
39,4	21,4
48,1	10,7
71,1	2,6

Από διάφορες μετρήσεις στο ιξώδες μελιών, έχουν παρατηρηθεί τα εξής: το ιξώδες του μελιού που βρίσκεται σε θερμοκρασία 27 °C, είναι πολύ υψηλό και καθιστά δύσκολη την κυκλοφορία του στις αντλίες, τους σωλήνες και στα φίλτρα της βιομηχανίας τυποποίησης. Ακόμα και η φυσική διαύγαση του μελιού που επιτυγχάνεται μέσω της βαρύτητας και της άνωσης, είναι πολύ δύσκολη, επειδή τα στερεά μόρια, ακόμα και οι φυσαλίδες του αέρα συναντούν αντίσταση στη μετακίνησή τους. Αντίθετα, το μέλι που έχει δεχτεί θερμική επεξεργασία, σε θερμοκρασία 37 °C γίνεται 4-5 φορές περισσότερο ρευστό από μέλι σε θερμοκρασία 24°C (Goltz, 2001).

Έτσι για να αποκτήσει ρευστότητα το μέλι και να μπορέσει να κυκλοφορήσει με ευκολία στα διάφορα μηχανήματα κατά την επεξεργασία και τυποποίηση του, θα πρέπει να δεχτεί θερμική επεξεργασία, τουλάχιστον μέχρι τους 35°C. Το μέλι δεν είναι στατικό προϊόν, αλλά ένα βιολογικό προϊόν που παρουσιάζει μοναδική ευαισθησία σε πάμπολλους παράγοντες του περιβάλλοντος, αλλά και στο χρόνο. Εν κατακλείδι αυτές οι αρετές του, που προσδίδουν σ' αυτό την αναμφισβήτητη

μεγάλη αξία, δημιουργούν παράλληλα πολλά και ιδιαίτερα προβλήματα στην προσπάθεια της διατήρησης αυτής της αξίας του (Chen, et al., 2009).

Η θερμική επεξεργασία του, είναι απαραίτητη για την ευκολότερη διαχείρισή του, ώστε να παραμείνει αναλλοίωτο, αν εφαρμοστεί χωρίς περιορισμούς θα επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα και τις φυσικές του ιδιότητες, (την αντιβακτηριδιακή του ιδιότητα), τους γλυκοζίτες, τις αλδεϋδες, τις κετόνες, τα ένζυμα, τα σάκχαρα, τα αλκαλοειδή, τους τανίνες, τις αλκοόλες, τους εστέρες του και μπορεί να ταξινομηθεί στην κατηγορία του βιομηχανικού μελιού, βάσει του κώδικα τροφίμων, ποτών και αντικειμένων κοινής χρήσης, αλλά και άλλων σχετικών νομοθεσιών (Dobre, et al., 2012; Goltz, 2001).

2.2.4 Η πυκνότητα του μελιού

Η πυκνότητα μιας ουσίας ορίζεται από την σχέση της μάζας της, ανά μονάδα όγκου. Η σχετική πυκνότητα (ειδικό βάρος), είναι ο λόγος της μάζας ενός συγκεκριμένου όγκου της ουσίας, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ως προς τη μάζα του ίδιου όγκου νερού. Πρέπει να τονιστεί, ότι το νερό έχει πυκνότητα ίση με 1 g για κάθε mL στους 4 °C, άρα και οι μετρήσεις γίνονται στη θερμοκρασία αυτή.

Η πυκνότητα του μελιού αποτελεί σημαντικό παράγοντα, κυρίως στο στάδιο της τυποποίησης και επεξεργασίας του προϊόντος και ειδικότερα στις αναμίξεις (χαρμάνια). Μέλια με διαφορετική πυκνότητα, δεν μπορούν να αναμιχθούν εύκολα και μπορούν να διακριθούν καθώς σχηματίζουν διακριτά ξεχωριστά στρωμάτων εντός του προϊόντος. Το ειδικό βάρος του μελιού εξαρτάται από την συγκέντρωση του μελιού σε υγρασία, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 15.

Πίνακας 15: Ειδικό βάρος μελιού σε αναλογία με το ποσοστό της υγρασίας (Gleiter, et al., 2006).

Υγρασία %	Ειδικό Βάρος στους 20 °C
13,0	1,4457
14,0	1,4404
15,0	1,4350
16,0	1,4295
17,0	1,4237
18,0	1,4171
19,0	1,4101
20,0	1,4027
21,0	1,3950

2.2.5 Μικροοργανισμοί στο μέλι

Ανάμεσα στα τρόφιμα που προορίζονται για κατανάλωση, το μέλι σε σύγκριση με άλλα τρόφιμα της ίδιας ομάδας, χαρακτηρίζεται ως ένα από τα πιο «ασφαλή» τρόφιμα. Είναι ευρέως διαδεδομένο, ότι το μέλι έχει εξαιρετικά μεγάλη διάρκεια ζωής ως προϊόν και αυτό οφείλεται σε δύο κύριους παράγοντες, στο χαμηλό pH και την χαμηλή τιμή a_w , οι οποίοι εμποδίζουν τη γρήγορη ανάπτυξη μικροοργανισμών και κατά συνέπεια, να μη χαλάει εύκολα. Παρόλο όμως το σύνολο των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων του μελιού, μερικοί μικροοργανισμοί επιβιώνουν αλλά δεν αναπτύσσονται. Οι μικροοργανισμοί που καταφέρνουν και επιβιώνουν στο μέλι είναι αυτοί που εμφανίζουν εξαιρετική αντοχή στην μεγάλη συγκέντρωση ζάχαρης, την οξύτητα καθώς και σε άλλους αντιμικροβιακούς παράγοντες του μελιού. Στο μέλι συναντάμε, κυρίως οσμοφιλικές ζύμες, οι οποίες είναι πολύ ανθεκτικές στις μεγάλες συγκεντρώσεις σακχάρων και τις χαμηλές τιμές a_w (Πίνακας 16).

Πίνακας 16: Μικροοργανισμοί στο μέλι (Al-Waili, et al., 2012).

ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΣΤΟ ΜΕΛΙ		
Βακτήρια	Ζύμες	Μούχλες
<i>Enterobacter</i>	<i>Pichia</i>	<i>Peronsporoaceae</i>
<i>Escherichia coli</i>	<i>Saccharomyces</i>	<i>Peyronelia</i>
<i>Erwinia</i>	<i>Schizosaccharomyces</i>	<i>Triposporium</i>
<i>Flavobacterium</i>	<i>Trichosporium</i>	<i>Uredianaceae</i>
<i>Brevibacterium</i>	<i>Torula</i>	<i>Ustilaginaceae</i>
<i>Citrobacter</i>	<i>Oosporidium</i>	<i>Asperhillus</i>
<i>Clostridium</i>	<i>Torulopsis</i>	<i>Alihia</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Zygaseaccharomyces</i>	<i>Bettsia alvei</i>
<i>Achromobater</i>	<i>Ascosphaera</i>	<i>Cephalosporium</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Debaromyces</i>	<i>Chaetomium</i>
<i>Bacteridium</i>	<i>Hansenula</i>	<i>Coniothecium</i>
<i>Klebsiella</i>	<i>Lipomyces</i>	<i>Hormiscium</i>
<i>Micrococcus</i>	<i>Nematospora</i>	
<i>Neisseria</i>		
<i>Pseudomonas</i>		
<i>Xanthomonas</i>		

Η προέλευση των μικροοργανισμών του μελιού είναι πιθανόν το νέκταρ και η γύρη (Πίνακας 16). Συνήθως οι ζύμες που εισέρχονται στο μέλι, προέρχονται από το νέκταρ, το οποίο είτε φυσιολογικά περιέχει τις ζύμες ως συστατικό του χυμού

του φυτού, ή επιμολύνεται από σπόρια που μεταφέρονται μέσω του αέρα (Bogdanov, etal., 2008).

Ακόμη μία πηγή μικροοργανισμών στο μέλι, είναι η ίδια η μέλισσα, η οποία κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του νέκταρ ενδέχεται να το επιμολύνει είτε με μύκητες του σώματός της, είτε του περιβάλλοντα χώρο της. Το μικροβιακό φορτίο του μελιού μπορεί να συγκριθεί με την μικροχλωρίδα της ενήλικης μέλισσας, η οποία κυριαρχείται από Gram(+) βακτήρια, ταξινομικής κατάστασης όπως, *Bacillus spp.*, *Enterobacteriaceae*, *Penicillium spp.*, *Aspergillus spp.* και μερικές φορές *Torulopsis spp.*. Η γύρη μπορεί να είναι η αρχική πηγή μικροβίων στα έντερα των μελισσών. Έχει αναφερθεί πως τα λουλούδια και οι κυψέλες είναι οι πιο σημαντικές πηγές μικροβίων σε σχέση με το έδαφος (Root, 1993; Al-Waili, etal., 2012).

Στο έντερο των μελισσών βρέθηκε περίπου 1% ζυμομύκητες, 27% Gram θετικά βακτήρια όπως *Bacillus*, *Bacteridium*, *Streptococcus* και *Clostridium spp.*, 70% Gram αρνητικά ή Gram μεταβλητά βακτήρια όπως *Archomobacter*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Erwinia*, *Escherichiacolli*, *Flavobacterium*, *Klebsiella*, *Proteus* και *Pseudomonas* (Mahmoudi, etal., 2016).

Δευτερεύοντες πηγές μικροβιακής επιβάρυνσης στο μέλι, είναι οι συσκευές και μελισσοκομικά εργαλεία που χρησιμοποιεί ο μελισσοκόμος κατά την συλλογή, επεξεργασία και αποθήκευση του μελιού όταν δεν εφαρμόζονται σωστές μελισσοκομικές πρακτικές και αποστείρωση των συσκευών. Επίσης επιμόλυνση μπορούμε να έχουμε όταν ο αέρας του χώρου επεξεργασίας του μελιού είναι μικροβιακά επιβαρυνμένος και όταν πραγματοποιηθεί ανάμειξη μολυσμένων με υγιή μέλια (διασταυρωτή μόλυνση). Γνωρίζοντας τα επίπεδα της υγρασίας και της θερμοκρασίας που είναι ευνοϊκά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, μπορούμε να τα χρησιμοποιήσουμε ως εργαλεία ελέγχου της ανάπτυξής τους και να διατηρήσουμε το πληθυσμό τους σε χαμηλά επίπεδα. Οι μικροοργανισμοί που μας ενδιαφέρουν είναι αυτοί που καθορίζουν την υγιεινή ή την εμπορική ποιότητα του μελιού (ζύμες και κολοβακτηρίδια), ενώ παράλληλα είναι και αυτοί που υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να αποτελέσουν απειλή για τη δημόσια για την υγεία του ανθρώπου. Η ποσότητα αυτών στο μέλι, μπορεί να ποικίλει από μηδέν έως δεκάδες χιλιάδες αποικίες ανά γραμμάριο μελιού. Τα περισσότερα δείγματα μελιού, περιέχουν ανιχνεύσιμο αριθμό αποικιών. Παρόλο που σε μερικά μέλια ο αριθμός των ζυμών είναι χαμηλός, αυτός μπορεί να αυξηθεί ραγδαία, εάν το ευνοήσουν οι κατάλληλες συνθήκες (Bogdanov, etal., 1999). Ένας μικροβιολογικός έλεγχος ρουτίνας στο μέλι, συνήθως απαιτεί πολλές επαναλήψεις. Ο πληθυσμός των μικροοργανισμών που θα ανιχνευτεί, μας δίνει γενικές πληροφορίες. Απαιτούνται όμως 23 επιπρόσθετες μετρήσεις, για ένα μέλι που έχει υψηλό αριθμό ατόμων (10000 /g), ώστε να έχει αποδεκτό αριθμό διαφορετικών μικροβίων, να είναι και αποδεκτής ποιότητας το μέλι. Υψηλοί πληθυσμοί μικροβίων, μπορούν να ελεγχθούν με κατάλληλες βιομηχανικές πρακτικές. Η μέτρηση του αριθμού των ζυμών σε ένα δείγμα μελιού, μας δίνει πληροφορίες όσον αφορά την ποιότητα του, αλλά ταυτόχρονα μπορούμε να προβλέψουμε και το χρονικό διάστημα κατά το οποίο η κατανάλωσή του θα είναι ασφαλής. Είδη του γένους *Bacillus* εντοπίζονται συνήθως στο μέλι σε συγκέντρωση 200 CFU (colony forming units)/g, ενώ αρκετά συχνά εντοπίζεται

και το *Clostridium botulinum* σε μικρότερη συγκέντρωση μόλις 1 CFU/g (Mahmoudi, et al., 2016).

Τέλος, η ανίχνευση των κολοβακτηριδίων σε δείγματα μελιού, μπορεί να αποτελέσει μια ένδειξη του κατά πόσο είναι ασφαλής η κατανάλωσή του. Ενδέχεται να απαιτούνται επιπρόσθετες δοκιμές, ώστε να μελετηθούν ασυνήθιστοι υψηλοί πληθυσμοί μικροοργανισμών (Wei, et al., 2012).

2.2.6 Η ζύμωση του μελιού

Η ζύμωση ή αλλιώς το ξίνισμα του μελιού, οφείλεται στην επίδραση ωσμώφιλων κυρίως ζυμομυκήτων, που φυσιολογικά περιέχονται στη σύστασή του. Οι μύκητες αυτοί, όταν συνθήκες είναι ευνοϊκές βλαστάνουν και πολλαπλασιάζονται. Το ξινισμένο μέλι πολλές φορές φουσκώνει. Στην επιφάνεια του δημιουργούνται φυσαλίδες και αφρός, ενώ αποκτά μια χαρακτηριστική ξινή γεύση. Επομένως δοχεία τα οποία είναι κλειστά, διογκώνονται από τα αέρια που παράγονται κατά την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό αυτών των μυκήτων, ενώ, κάποιες φορές, μπορεί να εκτιναχθούν και τα καπάκια των συσκευασιών.

Η ζύμωση του μελιού εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητά του σε υγρασία και από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά την αποθήκευση και επεξεργασία του, που ακολουθεί τη συγκομιδή του. Ένα ώριμο μέλι, με υγρασία χαμηλότερη από 17%, δεν ενέχει κίνδυνο να υποστεί ζύμωση, ανεξάρτητα από τον πληθυσμό των μυκήτων που περιέχεται σε αυτό. Όταν όμως η υγρασία είναι μεγαλύτερη από 17% αρχίζει η ζύμωση (Πίνακας 17) (Yanniotis, et al., 2006).

Περιπτώσεις στις οποίες παρατηρείται αύξηση της υγρασίας πάνω από 17% είναι όταν το μέλι εκτεθεί σε σχετικά υψηλή ατμοσφαιρική υγρασία, όταν κρυσταλλώσει με γρήγορο ρυθμό, αλλά και όταν τρυγηθεί πριν σφραγιστούν οι κερήθρες. Επίσης, η κρυστάλλωση επιφέρει αύξηση της υγρασίας στα σημεία σχηματισμού των κρυστάλλων ή στην επιφάνεια του μελιού. Μετά την κρυστάλλωση συνήθως λαμβάνει χώρα η διαδικασία της ζύμωσης. Οι θερμοκρασίες που ευνοούν την ζύμωση του μελιού, κυμαίνονται μεταξύ 11 και 21 °C. Επομένως ο κίνδυνος για τι ξίνισμα ενός μελιού, είναι μεγαλύτερος κατά την διάρκεια του χειμώνα παρά την άνοιξη ή την καλοκαιρινή περίοδο (Chen, et al., 2009).

Οι μύκητες που περιέχονται στο μέλι δεν έχουν αντοχή σε αυξημένες θερμοκρασίες. Ένα μέλι που συλλέχθηκε ενώ ήταν ώριμο και που αποθηκεύεται σε χώρο με θερμοκρασία υψηλότερη των 26,7 °C δεν υπάρχει πιθανότητα να υποστεί ζύμωση. Οι περισσότερες ζύμες, καταστρέφονται όταν το μέλι θερμανθεί με κατάλληλες πρακτικές, στους 60 °C για 5-10 λεπτά. Ωστόσο, αν το μέλι θερμανθεί στους 63 °C για χρονικό διάστημα 30 λεπτών σχεδόν μηδενίζονται οι πιθανότητες ζύμωσης αυτού, υπό την προϋπόθεση ότι δεν θα λάβει σε μεταγενέστερο χρόνο νέα μόλυνση αυτού. Υψηλότερες θερμοκρασίες (68 -74°C) πρέπει να εφαρμόζονται μόνο για λίγα λεπτά. Ενδεικτικά τα σπόρια των μυκήτων, δεν επιβιώνουν αν εκτεθούν στους 70 °C για χρονικό διάστημα 10 λεπτά. Θερμοκρασίες υψηλότερες (πάνω από 27 °C) δεν συνιστώνται, καθώς

έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο χρώμα, αλλά και στη γεύση του μελιού (Mahmoudi, et al., 2016).

Πίνακας 17: Η προδιάθεση για ζύμωση στο μέλι ,σε σχέση με την περιεκτικότητα σε υγρασία και σε ζύμες (Gleiter, et al., 2006).

Ποσοστό υγρασίας	Προδιάθεση για ζύμωση
< 17,1%	Ασφαλές ανεξάρτητα από ζύμες
17,1-18,0%	Ασφαλές αν οι ζύμες είναι <1000 σπ.ζ./g
18,1-19,0%	Ασφαλές αν οι ζύμες είναι < 10 σπ.ζ./g
19,1-20,0%	Ασφαλές αν οι ζύμες είναι <1 σπ.ζ./g
>20,0%	Πάντα επικίνδυνο
σπ.ζ = σπόρια ζυμών	

Μέτρα περιορισμού της ζύμωσης στο μέλι(Θρασυβούλου, 2001) :

- Να εφαρμόζονται καλά οι μέθοδοι τρύγησης των σφραγισμένων κηρήθρων
- Να αποστειρώνεται εκτενώς ο μελισσοκομικός εξοπλισμός (η μελισσοκομική βούρτσα, το μαχαίρι απολέπισης, ο μελιτοεξαγωγέας, τα φίλτρα διήθησης, τα δοχεία μεταφοράς και διατήρησης του μελιού, αλλά και όλα τα μέσα ή σκεύη που χρησιμοποιούνται για την παραλαβή και την συντήρηση του προϊόντος)
- Ο τρύγος πρέπει να πραγματοποιείται σε καθαρούς χώρους, απολυμασμένους, μακριά από σκόνες και οσμές.
- Τα δοχεία να γεμίζουν καλά μέχρι επάνω, ώστε να μην υπάρχει στο ενδιάμεσο κενός αέρας (GapSpace). Με τον τρόπο αυτό δεν επιτρέπεται η ανάπτυξη των αερόβιων μυκήτων λόγω έλλειψης οξυγόνου.
- Πρέπει να αφαιρείται ο αφρός μετά την διαύγαση του μελιού
- Τα δοχεία που περιέχουν το μέλι, να κλείνονται ερμητικά. Με αυτό τον τρόπο αποτρέπεται η απορρόφηση υγρασίας από το μέλι, καθότι από τη φύση του είναι υγροσκοπικό και απορροφά από το περιβάλλον υγρασία. Επίσης υγρασία απορροφούν και οι σφραγισμένες κηρήθρες.
- Η θερμοκρασία των χώρων αποθήκευσης του μελιού πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 25 °C ή μικρότερη των 10 °C.
- Να γίνεται περιοδική χρήση διαθλασίμετρου για μέτρηση της υγρασίας του αποθηκευμένου μελιού .

Σε περίπτωση που η υγρασία στο μέλι ανέλθει πάνω από 17%, το μέλι επιβάλλεται να θερμανθεί σε θερμοκρασία 70 °C για χρονικό διάστημα 5 λεπτών (Yanniotis, et al., 2006).

2.2.7 Η αντιμικροβιακή και αντιοξειδωτική δράση του μελιού

Ως αντιοξειδωτική, χαρακτηρίζεται η ουσία που εμφανίζει την ικανότητα να περιορίζει ή να εμποδίζει τελείως την οξείδωση άλλων ουσιών. Επιστημονικές μελέτες αναφέρουν, ότι οι ουσίες αυτές μειώνουν την πιθανότητα εμφάνισης χρόνιων ασθενειών, όπως ο καρκίνος και οι καρδιακές παθήσεις. Αρκετές ουσίες έχουν χαρακτηριστεί ως ισχυρά αντιοξειδωτικά, όπως οι βιταμίνες C και E, τα καροτενοΐδη, τα φαινολικά οξέα και τα φυτοοιστρογόνα.

Συγκεκριμένα στο μέλι, συναντάμε αρκετές ουσίες που έχουν αντιοξειδωτική δράση όπως προαναφέρθηκαν τα φλαβονοειδή και άλλες φαινολικές ενώσεις, επιπλέον πεπτίδια και οργανικά οξέα, μέταλλα, ιχνοστοιχεία, προϊόντα της αντίδρασης Maillard, ένζυμα (καταλάση) κ.ά. (Gheldof, et al., 2002). Τα προϊόντα της αντίδρασης Maillard είναι γνωστό ότι ευθύνονται για το μαύρισμα του μελιού, ενώ έχουν αρνητική επίδραση και στην οσμή του. Οι παραπάνω ουσίες αυτές έχουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα μέλια τα οποία έχουν δεχθεί υψηλή θερμική επεξεργασία, να εμφανίζουν ιδιαίτερα σημαντική αντιοξειδωτική δράση σε αντίθεση με τα μέλια που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία (Αλυσσανδράκης, 2007).

Τα μέλια με σκούρο χρώμα, έχουν ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση, γιατί περιέχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις φαινικές ουσίες και μέταλλα.

Συγκρίνοντας το μέλι με άλλες τροφές με αντιοξειδωτική δράση, το μέλι υστερεί σε σχέση με άλλα τρόφιμα, και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η μόνη πηγή διαιτητικών αντιοξειδωτικών αλλά μπορεί να λειτουργήσει συμπληρωματικά ως μια τροφή που μαζί με τα υπόλοιπα θρεπτικά συστατικά του διαθέτει και κάποιες αντιοξειδωτικές ουσίες. Η σημαντικότητα του μελιού ως πηγή αντιοξειδωτικών, μπορεί να ενισχυθεί ακόμη περισσότερο, αν συγκριθεί με την ζάχαρη. Το μόνο που προσφέρει η ζάχαρη είναι μεγάλες ποσότητες υδατανθράκων, κάτι που οδηγεί στην παραγωγή ελευθέρων ριζών (Silici, et al., 2010).

Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή συστατικά του μελιού συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην ανάπτυξη αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων από αυτό. Η προέλευση αυτών είναι κυρίως από τα φυτά και κάποια από αυτά προέρχονται από την πρόπολη.

Στην πρώτη κατηγορία, ταξινομούνται η πινοκεμπρίνη, η πινομπακσίνη και η χρυσίνη, που συνήθως συναντώνται με μεγαλύτερη συχνότητα στα μέλια.

Μερικές από τις πολυφαινόλες του μελιού, όπως το καφεϊκό οξύ, ο φαινυλεστερας του καφεϊκού οξέος, η χρυσίνη, η κερσιτίνη, η ακετενίνη, η καμπεφερόλη η πινοκεμπρίνη, η πινομπακσίνη και η απιγενίνη έχουν εξελιχθεί ως πολλά υποσχόμενα φαρμακολογικά μέσα για την θεραπεία του καρκίνου.

Αντιοξειδωτικές ιδιότητες

Αν και οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου είναι ένα φυσικό παραπροϊόν του μεταβολισμού στον οργανισμό, προκαλούν κυτταρική βλάβη και καταστρέφουν τη δομή του DNA. Τα αντιοξειδωτικά δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες, αποτρέποντας τις βλαβερές επιδράσεις τους (π.χ πρόωρη γήρανση). Σε αντίθεση με τις συνθετικές ενώσεις το μέλι είναι ένα απόλυτα φυσικό προϊόν που δεν παρουσιάζει επιβλαβείς επιπτώσεις για την υγεία.

Η χημική σύνθεση του μελιού και η βιοδραστικότητα του εξαρτάται από την βοτανική πηγή. Έρευνες για τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες του μελιού έχουν διεξαχθεί σε τοποθεσίες υψηλής βιοποικιλότητας, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το βουνό του Ολύμπου(Θρασυβούλου, 2002).

Η αντιοξειδωτική δράση του μελιού αποδίδεται κυρίως στις :

- Πολυφαινόλες (φλαβονοειδή, φαινολικά)
- Αντιοξειδωτικά ένζυμα (καταλάση και υπεροξειδάση)
- Βιταμίνες
- Προϊόντα Maillard (μελανοϊδίνες)
- Καροτενοειδή αμινοξέα (προλίνη)

Πλήθος ερευνών αναφέρουν ότι οι αντιοξειδωτικές ενώσεις του μελιού μπορούν να αποτρέψουν παθολογικές καταστάσεις, που προκαλούνται από οξειδωτικές στρες. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του μελιού δρουν ως αντικαταθλιπτικό κατά την διάρκεια του υψηλού συναισθηματικού, σωματικού και πνευματικού στρες.

Αντιμικροβιακές ιδιότητες

Πέρα από την αντιοξειδωτική του ικανότητα, το μέλι αποδεδειγμένα εμφανίζει εξαιρετική δράση ενάντια στα μικρόβια. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σακχάρων που διαθέτει , το χαμηλού pH του, της υψηλής ωσμωτικότητας του , αλλά και στην υψηλή συγκέντρωσή του, σε ουσίες με αντιμικροβιακή δραστηριότητα (Anthimidou, etal., 2013; Brudzynski, etal., 2012).

Η μεθυλογλυοξάλη (MGO) και το αντιβακτηριδιακό πεπτίδιο ντεφενσίνη-1, έχουν αναγνωριστεί ως σημαντικοί παράγοντες της αντιβακτηριδιακής δραστηριότητας που ασκείται από ορισμένους τύπους μελιού.

Το μέλι μπορεί να αναστείλλει την ανάπτυξη διαφόρων μικροοργανισμών, όπως είδη στρεπτόκοκκου, λιστέριας, σταφυλόκοκκου, της ασθένειας του άνθρακα και άλλων μικροβίων(Γούναρης, 2004).

Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι οι αντιβακτηριακοί παράγοντες του μελιού μπορεί να εμφανίζουν αλληλεπικαλυπτόμενη δραστηριότητα (Kwakman, etal., 2011; Adams, etal., 2008).

Το αντιβακτηριδιακό δυναμικό μεταξύ διαφόρων τύπων μελιού ποικίλλει κυρίως ανάλογα με την βοτανική, εποχική και γεωγραφική του προέλευση, αν και οι συνθήκες συγκομιδής, επεξεργασίας και αποθήκευσης, ενδέχεται να επηρεάσουν της αντιβακτηριδιακές ιδιότητες του μελιού (Anthimidou, et al., 2013; Irish, et al., 2011).

Υπάρχουν αναφορές για το μέλι Manuka από τον θάμνο Manuka (*Leptospermums coparium*), καθώς έχει τεκμηριωθεί η αντιβακτηριδιακή δράση του έναντι διαφόρων παθογόνων βακτηρίων. Μελέτες διαφόρων ειδών μελιών που έχουν παραχθεί ανά την υφήλιο, έχουν παρουσιάσει παρόμοια ή ακόμα και ανώτερη αντιβακτηριακή αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με το μέλι Manuka. Από όλα τα συστατικά με αντιβακτηριδιακή δράση, κυρίαρχο είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ενώ, η περιεκτικότητα του διαφέρει από μέλι σε μέλι (Πίνακας 18) (Adams, et al., 2008).

Πίνακας 18: Η περιεκτικότητα του μελιού σε H_2O_2 (Γούναρης, 2004).

Είδος Μελιού	H_2O_2 σε $\mu g/g$ μελιού
Βαμβακιού	292,0
Μελιτώματος	185,6
Καστανιάς	180,5
Ανθόμελο Άνοιξης	97,0
Θυμαριού, Μέντας	57,5
Πορτοκαλιάς	4,3
Ανθόμελο φθινοπώρου	3,5
Ανθόμελο καλοκαιριού	1,0

Το H_2O_2 παράγεται όταν το ένζυμο οξειδάση της γλυκόζης επιδρά στη γλυκόζη του μελιού και τη διασπά σε γλυκονικό οξύ και H_2O_2 . Στην συνέχεια με την επίδραση του ενζύμου καταλάση μετατρέπεται σε νερό και οξυγόνο. Η παρουσία διαφόρων οργανικών οξέων, με κύριο το γλυκονικό οξύ, τα φλαβονοειδή, αλλά και ουσίες τερπενικής φύσεως ενισχύουν την δράση που εμφανίζει το μέλι έναντι των μικροβίων.

Εν κατακλείδι πρέπει να τονιστεί, ότι η αντιοξειδωτική και η αντιμικροβιακή δράση του μελιού, οφείλεται στην συνεργασία όλων των επιμέρους συστατικών και όχι σε ένα ή μερικά από αυτά ξεχωριστά.

2.2.8 Άλλες φυσικές ιδιότητες του μελιού

Υγροσκοπικότητα

Το μέλι καθίσταται υγροσκοπικό, δηλαδή κάτω από συγκεκριμένες και ευνοϊκές συνθήκες, εμφανίζει την ικανότητα απορρόφησης υγρασίας. Η περιεκτικότητα

του μελιού σε υγρασία είναι από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη δομή και τα φυσικοχημικές ιδιότητες του μελιού. Η υγροσκοπική φύση του μελιού οφείλεται αποκλειστικά στην φρουκτόζη. Η φρουκτόζη σε σχέση με τα άλλα σάκχαρα είναι το περισσότερο υγροσκοπικό.

Όταν το μέλι εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα, είτε χάνει είτε απορροφά υγρασία. Βασικοί παράγοντες είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (relative humidity), καθώς και το ποσοστό υγρασίας αυτής (moisture content).

Συγκεκριμένα για κάθε είδος μελιού, υπάρχει μια συγκεκριμένη τιμή της σχετικής υγρασίας, στην οποία δεν παρατηρείται καμία ανταλλαγή υγρασίας μεταξύ μελιού και ατμόσφαιρας δηλαδή επέρχεται μια ισορροπία. Η τιμή αυτή λέγεται τιμή ισορροπίας και καθορίζεται από την τιμή της υγρασίας στο μέλι. Στην περίπτωση που το μέλι εκτίθεται σε συνθήκες στις οποίες η τιμή της σχετικής υγρασίας είναι μικρότερη από την τιμή ισορροπίας παρατηρείται αφυδάτωση του μελιού (Kamal, et al., 2011).

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα, περνάει μέσα από κάποιο αντικείμενο και αποτελεί το δυαδικό μέγεθος της ηλεκτρικής αντίστασης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δείχνει τη συμπεριφορά του υλικού εάν εφαρμοστεί σε αυτό διαφορά δυναμικού. Όσο υψηλότερη είναι η αγωγιμότητα του υλικού τόσο περισσότερο ηλεκτρικό ρεύμα θα ρεύσει εντός του υλικού. Με βάση την τιμή της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως αγωγός, μονωτής ή ημιαγωγός.

Το 1964, ο ερευνητής Vorwohl διαπίστωσε ότι τα μέλια ανθέων εμφανίζουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας πολύ μικρότερες $\{0,6-1,46 \times 10^{-4} / \text{ohmcm}, \text{ερείκη } (7,7 \times 10^{-4} / \text{ohmcm})\}$ από τις τιμές αγωγιμότητας των μελιών από μελιτώματα $(6,3-16,41 \times 10^{-4} / \text{ohmcm})$. Παράλληλα, πρότεινε ότι αυτή η ιδιότητα θα μπορούσε να συνδυαστεί με την ανάλυση των γυρεοκόκκων, έτσι ώστε να γίνει δυνατή η διαπίστωση της βοτανολογικής προέλευσης του μελιού.

Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας επηρεάζεται από την συγκέντρωση του μελιού σε άλατα, οργανικά οξέα, πρωτεΐνες και κάποια σάκχαρα. Είναι ανάλογη με την συγκέντρωση της τέφρας, με την οποία τη συνδέει γραμμική σχέση:

$$C = 0,14 + 1,74 A$$

όπου C: η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε mS/cm (milliSiemens per cm) και A: η τέφρα σε g/100g (Anklam, 1998).

Θερμιδικές Ιδιότητες

Η περιεκτικότητα του μελιού σε υγρασία επηρεάζει σημαντικά την ειδική θερμότητα του. Η διακύμανση της ειδικής θερμότητας είναι μεταξύ των τιμών 0,54 και 0,60 cal/g/°C, ενώ στην περίπτωση του κρυσταλλωμένου μελιού αυξάνεται η τιμή της στο 0,73 cal/g/°C.

Η θερμική αγωγιμότητα του μελιού επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η υγρασία, η θερμοκρασία και τα ολικά στερεά. Κατά προσέγγιση αυτή κυμαίνεται από 118×10^{-5} cal/cm sec °C (υγρασία 21%, T=2 °C) έως 143×10^{-5} cal/cm sec °C (υγρασία 15%, T=71 °C). Η διακύμανση του σημείου πήξης είναι μεταξύ -1,42 και -1,53 °C. Η ίδια φύση του μελιού δεν επιτρέπει την πήξη του εάν το διάλυμα ήταν περιεκτικότητας σε μέλι άνω του 68%, κατά συνέπεια το σημείο πήξης είναι -5,78 °C (21,6 °F) (Αδαμοπούλου, 2009).

Θερμидική αξία

Το μέλι διατηρεί μια σημαντική θέση όσον αφορά τα θρεπτικά συστατικά όπως αντιοξειδωτικά, συμπεριλαμβανομένης της οξειδάσης, καταλάσης, το ασκορβικό οξύ, φαινολικές ενώσεις, καροτενοειδή οργανικά οξέα αμινοξέα και πρωτεΐνες (Kıntrak, et al., 2017). Η θερμидική αξία του μελιού, καθορίζεται κυρίως από την βοτανική προέλευση του (Πίνακας 19), αλλά και από επιμέρους παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση σε σάκχαρα, καθώς και η συγκέντρωση της υγρασίας, η παρουσία μεγαλομορίων μέσα στην μάζα του μελιού κλπ. Κατά μέσο όρο το μέλι, περιέχει 304 kcal/100 gr, αποδίδοντας περίπου 3 θερμίδες ανά γραμμάριο μελιού.

Πίνακας 19: Η θερμидική αξία του μελιού (Γούναρης, 2004).

Είδος μελιού	Θερμίδες (Kcal/Kg)
Ηλίανθου	3,755
Ερείκης	3,521
Θυμαριού	3,515
Πεύκου	3,080
Ελάτου	3,422
Βαμβακιού	3,300
Πορτοκαλιάς	3,299

Θρεπτική Αξία

Για να τεκμηριώσουμε ορθά και ακριβώς την θρεπτική και βιολογική αξία του μελιού, είναι μια δύσκολη και πολύπλοκη διαδικασία, σε αντίθεση με την διατροφική του αξία. Το μέλι περιέχει πάνω από 180 συστατικά (Wei, et al., 2012) και είναι ένα φυσικό προϊόν, το οποίο δεν επιδέχεται επεξεργασία.

Οι συνθήκες παραγωγής, επεξεργασίας και συντήρησης επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την βιολογική του αξία, όπως και σημαντικό ρόλο έχει η βοτανική προέλευσή του (Li, et al., 2017).

Ο άνθρωπος για την κάλυψη των ενεργειακών του αναγκών, χρησιμοποιεί την γλυκόζη, η οποία μπορεί να προέρχεται από το μέλι και την ζάχαρη. Η ζάχαρη, ωστόσο είναι ένα επεξεργασμένο προϊόν, ενώ το μέλι, ένα φυσικό χωρίς επεξεργασία προϊόν. Τα σάκχαρα, που περιέχονται στο μέλι, είναι αυτά που προσλαμβάνονται άμεσα από τον οργανισμό του ανθρώπου, για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του, ενώ πρέπει να ενωθούν με τον φώσφορο, μέταλλο που περιέχεται στο μέλι (Bogdanov, et al., 2008).

Ωστόσο, η φρουκτόζη, το σάκχαρο που συναντάται με την υψηλότερη συγκέντρωση στο μέλι, δε μεταβολίζεται από τον ανθρώπινο οργανισμό με τον ίδιο ρυθμό, όπως η γλυκόζη. Δεν χρησιμοποιείται άμεσα, όπως η γλυκόζη, αλλά μετατρέπεται από το ήπαρ σε γλυκόζη και αποθηκεύεται έτσι ώστε η χρησιμοποίησή της να γίνει σε δεύτερο χρόνο. Στα συστατικά του μελιού, συγκαταλέγονται τα μέταλλα που συμμετέχουν στη λειτουργία των κυτταρικών μεμβρανών, διάφορα ιχνοστοιχεία που είναι ιδιαίτερα σημαντικά και πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στην διατροφή του ανθρώπου, ενώ τα ένζυμα, λειτουργούν ως καταλύτες και τα οργανικά οξέα δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα και την ιδιαίτερη γεύση του μελιού. Τα 100 gr μελιού τροφοδοτούν τον οργανισμό με περίπου 1283 KJ ενέργεια (306 Kcal) (Bogdanov, et al., 2008).

Στις μέρες μας, το μέλι και τα υπόλοιπα προϊόντα της κυψέλης, χρησιμοποιούνται ως μέσα εναλλακτικής θεραπείας, μέσω της Apitherapy. Κάποιες επιστημονικά τεκμηριωμένες θεραπευτικές ιδιότητες του μελιού, είναι η γαστρεντερολογική δράση (Salem, 1981; Ali, et al., 1991), η δερματική δράση (Al-Waili, 2001), η στοματική δράση (Almas, et al., 2000; Basson, et al., 1994), επούλωση τραυμάτων – εγκαυμάτων (Efem, 1988; Sarma, 1988) και άλλων παθήσεων.

Για τους διαβητικούς, το μέλι θεωρείται καλύτερο υποκατάστατο από την ζάχαρη, επειδή η φρουκτόζη που περιέχει το μέλι σε μεγάλη συγκέντρωση, μεταβολίζεται χωρίς να είναι απαραίτητη η ινσουλίνη (Johnson, et al., 2010).

Ευεργετικές δράσεις του μελιού στον άνθρωπο

Από την αρχαιότητα το μέλι, αποτελεί σημαντικό φαγητό για τον άνθρωπο. Η σχέση των μελισσών και των ανθρώπων ξεκίνησε από τα αρχαία χρόνια. Χρησιμοποιείται εναλλακτικά ως φάρμακο από τότε και ο ρόλος του ήταν η θεραπεία εγκαυμάτων, η αντιμετώπιση γαστρεντερικών διαταραχών, άσθματος, λοιμώξεων και κάποιων χρόνιων τραυμάτων(Kivrak, etal., 2017; Gül, etal., 2018).

Το μέλι καταναλώνεται συνήθως σε ρευστή μη συντηρημένη μορφή, δηλαδή υγρή, κρυσταλλωμένη ή από την κερήθρα. Σε αυτές τις μορφές, λαμβάνεται ως φάρμακο, καταναλώνεται ως τροφή ή ενσωματωμένο ως συστατικό σε διάφορες συνταγές τροφίμων(Olaitan, etal., 2007).

Το μέλι, κατέχει μία υψηλή θέση στην διατροφή του ανθρώπου, λόγω της θεραπευτικής (Blasa, etal., 2007), αντιοξειδωτικής (Lachman, etal., 2010; Meda, etal., 2005), αντιμικροβιακής (Escuredo, etal., 2012; Vandamme, etal., 2013) , αντι-ογκολογικής (Jaganathan, etal., 2011), αντιφλεγμονώδης (VanDenBerg, etal., 2008), αντικής (Watanabe, etal., 2014) και αντιαλλεργικής δράσης (Vandamme, etal., 2013).

Οι περισσότερες μελέτες σχετικά με το μέλι και τις επιπτώσεις του, στην δραστηριότητα των βιοδραστικών ενώσεων, ιδιαίτερα εκείνων των φαινολικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι σχετικές αυτές ενώσεις είναι αυτές που βρίσκονται ευρέως διαδεδομένες στην φύση, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών οξέων και των φλαβονοειδών (Bueno- Costa, etal., 2016; Vermeris, etal., 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3.1 Επίσημος έλεγχος του μελιού: Εθνική και Ενωσιακή Νομοθεσία

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 2001/110/EK του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου, ορίζει με σαφήνεια το μέλι ως μία φυσική γλυκιά ουσία που παράγεται από τις μέλισσες του είδους *Apis mellifera*.

Η οδηγία 2001/110/EK θέτει περιορισμούς στις ανθρώπινες παρεμβάσεις, με τις οποίες υπάρχει πιθανότητα αλλοίωσης της σύστασης του μελιού, άρα διαφυλάσσεται η ποιότητα του μελιού.

Ειδικότερα, η παραπάνω οδηγία, απαγορεύει την οποιαδήποτε προσθήκη συστατικών και πρόσθετων στο μέλι, ενώ παράλληλα απαγορεύει και την εξαγωγή οποιοδήποτε χαρακτηριστικού που υπάρχει στο μέλι φυσικά, την απομάκρυνση ξένων υλών. Χαρακτηριστικά, στην παράγραφο 6 αναφέρεται “Δεν πρέπει να αφαιρείται η γύρη ή άλλο ειδικό συστατικό του μελιού, εκτός εάν τούτο είναι αναπόφευκτο κατά την αφαίρεση ξένων οργανικών και ανόργανων ουσιών. Εάν γίνει με διήθηση, με την οποία συνεπάγεται αφαίρεση σημαντικής ποσότητας γύρης, είναι απαραίτητη η ενημέρωση του καταναλωτή, με την κατάλληλη ένδειξη στην επισήμανση”.

Το 2014 έγινε τροποποίηση της παραπάνω Νομοθεσίας, με την Οδηγία 2014/63/ΕΕ και συγκεκριμένα το άρθρο 2, το οποίο αναφέρεται, στην επισήμανση της χώρας ή των χωρών συγκομιδής του μελιού στην ετικέτα, επιπλέον αποσαφηνίζει και χαρακτηρίζει πλέον ως συστατικό την γύρη, ως φυσικό χαρακτηριστικό στοιχείο της σύνθεσης του μελιού και δεν νοείται ως συστατικό του κατά την έννοια της προηγούμενης Οδηγίας 2001/110/ΕΚ.

Το μέλι μπορεί να ταξινομηθεί και ανάλογα με την προέλευση του από συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή και να σημειωθεί ως ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία προέλευσης) προϊόν ή ως ΠΓΕ (Προστατευόμενη Γεωγραφικής Προέλευσης) προϊόν (κανονισμός Λειτουργίας Ε.Ε. Νο 2081/92). Η ένδειξη ΠΟΠ προσδιορίζει ένα προϊόν, το οποίο προέρχεται από συγκεκριμένο τόπο, περιοχή ή σε εξαιρετικές περιπτώσεις χώρα, του οποίου η ποιότητα ή τα χαρακτηριστικά οφείλονται κυρίως ή αποκλειστικά στο ιδιαίτερο γεωγραφικό περιβάλλον του. Το ιδιαίτερο γεωγραφικό περιβάλλον συμπεριλαμβάνει τους εγγενείς φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες. Όλα τα στάδια της παραγωγής του προϊόντος αυτού, πραγματοποιούνται εντός της οριοθετημένης γεωγραφικής περιοχής.

Η ένδειξη ΠΓΕ προσδιορίζει ένα προϊόν, το οποίο κατάγεται από συγκεκριμένο τόπο, περιοχή ή χώρα, και του οποίου ένα συγκεκριμένο ποιοτικό χαρακτηριστικό μπορεί να αποδοθεί κυρίως στη γεωγραφική του προέλευση και του οποίου ένα τουλάχιστον από τα στάδια της παραγωγής εκτελείται εντός της οριοθετημένης γεωγραφικής περιοχής. Στην ΕΕ υπάρχουν 23 ΠΟΠ μέλια και 8 ΠΓΕ με την Πορτογαλία να έχει τα περισσότερα ΠΟΠ μέλια 9 συνολικά(510/2006).

3.1.1 Επισήμανση του μελιού

Το μέλι θα πρέπει να φέρει στην ετικέτα του τις απαραίτητες πληροφορίες, που ορίζει ο Κώδικας Τροφίμων και Ποτών και ο κανονισμός της (ΕΕ) αριθμ. 1169/2011, καθώς και τον κωδικό αριθμό που κάθε μελισσοκόμος βάση του άρθρου 4 της αριθμ. 370910/14-5-2001 απόφασης οφείλει να διαθέτει.

Η συσκευασία του μελιού, που προορίζεται για τον τελικό καταναλωτή, θα πρέπει να αναγραφεί με ευδιάκριτα, ανεξίτηλα και ευανάγνωστα γράμματα, κάποιες υποχρεωτικές πληροφορίες όπως:

1. Η ονομασία του προϊόντος.
2. Το ονοματεπώνυμο του παραγωγού
3. Καθαρή ποσότητα
4. Την ημερομηνία ελάχιστης διατηρησιμότητας / “ανάλωση έως” (Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1169/2011)
5. Συνθήκες διατήρησης ή συνθήκες χρήσης
6. Χώρα συγκομιδής
7. Αριθμός Παρτίδας (υποχρεωτικός μόνο εάν στην ημερομηνία ελάχιστης διατηρησιμότητας δεν περιέχεται και η ημέρα του μήνα)

Η επισήμανση δεν πρέπει :

- Να παραπλανά τον αγοραστή.
- Να αποδίδει στο τρόφιμο ιδιότητες που δεν έχει.
- Δεν επιτρέπεται η ένδειξη “100% γνήσιο” ή “100% μέλι”.
- Δεν επιτρέπεται η χρήση ένδειξης “μέλι μέλισσας” ή άλλη παρόμοια ένδειξη.
- Απαγορεύεται κάποιος ισχυρισμός υγείας, διότι για τα μέλια δεν έχει εγκριθεί από την Ε.Ε. κανένας ισχυρισμός υγείας.

3.2 Ποιότητα του μελιού και διεθνή νομοθεσία

Η ποιότητα του μελιού κινδυνεύει από τις ανθρώπινες παρεμβάσεις και τα διάφορα φαινόμενα αισχροκέρδειας, με την μορφή νοθείας.

Το μέλι ως φυσικό, μη επεξεργασμένο προϊόν, διαφέρει κάθετα από τα υπόλοιπα βιομηχανικά επεξεργασμένα προϊόντα όπως είναι οι μαρμελάδες, η ζάχαρη και οι υπόλοιπες γλυκαντικές ουσίες.

Η Ελλάδα, μαζί με την Ισπανία και τη Γαλλία, είναι οι μόνες χώρες στην Ευρωπαϊκή Ένωση, αυτάρκειες σε μέλι. Η ενωσιακή νομοθεσία επιτρέπει την εξαγωγή του πλεονάσματος του μελιού, με την επισήμανση ως Ευρωπαϊκό, ωστόσο, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επηρεάζεται η διεθνής αγορά και η τιμή του προϊόντος.

Το μέλλον της μελισσοκομίας στην Ελλάδα, βασίζεται στην ασφάλεια και την άριστη ποιότητα του μελιού, έναντι στον διεθνή ανταγωνισμό, με αποτέλεσμα την επιτακτική ανάπτυξη αξιόπιστων μεθόδων ελέγχου, για την νοθεία του μελιού.

3.2.1 Ποιοτικά κριτήρια με βάση την νομοθεσία.

Ο σωστός καθορισμός της ποιότητας του μελιού, απαιτεί αντικειμενικά κριτήρια, όπως είναι τα μικροσκοπικά ή φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, αλλά και υποκειμενικά κριτήρια, όπως είναι η γεύση του , το άρωμα του και το χρώμα του.

Στην πραγματικότητα, για τον προσδιορισμό της ποιότητας του μελιού, αντιμετωπίζουμε δυσκολίες διότι δεν υπάρχει σαφής καθορισμός της και οι υπάρχουσες αγορανομικές διατάξεις είναι ανεπαρκείς στον έλεγχο της ποιότητας κάθε προϊόντος.

Όλα τα προϊόντα μελιού που διατίθεται στην αγορά αυτούσια ή με ανάμιξη τους, με άλλα προϊόντα, θα πρέπει τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά να ανταποκρίνονται στα χαρακτηριστικά του πίνακα 20, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2001/110/ΕΚ :

Πίνακας 20: Τα ποιοτικά κριτήρια του μελιού σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία (2001/110/ΕΚ).

Ποιοτικά κριτήρια	Τιμή
Το άθροισμα της φρουκτόζης και της γλυκόζης	
Μέλι νέκταρος	$\geq 60 \text{ g/100g}$
Μέλι μελιτώματος, μείγμα μελιού μελιτώματος με μέλι ανθέων	$\geq 45 \text{ g/100g}$
Υγρασία	
Γενικά	$\leq 20\%$
Μέλι ερείκης (<i>Calluna</i>) και μέλι ζαχαροπλαστικής	$\leq 23\%$
Μέλι ζαχαροπλαστικής από ερείκη (<i>Calluna</i>)	$\leq 25\%$
Μη υδατοδιαλυτά συστατικά	
Γενικά	$\leq 0,1 \text{ g/100g}$
Μέλι πίεσεως	$\leq 0,5 \text{ g/100g}$
Περιεκτικότητα σε σακχαρόζη (Σουκρόζη)	
Γενικά	$\leq 5 \text{ g/100g}$
Ψευδακακία (<i>Robiniapseudoacacia</i>), μηδική (<i>Medicagosativa</i>), βαγξία (<i>Banksiamenziesii</i>), ηδύσαρον (<i>Hedysarum</i>), ερυθρός ευκάλυπτος (<i>Eucalyptuscamadulensis</i>), (<i>Eucryphialucida</i> , <i>Eucryphiamilliganii</i>), εσπεριδοειδή spp.	$\leq 10 \text{ g/100g}$
Λεβάντα (<i>Lavandula spp.</i>), μποράντζα (<i>Borago officinalis</i>)	$\leq 15 \text{ g/100g}$
Ελεύθερα οξέα	
Γενικά	$\leq 50 \text{ meq/Kg}$
Μέλι ζαχαροπλαστικής	$\leq 80 \text{ meq/Kg}$
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	
Μέλι μη αναφερόμενο κατωτέρω και μείγματα των μελιών αυτών	$\leq 0,8 \text{ mS/cm}$
μέλι μελιτώματος και μέλι ανθέων καστανιάς και μείγματα των μελιών αυτών, πλην των μειγμάτων με τα αναφερόμενα κατώτερα μέλια	$\geq 0,8 \text{ mS/cm}$
Εξαιρέσεις: κουμαριά (<i>Arbutusunedo</i>), ερείκη (<i>Erica</i>), ευκάλυπτος, φιλύρα, καλούνα ή κοινή (<i>Callunavulgaris</i>), Manuka ή Jellybush (<i>Leptospermum</i>), φυτό τσαγιού (<i>Melaleucaspp.</i>)	
HMF	
Γενικά, εκτός από το μέλι ζαχαροπλαστικής	$\leq 40 \text{ mg/Kg}$
Μέλι δηλωμένης προέλευσης από περιοχές με τροπικό κλίμα και μείγματα των μελιών αυτών.	$\leq 80 \text{ mg/Kg}$
Δείκτης διαστάσης (κλίμακα Schade)	
Γενικά, εκτός από το μέλι ζαχαροπλαστικής	≥ 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.	≥ 3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

4.1 Νοθεία στο μέλι

Η νοθεία τροφίμων 'ορίζεται' η σκόπιμη υποβάθμιση της ποιότητας του τροφίμου. μέσω είτε της προσθήκης ή ανάμειξης χαμηλής ποιότητας υλικών ή αφαίρεσης σημαντικών υλικών από το γνήσιο προϊόν(Rahman, etal., 2014).

Η νοθεία του μελιού, πραγματοποιείται με την εισαγωγή εξωτερικών χημικών γλυκαντικών ουσιών στο μέλι, το οποίο περιέχει παρόμοιες φυσικές ουσίες (Damto, 2021).

Το μέλι είναι από τα πιο συνηθισμένα τρόφιμα παγκοσμίως , το οποίο επιδέχεται νόθευση (Fuhrman, 2018). Ως εκ τούτου τα κριτήρια και πρότυπα ασφαλείας, έχουν γίνει το επίκεντρο της συζήτησης, σε πολλές διεθνείς επιτροπές.

Η εμπορική νόθευση μελιού, κατηγοριοποιείται ως άμεση, έμμεση και ανάμειξη (E.C.A., 2010).

Οι νοθείες του μελιού μπορεί να συμβούν ως εξής, μέσω, ενός υποκατάστατου της γεωγραφικής ή βοτανολογικής προέλευσης, ανάμειξης μελιού μελιτώματος με μέλι ανθέων, διάθεση στην αγορά τεχνητού μελιού και αποτυχίες στη συμμόρφωση των γενικών προτύπων ποιότητας και υγιεινής που απαιτούνται. Η νοθεία μπορεί να περιλαμβάνει επίσης και ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης ή και θέρμανσης του μελιού (Damto, 2021).

Τα πιο διαδεδομένα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για τη νοθεία του μελιού είναι η γλυκόζη, η μελάσσα μπανάνας, η σακχαρόζη, το σιρόπι καλαμποκιού, διαλύματα αμύλου και άλλα επιβλαβή ή αβλαβή υλικά (Bogdanov, etal., 2004; Bogdanov, 2010; Ambaw, etal., 2018).

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι το μέλι της Αιθιοπίας (μεγάλη παραγωγός χώρα) η νοθεία του οποίου είναι εξαιρετικά διαδεδομένη και δημιουργείται μεγάλο ζήτημα, επηρεάζοντας δραστικά την ποιότητα και την αγορά του μελιού (Damto, 2021).

Από τη δεκαετία του 1970 και μετά, έχουμε την εμφάνιση μεγάλων ποσοτήτων νοθευμένου μελιού στην παγκόσμια αγορά, κυρίως με την προσθήκη σιροπιού καλαμποκιού (HFCS), το οποίο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε φρουκτόζη και το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως από τη βιομηχανία (Mehryar, et al., 2011).

Τα τελευταία χρόνια , λόγω της αυξημένης κατανάλωσης / ζήτησης υψηλής ποιότητας μελιού, η νοθεία έχει γίνει πιο διαδεδομένη και ιδίως μετά την εμφάνιση φθηνών σιροπιών στην αγορά, είναι πολύ δύσκολο να ανιχνευθεί. Η μεγάλη ζήτηση οδήγησε επίσης σε αύξηση της τιμής του μελιού και αυτό με τη σειρά του σε αύξηση της συχνότητας των περιστατικών νοθείας. Σημαντικό είναι και το γεγονός, ότι στην εποχή μας οι καταναλωτές είναι διατεθειμένοι να ξοδέψουν μεγαλύτερα ποσά, για να εξασφαλίσουν ότι αγοράζουν τέτοιο μέλι, το οποίο οδήγησε στο να γίνει το μέλι στόχος νοθείας, με την προσθήκη φθηνών γλυκών συστατικών χαμηλής ποιότητας σε όλο τον κόσμο. Στο βωμό του κέρδους, τα νοθευμένα μέλια χαρακτηρίζονται εξαιρετικής ποιότητας,

παραπλανώντας τους καταναλωτές να τα αγοράσουν και συνήθως στην ίδια τιμή με τα αγνά μέλια (Persano, et al., 2004; Chen, et al., 2011).

Η νοθεία του μελιού δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στις εγχώριες και διεθνείς αγορές του προϊόντος, με ενδεχόμενα προβλήματα στην υγεία των καταναλωτών (Bertelli, et al., 2010).

Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο με ψήφισμά του, τον Ιανουάριο του 2014 πρόσθεσε το μέλι στα προϊόντα που ενέχουν, το μεγαλύτερο κίνδυνο νοθείας – εξαπάτησης.

Το μέλι ως προϊόν χαρακτηρίζεται, από την πολυπλοκότητά του, ωστόσο η καλή γνώση και κατανόηση των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών του , είναι αυτά που θα μας βοηθήσουν στον καλύτερο εντοπισμό της νοθείας (Bogdanov, 2010).

Η φρουκτόζη και η γλυκόζη, είναι οι δύο βασικοί δείκτες ποιοτικής ανάλυσης του μελιού (Tura, et al., 2019).

Με την ψήφιση κατάλληλων νόμων, που ορίζουν με ακρίβεια την ποιότητα του μελιού, οι μελισσοκόμοι, αλλά και οι καταναλωτές προστατεύονται απέναντι σε περιστατικά νοθείας. Επιπλέον και το ίδιο το προϊόν αναβαθμίζεται, διότι συμβαδίζει με τα διεθνή πρότυπα της αγοράς.

Η απευθείας προσθήκη σιροπιών ζάχαρης είναι μια μέθοδος νοθείας που πραγματοποιείται μετά την παραγωγή του μελιού, για την αύξηση της γλυκύτητας του (Soares, et al., 2017). Αντίθετα η έμμεση νοθεία συμβαίνει με την υπερβολική τροφοδότηση των μελισσών, κατά την περίοδο παραγωγής, με μέλι, χημικών και βιομηχανικών γλυκαντικών, με στόχο την ανάκτηση περισσότερου μελιού από τις κυψέλες (Wu, et al., 2017).

Τέλος η ανάμειξη, είναι μία ακόμη μέθοδος νοθείας του μελιού , με την οποία γίνεται ανάμειξη αγνού και υψηλής ποιότητας μελιού, με φτηνό και χαμηλής ποιότητας μέλι (Jaafar, et al., 2020; Guler, et al., 2014).

Ωστόσο τα σιρόπια ή τα υπολείμματα της ζάχαρης , ορισμένες μελέτες, αναφέρουν ότι έχουν πανομοιότυπα υπολείμματα με εκείνα του μελιού. Ως εκ τούτου , η ορθή ανίχνευση των νοθευμάτων έχει αποδειχθεί δύσκολη και οι ερευνητές πρέπει να επικεντρωθούν στην ανάπτυξη νέων μεθόδων και τεχνικών για να μπορούν με ευκολία να διακρίνουν τις διαφορές μεταξύ αγνού και νοθευμένου μελιού (Wang, et al., 2015).

Ο λάθος χειρισμός ή η λάθος δήλωση συστατικών, βάζουν σε κίνδυνο την υγεία ορισμένων καταναλωτών , όπως όταν υπάρχουν αλλεργιογόνα. Είναι σημαντικό τα εργαστήρια τροφίμων να δομήσουν μια εμπιστοσύνη με το να ελέγχουν την αυθεντικότητα τροφίμων, διότι οι καταναλωτές στις μέρες μας, δεν αγοράζουν τρόφιμα τα οποία δεν εμπιστεύονται (Yannell, et al., 2020).

Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι η νοθεία στο μέλι, δεν έχει άμεση αρνητική επίπτωση στον άνθρωπο και δεν εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία, ωστόσο, χάνεται η εμπιστοσύνη του καταναλωτικού κοινού, απέναντι στο προϊόν και τη θρεπτική του αξία (Mehryar, et al., 2011).

Το έτος 2001 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ψήφισε την Ε.Ο. 2001/110/EK (Commission, 2002) ορίζοντας με ακρίβεια το μέλι και με σαφήνεια, πως δεν πρέπει να γίνεται καμία προσθήκη σε αυτό.

Τα μέλια ψευδοακακίας είναι από τις πιο διαδεδομένες ποικιλίες , στην αγορά της Ευρωπαϊκής Ένωσης και από εκείνες που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, κυρίως στην Κίνα, ωστόσο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους , όπως το ανοιχτό χρώμα τους και η υψηλή συγκέντρωση φρουκτόζης – γλυκόζης, μπορούν εύκολα να αντιγραφούν με την προσθήκη φτηνών γλυκαντικών ουσιών (Persano, et al., 2004).

Τα περιστατικά νοθείας του μελιού, ολοένα και αυξάνονται εξαιτίας του διεθνούς ανταγωνισμού, με συνέπεια η ορθή ανάπτυξη αξιόπιστων μεθόδων ελέγχου να είναι απαραίτητη ώστε τα προϊόντα να διατίθενται στην αγορά και μετέπειτα στον καταναλωτή , να ακολουθούν τα διεθνή πρότυπα ποιότητας και να συμμορφώνονται με τη νομοθεσία. Οι διατροφικές απάτες και ειδικά η νοθεία, είναι πρακτικές που συνεχώς εξελίσσονται (Mehryar, et al., 2011). Η διασφάλιση της αυθεντικότητας και έγκαιρη ανίχνευση της νοθείας, αποτελούν τους κύριους λόγους ανησυχίας στον τομέα ποιότητας και ελέγχου τροφίμων, καθώς η αυθεντικότητα του μελιού, διακρίνεται σε δύο διαφορετικές κατηγορίες:

- Αυθεντικότητα με βάση την παραγωγή μελιού
- Αυθεντικότητα με βάση τη γεωγραφική και βοτανική προέλευση

Για την ορθή εκτίμηση της γνησιότητας του μελιού , επιβάλλεται έρευνα και των δύο κατηγοριών. Εν κατακλείδι, η νοθεία στο μέλι είναι ένα πολύπλοκο ζήτημα, με σημαντικές οικονομικές, αλλά και οργανοληπτικές – ποιοτικές επιπτώσεις στον κλάδο του μελιού.

4.1.1 Άμεσος τρόπος Νοθείας

Ως νοθεία μελιού αναφερόμαστε στα περιστατικά προσθήκης φτηνών χημικών γλυκαντικών ουσιών. Τα κυριότερα σάκχαρα που προστίθενται συνηθέστερα είναι το HFCS (High Fructose Corn Syrup) το οποίο αναμειγνύεται εύκολα με το μέλι , με χυμούς και άλλα προϊόντα. Το HFCS είναι υγρή ζάχαρη , με μεγάλη συγκέντρωση φρουκτόζης, αμυλούχα σιρόπια καλαμποκιού ή ζάχαρη προερχόμενη από ζαχαρότευτλα ή από ζαχαροκάλαμα (Çinar, et al., 2014; Ruiz-Matute, et al., 2010).

Η προσθήκη αυτών των σιροπιών αυξάνει τη συγκέντρωση ορισμένων ολιγοσακχαριτών και κατά συνέπεια η αναλογία μαλτόζη- ισομαλτόζη, να μας δείχνει μια υποψία για πιθανή νοθεία, χωρίς βέβαια να εξάγεται κάποιο σοβαρό συμπέρασμα, διότι η σύνθεση των παραπάνω σακχάρων συνεχώς μεταβάλλεται, καθιστώντας δύσκολη, μέχρι και αδύνατη, την ανίχνευση της νοθείας στο μέλι.

Με τη μέτρηση της HMF, ο προσδιορισμός των πρωτεϊνών και των γυρεόκοκκων, ενδέχεται να μας δείξει προσεγγιστικά εάν το μέλι έχει νοθευτεί, ώστε στη συνέχεια να εφαρμόσουμε ακριβέστερες και πιο πολύπλοκες μεθόδους

προσδιορισμού. Με μια προσεκτική μικρή μικροσκοπική παρατήρηση, μπορούν να διακριθούν τμήματα από τον ιστό ζαχαροκάλαμου (Tura, et al., 2019).

Όταν χρησιμοποιείται ζάχαρη για τη νοθεία του μελιού, ενδέχεται να έχουμε μείωση κάποιων φυσικοχημικών τιμών του , όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα , η ολική τέφρα, η τιμή της HMF και η συγκέντρωση της προλίνης. Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τα φυσιολογικά - φυσικά όρια και τις παραπάνω μειώσεις, συμπεραίνουμε μία σοβαρή ένδειξη νοθείας στο μέλι (Ruiz-Matute, et al., 2010).

Με βάση το μεταβολισμό του άνθρακα (C) , τα φυτά που είναι πηγές των ουσιών που χρησιμοποιούνται για τη νόθευση του μελιού, διακρίνονται σε C3 ή C4 φυτά. Το αγνό μέλι προέρχεται από C3 φυτά, δηλαδή μόνο από ανθοκομικά φυτά.

Τα C₃ φυτά χρησιμοποιώντας τον κύκλο του Calvin (C₃), παράγουν το ατμοσφαιρικό CO₂ με αποτέλεσμα η αναλογία ¹³C/¹²C να είναι μικρή σε σύγκριση με τα C₄ φυτά που χρησιμοποιούν τον κύκλο Hatch-Slack (C₄) , για να συνθέσουν CO₂ ,κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα από αυτά τα φυτά είναι το σιτάρι, το ρύζι και τα τεύτλα τα οποία είναι φυτά C₃ , ενώ το ζαχαροκάλαμο και το καλαμπόκι είναι C₄ φυτά (Çinar, et al., 2014; Mehryar, et al., 2011).

Η προσθήκη σιροπιών που περιέχουν σάκχαρα από C₃ φυτά, είναι πολύ δύσκολο να ανιχνευτεί από εργαστηριακές δοκιμασίες, εξαιτίας ότι οι υδατάνθρακες αυτών των σιροπιών είναι παρόμοιοι με εκείνων του γνήσιου μελιού (Mehryar, et al., 2011).

Τα HFCS που προέρχονται από σιρόπια καλαμποκιού , δηλαδή από φυτά με C₄ φωτοσυνθετικό μεταβολισμό και σχηματίζονται μέσω της δράσης διαφόρων ενζυματικών σταθμών (α-αμυλάση, γλυκοαμυλάση, ισομεράση της γλυκόζης). Παρόλα αυτά, το μέλι επειδή είναι ένα ιδιαίτερα σύνθετο μίγμα πολυσακχαριτών, αυτό έχει ως συνέπεια να είναι δύσκολο τις περισσότερες φορές ή και αδύνατο να καθοριστεί η αυθεντικότητά του.

Για τον εντοπισμό νοθείας στο μέλι, που πραγματοποιείται με άμεσους τρόπους, συνήθως στο εμπόριο εφαρμόζονται παραδοσιακές αναλυτικές μέθοδοι, που αναλύουν τη χημική σύνθεση του μελιού και τις φυσικές ιδιότητές του. Ωστόσο είναι αρκετά χρονοβόρες, απαιτούν πολύ καλή προετοιμασία των δειγμάτων που θα αναλυθούν καθώς και ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι αρκετά πολύπλοκος, κάτι που ανεβάζει το βαθμό δυσκολίας της εφαρμογής τους (Bogdanov, et al., 2004; Cozzolino, et al., 2011).

Πιο σύγχρονες τεχνικές που μας επιτρέπουν να ανιχνεύσουμε τη νοθεία στο μέλι, είναι η μέτρηση της αναλογίας των ισοτόπων του άνθρακα , η διαφορική θερμιδομετρία ή ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στις σύγχρονες τεχνικές για τη μέτρηση των φυσικών σακχάρων στο μέλι , με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography–GC) και την υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography–LC) συζευγμένες με διάφορες τύπους ανιχνευτών (Bogdanov, et al., 2004).

A. Νοθεία με προσθήκη σακχάρων C₄

Η νοθεία με C₄ σάκχαρα, επειδή το μέλι όπως αναφέραμε ξανά, είναι ένα ιδιαίτερο μίγμα πολλών σακχάρων, κυρίως γλυκόζης και φρουκτόζης (Terrab, etal., 2001), πραγματοποιείται κυρίως με την προσθήκη σιροπιού ζαχαροκάλαμου ή καλαμποκιού, εξαιτίας της ιδιαίτερης γεύσης τους, αλλά κυρίως της χαμηλής τιμής τους (Ruiz-Matute, etal., 2010).

Η νοθεία με αυτά τα σάκχαρα, έχει δημιουργήσει σοβαρό πρόβλημα παγκοσμίως και πολλά εργαστήρια δυσκολεύονται να ανιχνεύσουν αυτά τα σάκχαρα , χρησιμοποιώντας αναλυτικές τεχνικές.

Η μέθοδος με την οποία ανιχνεύουμε αυτά τα σιρόπια είναι ο προσδιορισμός της αναλογίας των ισοτόπων του άνθρακα ¹³C/¹²C. Ο υπολογισμός τους γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} * \delta \text{ } ^{13}\text{C} (\%)$. Ανάλογα με το είδος της φωτοσύνθεσης , αυτή η μέθοδος συγκρίνει την αναλογία ισοτόπων του άνθρακα στο μέλι και την αναλογία ισοτόπων άνθρακα σε πρωτεΐνες που περιέχονται στο μέλι, βασιζόμενη στο γεγονός ότι αυτή η αναλογία θα μεταβληθεί αν προστεθούν σάκχαρα. Η επίσημη μέθοδος προσδιορισμού και ανίχνευσης αυτών των σακχάρων που έγινε αποδεκτή από την AoAC (Association of Official Analytical Chemistry) είναι η φασματομετρία μάζας σταθερής αναλογίας ισοτόπων άνθρακα(Mass Spectrometry of the Stable Carbon Isotope Ratio- SCIRA). Ωστόσο η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για παρακολούθηση, διότι απαιτεί εξαιρετικές αναλυτικές ικανότητες και είναι σημαντικά δαπανηρή.

Ο υπολογισμός της παραπάνω εξέτασης μπορεί να μας βοηθήσει να καθορίσουμε τα πρόσθετα της νοθείας. Σύμφωνα με τον Molan (1996), το 7% είναι η διεθνής τιμή αναφοράς για την προστιθέμενη ζάχαρης το μέλι. Αυτό το διεθνές όριο ανοχής , που καθορίζει εάν το μέλι είναι αγνό ή όχι. Παρόλα αυτά η μέθοδος μπορεί να ανιχνεύσει προσθήκη σακχάρου από 7% έως και 10%. Ένα ακριβές μέτρο, οποιοδήποτε επιπέδου νοθείας, μας δίνετε από τη διαφορά μεταξύ της αναλογίας του μελιού και των ισοτόπων άνθρακα του εκχυλίσματος πρωτεΐνης (Çinar, etal., 2014).

B. Νοθεία με σιρόπι καλαμποκιού

Το σιρόπι καλαμποκιού είναι ένα άχρωμο, άοσμο και παχύρευστο υγρό, με μεγαλύτερη πυκνότητα από το νερό. Η υψηλή συγκέντρωση φρουκτόζης στα σιρόπια αραβόσιτου (High Fructose Corn Syrup) ευθύνεται στην υδρόλυση και την ισομερείωση του αμύλου του καλαμποκιού. Η υδρόλυση διακρίνεται σε ενζυματική και όξινη , με την ενζυματική να είναι αυτή που χρησιμοποιείται πιο συχνά. Τα σιρόπια καλαμποκιού υψηλής περιεκτικότητας σε φρουκτόζη (HFCS) κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την περιεκτικότητα σε φρουκτόζη στις παρακάτω κατηγορίες :

1. HFCS -42 (42% περιεκτικότητα σε φρουκτόζη)
2. HFCS-55 (55% περιεκτικότητα σε φρουκτόζη)
3. HFCS-90 (90% περιεκτικότητα σε φρουκτόζη)

Χρησιμοποιούνται κυρίως από τη βιομηχανία ως υποκατάστατα της ζάχαρης στα τρόφιμα και ειδικότερα στα αναψυκτικά για λόγους οικονομίας, εξαιτίας της χαμηλής τους τιμής. Αυτό και η παρόμοια σύνθεσή τους με το μέλι, είναι οι κυριότεροι λόγοι που εκμεταλλεύονται στη νόθευση του μελιού, με αποτέλεσμα τη μείωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών, του παραγόμενου τελικού προϊόντος. Επιπρόσθετα, τα HFCS χρησιμοποιούνται από τους μελισσοκόμους, κυρίως το χειμώνα, και κάποιες φορές νωρίς την άνοιξη, για την τροφοδότηση των μελισσών.

Η αέρια χρωματογραφία (GC),είναι ικανή μέθοδος να προσδιορίσει τους ολιγοσακχαρίτες που δεν ανιχνεύονται κάτω από φυσιολογικές συνθήκες παραγωγής στο μέλι (Olivieri, et al., 2012).

Έχει επίσης παρατηρηθεί, πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των HFCS σε μέλια που είναι αποθηκευμένα, τόσο η συγκέντρωση των πτητικών ουσιών μειώνεται (Megherbi, et al., 2009).

Τέλος η φρουκτόζη από τα σιρόπια HFCS, δε μεταβολίζεται απευθείας από τον ανθρώπινο οργανισμό για παραγωγή ενέργειας, αλλά αποθηκεύεται πρώτα στο συκώτι ως γλυκογόνο ή λίπος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η υπερβολική πρόσληψη φρουκτόζης από τα HFCS να μην μπορεί να μεταβολιστεί από τον ανθρώπινο οργανισμό, με ενδεχόμενες δυσμενείς συνέπειες για την υγεία (Zábrowská, et al., 2015).

Γ. Νοθεία με σιρόπι ρυζιού

Αυτό το σιρόπι παράγεται από την υδρόλυση του πολυσακχαρίτη του ρυζιού, φυτό με C₃ μεταβολικό φωτοσυνθετικό κύκλο , πανομοιότυπο με εκείνον του αγνού φυσικό μελιού (Wu, et al., 2017) και παρόμοιο με εκείνο του σιροπιού τεύτλων, αποτελεί από τα δημοφιλέστερα προϊόντα νοθείας του μελιού στην Κίνα (E.C.A., 2010). Τα τρία κύρια σάκχαρα που περιλαμβάνονται στο σιρόπι ρυζιού είναι η γλυκόζη (3%), η μαλτόζη (45%) και η μαλτοτριόζη (52%). Το σιρόπι ρυζιού μεταβολίζεται από τον ανθρώπινο οργανισμό σαν 100% γλυκόζη , επειδή δύο μόρια γλυκόζης σχηματίζουν τη μαλτόζη και τρία τη μαλτοτριόζη. Το σιρόπι ρυζιού εμφανίστηκε πρόσφατα στην αγορά του μελιού ως νόθευμα. Το σιρόπι ρυζιού όταν προστίθεται στο μέλι, ως υποκατάστατο για τη νοθεία του, έχει σημαντικό αντίκτυπο στην ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων (Du, et al., 2015).

Έλεγχοι έχουν εντοπίσει σε ορισμένα βιολογικά τρόφιμα, έναν συνδυασμό καφέ σιρόπι ρυζιού, με HFCS, προκαλώντας ανησυχίες στους επιστημονικούς κύκλους εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσής του σε αρσενικό (Siddiqui, et al., 2017). Η νοθεία με σιρόπι ρυζιού, είναι δύσκολο να εντοπιστεί από τις περισσότερες τεχνικές, μία από αυτές που χρησιμοποιούνται με μεγάλη αποτελεσματικότητα είναι η τεχνική LC-MS/MS. Άλλη μια τεχνική, είναι η υγρή χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας και αναλογίας ισοτόπων (Liquid chromatography – Isotope ratio mass spectrometry / LC-IRMS),για την ανίχνευση των εξωγενών ενζύμων (από μικροοργανισμούς) και γάμμα-αμυλασών (αμυλογλυκοσιδάση, γλυκοαμυλάση) (Fei, et al., 2011).

Δ. Νοθεία με σιρόπι ζαχαροκάλαμου

Η ζάχαρη που εξάγεται από το ζαχαροκάλαμο, κοινώς η σακχαρόζη, αποτελείται από ένα μόριο γλυκόζης και ένα μόριο φρουκτόζης. Αυτοί οι δύο μονοσακχαρίτες έχουν ίδιο χημικό τύπο ($C_6H_{12}O_6$), ωστόσο διαφοροποιούνται στη χημική τους διάταξη, καθώς συνδέονται με έναν ασθενή γλυκοσιδικό δεσμό για το σχηματισμό της σακχαρόζης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ο οποίος είναι ένας δισακχαρίτης. Το σάκχαρο του ζαχαροκάλαμου είναι ένα C_4 σάκχαρο, που εξάγεται αρχικά από το χυμό του ζαχαροκάλαμου, καθαρίζεται με χημικά και φυσικά μέσα, αφυδατώνεται και τελικά γίνεται ο διαχωρισμός της κρυσταλλικής ζάχαρης (Ruiz-Matute, et al., 2007). Μικροσκοπικές τεχνικές, είναι σε θέση να εντοπίζουν πιθανά νοθευμένα δείγματα σε συγκεντρώσεις κάτω από 7% (Kerkvliet, et al., 2000).

Επιπρόσθετα, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η μέση θανατηφόρα δόση (Median Lethal Dose / LD50) από τη ζάχαρη χρησιμοποιείται για την καταγραφή της τοξικότητας της ζάχαρης και εκφράζει την ποσότητα που ευθύνεται για το θάνατο του 50% ενός πληθυσμού πειραματόζων. Από μία έρευνα (Cordella, et al., 2005), βρέθηκε πως η οξεία δόση LD50 της ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο είναι 29.700 mg/kg Σ.Β., δηλαδή περίπου 30g/kg. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτό το σάκχαρο εντάσσεται σε μια ιδιαίτερη ασφαλή κλίμακα, χωρίς ενδεχόμενες επιπτώσεις στην υγεία.

Ε. Νοθεία με ζάχαρη Φοίνικα

Η ζάχαρη του φοίνικα είναι ένα φυσικό γλυκαντικό που υπόκειται ελάχιστη επεξεργασία, χωρίς χημικά, εξάγεται από τα άνθη του φοίνικα. Αναφέρεται ότι οι τρεις κύριοι υδατάνθρακες στη ζάχαρη του φοίνικα είναι η σακχαρόζη, σε μεγάλη συγκέντρωση, με τη γλυκόζη και τη φρουκτόζη να έχουν μικρότερο ποσοστό. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ζάχαρης του φοίνικα, είναι ότι δεν προκαλεί δημιουργία αιχμής του σακχάρου στο αίμα, επειδή είναι μια ουσία με χαμηλό γλυκαιμικό δείκτη (Luis, et al., 2012).

ΣΤ. Νοθεία με σιρόπι Ινουλίνης

Οι ινουλίνες, οι οποίες είναι γνωστές και ως φρουκτάνες, τις συναντάμε στη φύση και ανήκουν στις διαιτητικές ίνες. Αποτελούνται από πολυμερή φρουκτόζης με τερματικό το μόριο της γλυκόζης. Τις ινουλίνες τις συναντάμε σε διάφορα τρόφιμα όπως το σκόρδο, το κρεμμύδι, το σιτάρι, τις μπανάνες, τα ηλιοτρόπια και τα σπαράγγια. Ωστόσο τα σιρόπια ινουλίνης σχηματίζονται με ατελή ενζυματική υδρόλυση. Πρόσφατα αναπτύχθηκε μια τεχνική αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (GC-MS), για την ανίχνευση σιροπιών ινουλίνης υψηλής φρουκτόζης (HFIS), που χρησιμοποιούνται στη νοθεία του μελιού, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Ruiz-Matute, et al., 2010).

Η ανίχνευση υψηλών συγκεντρώσεων ινουλτοτριόζης (τρισακχαρίτης) αποτελεί αξιόπιστο δείκτη νοθείας με σιρόπι ινουλίνης στο μέλι, διότι σε δείγματα αγνού μελιού δεν ανιχνεύθηκε. Το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection / LOD) της

μεθόδου (GC-MS) ήταν 0,03 ng.g⁻¹μελιού, ως εκ τούτου, ακόμη και η προσθήκη λιγότερου από 1% σιροπιού ινουλίνης μπορεί να εντοπιστεί (Ruiz-Matute, etal., 2010).

Η. Νοθεία με σάκχαρα που προέρχονται από ζαχαρότευτλα

Η νοθεία με σάκχαρα από τεύτλα, δε δύναται να ανιχνευθεί από κάποιες τεχνικές, όπως με τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των υδατανθράκων ή της σακχαρόζης, αλλά ούτε και με τη μέθοδο της ισοτοπικής αναλογίας του άνθρακα (¹³C/¹²C) των υδατανθράκων και των πρωτεϊνών, επειδή το μέλι είναι νοθευμένο με σιρόπι από C₃φυτά και το νέκταρ τους είναι αποκλειστικά φυτικής προέλευσης C₃. Απεναντίας, η αναλογία δευτερίου προς υδρογόνο (H) των σακχάρων, μπορεί να αξιοποιηθεί για τον εντοπισμό νοθευμένου μελιού από φυτά C₃,επειδή ποικίλλει στα φυτά (Bertelli, etal., 2010).

Θ. Νοθεία με τη χρήση εναμμώνιου θειώδους καραμελοχρώματος

Το σκουρόχρωμο μέλι, το οποίο αναφέρεται και ως ‘μέλι του δάσους’, γίνεται πολύ συχνά στόχος νοθείας με τη χρήση μιας χρωστικής, του εναμμώνιου θειώδους καραμελοχρώματος (E150d). Ο σκοπός αυτής της νοθείας, είναι πως τα μέλια με σκούρο χρώμα πωλούνται σε υψηλότερη τιμή, άρα η νοθεία με αυτή τη χρωστική ανεβάζει την τιμή του νοθευμένου μελιού στα επίπεδα του αγνού, φυσικού μελιού. Η συγκέντρωση του μπορεί να ανιχνευθεί στο μέλι, με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS). Το αποδεκτό όριο ανίχνευσης της E150d είναι μέχρι (≤ 5 mg/kg), παραπάνω θεωρείται παραβίαση των κανονισμών και νοθεία (Zábrodská, etal., 2014).

Ι. Νοθεία με διάφορα σάκχαρα

Το 2011 ερευνητές (Ou, etal., 2011) με την βοήθεια της φασματοσκοπίας υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) και της χημειομετρίας, προσπάθησαν να διαχωρίσουν το αγνό από το νοθευμένο μέλι. Τα μήκη κύματος 220-750 nm είναι σε αυτά που παράγονται τα φάσματα απορρόφησης του νοθευμένου και του αγνού μελιού. Κατά την έρευνά τους οι Ou et al, το 2011 ανακάλυψαν πως το αγνό, φυσικό μέλι έχει υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά από το σιρόπι ζάχαρης. Πρέπει να επισημάνουμε ότι οι διηλεκτρικές ιδιότητες του μελιού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανακάλυψη της νοθείας στο μέλι (Ou, et al., 2011).

Συχνή είναι η νοθεία σε μέλια ακακίας, τα οποία είναι λιγότερο γλυκά εκ φύσεως, με την προσθήκη φρουκτόζης. Η χρήση της τεχνικής φασματογραφία υψηλής επίδοσης λεπτής στιβάδας, μπορεί να ανιχνεύσει τη νοθεία με φρουκτόζη, βάση της αναλογίας φρουκτόζης/ γλυκόζης (κανονικά επίπεδα 1-1,2) (Guo, etal., 2011).

Οι ερευνητές (Johnson, et al., 2010) διαπίστωσαν ότι η πλειοψηφία των μελιών που κυκλοφορούν στην αγορά, παρέχουν καραμελωμένη σουκρόζη, η οποία δεν έχει καμία διατροφική αξία.

4.1.2 Έμμεσος τρόπος Νοθείας Μελιού

Η έμμεση νοθεία, επιτυγχάνεται με την προσθήκη σακχάρων στο μέλι, μέσω της σίτισης των μελισσών, με βιομηχανικά σιρόπια, στο στάδιο ανάπτυξης του γόνου (Chen, et al., 2014). Κατά τη διαδικασία αυτή, βιομηχανικά σάκχαρα, χημικές ουσίες και χαμηλής ποιότητας μέλι ενσωματώνονται στο τελικό μέλι, από τις ίδιες τις μέλισσες μέσω του πεπτικού τους συστήματος (Bogdanov, et al., 2008). Μια σημαντική παρατήρηση, πρέπει να δώσουμε ιδιαίτερη προσοχή, πως όλες οι τροφές, ενδέχεται να προκαλέσουν ένα βαθμό νοθείας στο μέλι και να υποβαθμίσουν την ποιότητά του, εάν αυτό τρυγηθεί, σε σύντομο χρονικό διάστημα από τη στιγμή της τροφοδοσίας.

Τα φυτικά σιρόπια που χρησιμοποιούνται ως νοθευτές στο μέλι, μπορούν να συλλεχθούν μέσω θέρμανσης χυμών λαχανικών ή από μερική ενζυματική υδρόλυση (Guler, et al., 2014; Wei, et al., 2012; Tosun, 2013; Spiteri, et al., 2016).

Το 2005, ερευνητές χρησιμοποίησαν την τεχνική της χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ανταλλαγής ιόντων μαζί με παλμική αμπερομετρική ανίχνευση (High Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection / HPAEC-PAD), παράλληλα με χημειομετρικές τεχνικές για την αποδοτικότερη ανίχνευση των νοθευμάτων και του αγνού μελιού (Cordella, et al., 2005).

Η επιρροή του ενζύμου ιμβερτάση, στη συγκέντρωση της σακχαρόζης στο μέλι είναι σημαντική, διότι το ένζυμο αυτό, διασπούν τη σακχαρόζη στα δομικά της στοιχεία και μειώνει την ποσότητα της στο αγνό μέλι. Ως εκ τούτου, συμπεραίνουμε ότι τα υψηλά επίπεδα σακχαρόζης, αποτελούν ένα καλό δείκτη νοθείας στο μέλι (Dumté, 2010).

Μια έρευνα (Damto, 2021), πάνω στην έμμεση νοθεία το μελιού, έδειξε πως η συστηματική και παρατεταμένη σίτιση με σιρόπια σακχάρων, θα έχει πανομοιότυπα αποτελέσματα με εκείνα της άμεσης νοθείας του μελιού. Επιπρόσθετα, η συνεχής τροφοδότηση των μελισσών με βιομηχανικά σιρόπια επιδρά σημαντικά στις θρεπτικές ιδιότητες και γενικότερα στην ποιότητα του μελιού (Damto, 2021). Επιπλέον οι ερευνητές Μανίκης και Θρασυβούλου (2002), για την κατανόηση των χαρακτηριστικών ενός νοθευμένου μελιού, ξεκίνησαν να τροφοδοτούν πειραματικά μελίτσια, με σιρόπι ζάχαρης, 100 γρ γλυκόζη και σακχαροζύμαρο και μετά τη συλλογή του μελιού ανέλυσαν το προϊόν.

Οι ερευνητές παρατήρησαν τα εξής, ότι το αμινοξύ προλίνη και το ένζυμο της διασάσης, μειώνονται δραστικά, ενώ δεν παρατήρησαν, ποιοτικές και φυσικοχημικές αλλοιώσεις στο μέλι, που παράγεται από μελίτσια, που τροφοδοτούνται με σακχαροζύμαρο. Επιπρόσθετα, είδαν ότι η αναλογία του Νατρίου (Na) με το κάλιο (K), είναι ιδιαίτερα υψηλή στα νοθευμένα μέλια, σε

αντίθεση με τα γνήσια όπου είναι αρκετά χαμηλή. Τέλος, η συγκέντρωση της σουκρόζης παραμένει υψηλή για μια περίοδο 4 ημερών, η οποία αποτελεί ξεκάθαρη ένδειξη νοθείας, αλλά μετά το πέρας 2 μηνών, αρχίζει να μειώνεται, εξαιτίας της δράσης των ενζύμων που υπάρχουν στο μέλι και τελικά φθάνει στα επιτρεπτά αγορανομικά όρια (Θρασυβούλου, και συν., 2002).

Συμπερασματικά, κάποιο μέλι για να θεωρηθεί ως ύποπτο νοθείας, θα πρέπει να παρουσιάζει:

1. Η αναλογία Νατρίου (Na) και Καλίου (K) να είναι μεγαλύτερη από 8 μονάδες
2. Τα ανθόμελα θα πρέπει να εμφανίζουν θετικά αποτελέσματα της αντίδρασης Fieche (είναι αντίδραση ανίχνευσης αμυλοσιροπιού).
3. Το ένζυμο διασάση να ανιχνεύεται σε συγκέντρωση 5 μονάδες υψηλότερα από την ελάχιστη τιμή που ανιχνεύθηκε στο αντίστοιχο είδος μελιού
4. Το αμινοξύ προλίνη, θα πρέπει η συγκέντρωσή του να είναι 100 mg/kg χαμηλότερη από την ελάχιστη τιμή που ανιχνεύθηκε στο αντίστοιχο είδος μελιού

Πίνακας 21: Οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές χημικών κατηγοριών σταθερών αμιγών μελιών (Bertelli, et al., 2010).

Κατηγορία μελιού	Fieche	Na / K	Διασάση	Προλίνηmg/kg
Πορτοκαλιάς	-	0,4	8-16	264-636
Ερείκης	-	0,8	18-32	329-931
Ηλίανθου	-	0,2	9-23	298-1199
Βαμβακιάς	-	0,3	10-27	305-650
Πεύκου	+ / -	0,2	15-37	324-769
Καστανιάς	+ / -	0,8	24-51	432-734
Ελάτης	+ / -	0,7	10-30	300-726
Θυμαριού	-	1,9	15-48	516-1205

Από τον παραπάνω πίνακα, συμπεραίνουμε ότι το μεγαλύτερο πρόβλημα, παρουσιάζεται στο θυμαρίσιο μέλι, και οφείλεται στην υπέρμετρη – υπερβολική τροφοδοσία των μελισσών με σιρόπι, κατά κύριο λόγο στα νησιά, που η παραγωγή νέκταρ είναι περιορισμένη.

Τέλος, ο έμμεσος τρόπος νοθείας μπορεί να γίνει ακούσια εξαιτίας κάποιου λάθους χειρισμού του μελισσοκόμου ή από κακή χρήση της τεχνολογίας, ειδικότερα όταν υπάρχει ανάγκη να ταϊστούν τα μελίσσια κατά τη διάρκεια του χειμώνα ή πριν την περίοδο του τρύγου (Cotte, et al., 2007).

4.1.3 Οι κίνδυνοι στην ανθρώπινη υγεία από τη νοθεία του μελιού

Οι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία από την κατανάλωση νοθευμένου μελιού δεν έχουν ακόμα αποσαφηνιστεί πλήρως, εξαιτίας έλλειψης επιστημονικών μελετών, αλλά και ευαισθητοποίησης του κοινού (Bogdanov, et al., 2008).

Με την κατανάλωση νοθευμένου μελιού, υπάρχει κίνδυνος για την υγεία των καταναλωτών, διότι η αύξηση της συγκέντρωσης του σακχάρου στο αίμα, παράλληλα με την δράση της ορμόνης ινσουλίνης, μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνια, διαβήτη τύπου II, παχυσαρκία, υψηλή αρτηριακή πίεση και αυξημένα επίπεδα λιπιδίων στον οργανισμό (Mehryar, et al., 2011).

Επίσης, επειδή το μέλι χρησιμοποιείται από πολλούς ανθρώπους ως φυσικό γλυκαντικό, η νοθεία του βάζει σε κίνδυνο ευπαθείς ομάδες ατόμων, με κλονισμένη υγεία, όπως είναι οι διαβητικοί (Mehryar, et al., 2011).

Οι καταναλωτές, με την πρόσληψη γλυκόζης από μέλι που έχει νοθευτεί, ενδέχεται να αυξήσει την παραγωγή ινσουλίνης, η οποία είναι υπεύθυνη για την ενεργοποίηση του ενζυμικού συστήματος της πλασματικής μεμβράνης, με την NADPH - οξειδάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, εκτός από την παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου και φρουκτόζης, την αύξηση σε υψηλά επίπεδα του ουρικού οξέως, τόσο σε ανθρώπους όσο και σε πειραματόζωα (Damto, 2021).

Η αύξηση του ουρικού οξέως, επιφέρει δυσμενή αποτελέσματα στον οργανισμό, διότι αποτρέπει τη δέσμευση λιπόφιλων ριζών και διαταράσσει τη λειτουργία της λιπιδικής μεμβράνης (Afroz, et al., 2016).

Η γλυκόζη είναι επιζήμια για τον άνθρωπο, είτε παράγεται από το σώμα φυσικά, είτε προστίθεται στα τρόφιμα και τα οποία στη συνέχεια καταναλώνονται (Johnson, et al., 2010).

4.2 Αυθεντικότητα συγκριτικά με τη Γεωγραφική και Βοτανική Προέλευση

Η ποιότητα κάθε μελιού και το φυσικοχημικό προφίλ του, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη χλωρίδα και τη βλάστηση της περιοχής, όπου βρίσκονται τοποθετημένα τα μελίσσια και ειδικότερα η ποικιλομορφία του οικοσυστήματος που ζουν και τρέφονται οι μέλισσες, ειδικά σε περιοχές με μηδενική βιομηχανική δραστηριότητα. Σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν σε εκθετικό βαθμό στις οργανοληπτικές ιδιότητες του μελιού, είναι η βοτανολογική προέλευσή του.

Η γεωγραφική προέλευση του μελιού, συνδέεται και με το μέγεθος του γόνου, που μπορεί να αλλάζει από περιοχή σε περιοχή, αλλά και την τιμή του μελιού, για παράδειγμα η χαμηλή τιμή ενός μελιού συνδέεται με ορισμένες χώρες, που έχουν τη δυνατότητα παραγωγής όλο το χρόνο.

Επιπρόσθετα, κάποιοι ποιοτικοί δείκτες μελιών που προέρχονται από εξωτικές χώρες, ενδέχεται να είναι διαφορετικοί στα μέλια που παράγονται από χώρες που παραδοσιακά δραστηριοποιούνται στη μελισσοκομία. Θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτό, δεν αποτελεί κριτήριο απαξίωσης των μελιών των προερχόμενων από εξωτικά μέρη, αλλά ενέχει τον κίνδυνο υποβάθμισης της ποιότητας. Εξαιτίας όλων αυτών των λόγων, δίνεται ιδιαίτερη σημασία στην ανίχνευση και τον προσδιορισμό της γεωγραφικής και βοτανολογικής προέλευσης του μελιού.

Το 2004, ερευνητές διεξήγαγαν έρευνα πάνω στη μέθοδο καθορισμού της αυθεντικότητας , συνδυασμένες με τις κατάλληλες τεχνικές ανάλυσης της βοτανολογικής και γεωγραφικής προέλευσης του μελιού (Oddo, etal., 2004).

Η μέτρηση δεικτών , όπως η HMF, η υγρασία, τα υπολείμματα φαρμάκων, η ενζυμική δραστηριότητα, δεν παρέχουν ακριβή στοιχεία για τη γεωγραφική προέλευση του μελιού. Απεναντίας, με τη μέτρηση των φλαβονοειδών, της γύρης, των αρωματικών ενώσεων και άλλων ειδικών συστατικών μπορούμε να προσδιορίσουμε τη βοτανολογική προέλευση των μελιών, ενώ η γεωγραφική μπορεί να ανιχνευθεί με τον προσδιορισμό ουσιών, όπως για παράδειγμα μέσω κάποιων ενώσεων ή αμινοξέων, ολιγοσακχαριτών κ.ά.(Oddo, etal., 2004).

Ο συνδυασμός μεθόδων, μαζί με διάφορους ανιχνευτές, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διαδικασία ανίχνευσης του βοτανολογικού και γεωγραφικού προφίλ του μελιού. Μέσα στις μεθόδους συμπεριλαμβάνεται και η αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του μελιού (Bogdanov, etal., 2004).

Έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη μέτρηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του μελιού, όπως τα σάκχαρα, το pH, το χρώμα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κ.ά., για να καθορίσουν τη βοτανολογική προέλευση του (Θρασυβούλου, και συν., 2002) .

Με τη χρήση της μεθόδου Φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear magnetic resonance–NMR), μπορούμε να συλλέξουμε σημαντικές πληροφορίες για μια σειρά από διαφορετικά συστατικά τροφίμων, για αυτό ακριβώς το λόγο, η NMR είναι μια από τις κύριες αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό ταυτότητας στα προϊόντα διατροφής, διότι μας δίνει σημαντικές πληροφορίες τόσο για το χημικό όσο και το δομικό χαρακτήρα του προϊόντος.

Διαπιστώθηκε πως ανάλογα την βοτανολογική προέλευση ενός μελιού, η ρεολογική του συμπεριφορά θα είναι διαφορετική, με συμπέρασμα, αυτά να είναι αλληλένδετα (Lazaridou, etal., 2004).

Έρευνες έχουν επιχειρήσει να διακρίνουν τα μέλια μελιτωμάτων από τα ανθόμελα, με τη χρήση δεικτών. Το 1983, οι Θρασυβούλου και Μπλανδονοπούλου μετά από έρευνα, συμπέραναν πως τα μέλια μελιτωμάτων είναι πιο έντονα σκουρόχρωμα από τα ανθόμελα, εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσής τους σε μεταλλικά στοιχεία και τέφρα και περιέχουν λιγότερα σάκχαρα σε σύγκριση με τα ανθόμελα . Ωστόσο, οι Krause και Zalenski το 1991, τόνισαν πως οι φυσικοχημικές ιδιότητες, δεν αποτελούν έγκυρους δείκτες για τη διάκριση των μελιών σε αυτές τις δύο κατηγορίες (Krauze, etal., 1991). Οι Sanz και συνεργάτες, το 2005, πρότειναν ως μέθοδο διάκρισης για τα μέλια μελιτώματος, κάποια παράγωγα κυκλιτολών, τα οποία προέρχονται από τα φυτά του γένους *Querus* (Sanz, etal., 2005).

Το 2016, οι ερευνητές Rubina και συνεργάτες, μετά από έρευνα, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα, πως ένας κατάλληλος δείκτης για τη διάκριση των μελιών μελιτωμάτων, από τα ανθόμελα, είναι η περιεκτικότητα του προκατεχετικού οξέος (Rubina, etal., 2016).

Παραδοσιακά, η βοτανολογική προέλευση του μελιού καθορίζεται μέσω της μελισσοπαλινολογίας, δηλαδή την μικροσκοπική ανάλυση των κόκκων γύρης

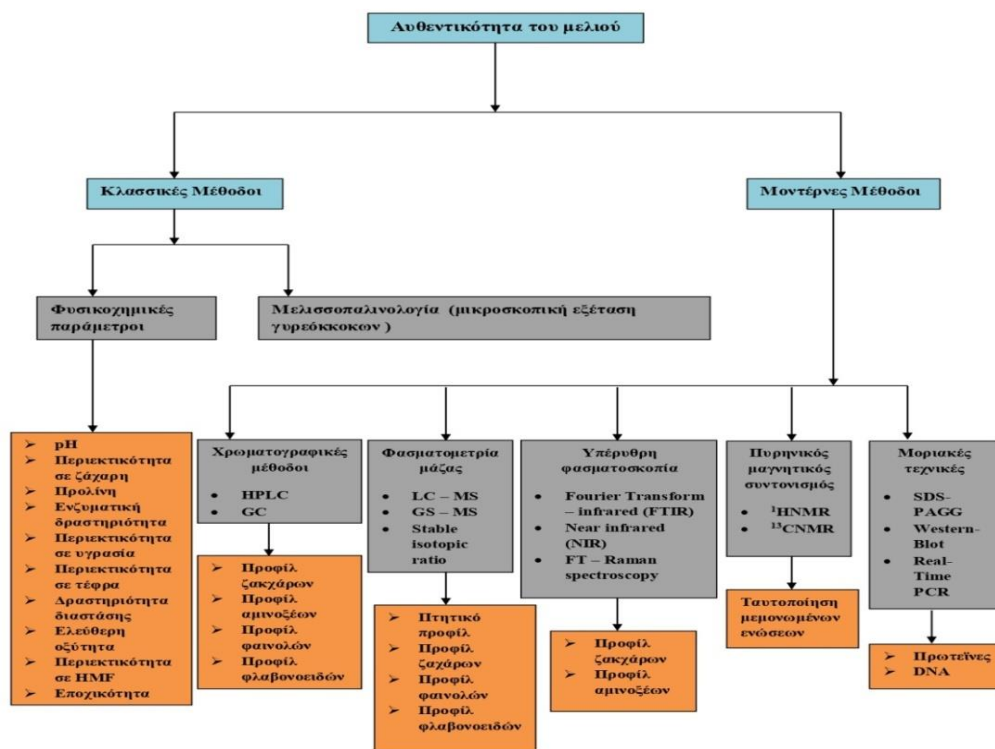
που περιέχει και το ποσοστό αυτών ανά είδος φυτού. Δυστυχώς όμως λόγω της έλλειψης ειδικών της μελισσοπαλινολογίας διεθνώς, υπάρχει μια τάση να αντικαταστήσουμε την ανάλυση των γυρεόκοκκων με τη χρήση τεχνικών μεθόδων βασιζόμενες σε συγκεκριμένους βιοχημικούς δείκτες για το έλεγχο, διαχωρισμό και κατάταξη του μελιού (Escuredo, et al., 2012). Η χρήση συγκεκριμένων αναλυτών για τον προσδιορισμό της βοτανολογικής και γεωγραφικής προέλευσης του μελιού συζητήθηκε από τους Siddiqui et al (2017). Στη συγκεκριμένη μελέτη διαπιστώθηκε ότι δείκτες όπως η υγρασία, η ενζυμική δραστηριότητα, η περιεκτικότητα σε άζωτο, η παρουσία φαρμάκων ή υπολείμματα παρασιτοκτόνων και η περιεκτικότητα σε μονοσακχαρίτες ή πολυσακχαρίτες δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ταυτοποιηθεί η βοτανολογική ή γεωγραφική προέλευση του μελιού. Προτάθηκε ότι ο συνδυασμός περισσότερων αναλυτών και διαφορετικών μεθόδων που θα ανιχνεύουν συνδυασμό ουσιών όπως ολιγοσακχαρίτες και αμινοξέα θα μπορούσε να αποδώσει μελλοντικά στη βοτανολογική και γεωγραφική ταυτοποίησης του μελιού (Siddiqui, et al., 2017).

Τα μέλια μπορούν να διαφοροποιούνται από μια περιοχή σε άλλη, ακόμα και αν έχουν την ίδια βοτανολογική προέλευση, εξαιτίας των διαφορετικών εδαφολογικών και κλιματολογικών συνθηκών κάθε περιοχής (Oddo, et al., 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

5.1 Μέθοδοι Αυθεντικοποίησης και Ανίχνευσης Νοθείας

Η ανίχνευση της καθαρότητας και της αυθεντικότητας του μελιού, βασίζεται κυρίως στις ιδιότητες του και αποτελεί κύριο μέλημα και σημαντικό καθήκον για παραγωγούς, εμπόρους, καταναλωτές και ρυθμιστικές αρχές. Διάφορες αναλυτικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την αυθεντικοποίηση του μελιού και την ανίχνευση της εξαπάτησης του καταναλωτικού κοινού από διάφορους επιτήδειους (Εικόνα 19).



Εικόνα 29. Κλασσικές και μοντέρνες μέθοδοι αυθεντικοποίησης μελιού(LingChin, etal., 2020)

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε κλασσικές και μοντέρνες. Οι κλασσικές μέθοδοι αφορούν φυτικοχημικές και μελισσοπαλινολογικές αναλύσεις για την ανίχνευση της βοτανολογικής προέλευσης του μελιού .

5.1.1 Μεθοδολογίες προσδιορισμού φυτικοχημικών χαρακτηριστικών

Φυτικοχημικές παράμετροι από τις οποίες μπορούμε να εξάγουμε σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την προέλευση του μελιού είναι το pH, η συγκέντρωση των σακχάρων, η προλίνη, η δράση των ενζύμων, το ποσοστό υγρασίας, η περιεκτικότητα σε υδροξυμεθυλοφουρουράλη και τα ελεύθερα οξέα. Οι παράμετροι αυτοί επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τα είδη των ανθέων που επισκέπτονται οι μέλισσες, όπως επίσης και από την εποχή του έτους, τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν τη δεδομένη χρονική στιγμή, αλλά και από τη γεωγραφική περιοχή στην οποία παράγεται το μέλι (Bertoncelj, etal., 2011; Cirbells, etal., 2006).

Τα επιθυμητά επίπεδα των διάφορων φυσικών και χημικών συστατικών του μελιού, έχουν θεσπιστεί από διάφορους οργανισμούς τόσο ευρωπαϊκούς, όσο και παγκόσμιους και δίνονται στους παρακάτω πίνακες Πίνακες 21 και 22.

Πίνακας 21: Πρότυπα χαρακτηρισμού χρώματος του μελιού (Rubina, et al., 2016).

Χρωματική ονομασία προτύπου USDA	Έυρος (Απορρόφηση στα 560nm)
Αγνό – λευκό	0 – 0,094
Έξτρα λευκό	0,094 – 0,189
Λευκό	0,189 – 0,378
Έξτρα ελαφρύ κεχριμπαρένιο	0,378 – 0,595
Ελαφρύ κεχριμπαρένιο	0,595 – 1,389
Κεχριμπαρένιο	1,389 – 3,008
Σκούρο κεχριμπαρένιο	>3,008

Πίνακας 22: Πρότυπα ποιότητας του μελιού (Bogdanov, et al., 2015).

Ποιοτικό χαρακτηριστικό του μελιού	Τύπος μελιού	Όρια Codex	ΕΕ
Περιεκτικότητα σε υγρασία	Μέλι ερείκης & τριφυλλίου	<23g/100g	<23g/100g
	Βιομηχανικό ή θερμασμένο μέλι	<25g/100g	<25g/100g
	Άλλοι τύποι μελιού	<21g/100g	<21g/100g
Φαινομενικά μειωμένη περιεκτικότητα σε σάκχαρα (φρουκτόζη και περιεκτικότητα σε γλυκόζη)	Μέλια που δεν αναγράφονται παρακάτω	>65g/100g	>65g/100g
	Μέλι μελιτώματος ή άλλα μίγματα μελιών μελιτώματος με ανθόμελα	>45g/100g	>45g/100g
	Μέλι <i>Xanthorrhoeae</i> <i>preissii</i>	>53g/100g	>53g/100g
Περιεκτικότητα σουκρόζης	Μέλι που δεν αναγράφεται παρακάτω: <i>Robinia pseudoacacia</i> , <i>Lavandula</i> , <i>Hedysarum</i> , <i>Trifolium</i> , <i>Citrus</i>	< 5g/100g	< 5g/100g
	<i>Medicago</i> , <i>Eucalyptus camaldulensis</i> , <i>Eucryphia lucida</i> , <i>Banksia menziesii</i> , <i>Rosemarinus</i> , <i>Calothamnus sanguineus</i> , <i>Eucalyptus</i> , <i>Banksia grandis</i> ,	< 10g/100g	< 10g/100g

		<15g/100g	-
	Μέλι μελιτώματος ή άλλα μίγματα μελιών μελιτώματος με ανθόμελα		
Αδιάλυτα στο νερό στερεά περιεχόμενα	Γενικά στο μέλι	<0,1g/100g	<0,1g/100g
	Μέλι υπό πίεση	<0,5g/100g	<0,5g/100g
Περιεκτικότητα σε μέταλλα (τέφρα)	Μέλι μελιτώματος ή άλλα μίγματα μελιών μελιτώματος με ανθόμελα ή μέλι καστανιάς	1,2g/100g	1,2g/100g
	Γενικά στο μέλι	8	8
Δραστηριότητα διαστάσης (DN)	Μέλια με φυσική μειωμένη ενζυμική δραστηριότητα	3	3
Περιεκτικότητα σε HMF	-	60 mg/kg	40 mg/kg
Οξύτητα χιλιοστοϊσοδύναμο/1 000g	-	-	-
Αριθμός γυρεόκοκκων	-	-	-
Προλίνη	-	-	-

5.1.2 Μελισσοπαλινολογικές αναλύσεις

Οι μελισσοπαλινολογικές αναλύσεις ανιχνεύουν το είδος των γυρεόκοκκων που είναι παρόντες στα διάφορα είδη μελιού μετά από μικροσκοπική εξέταση (Anklam, 1998), από ειδικούς με εξειδίκευση στο συγκεκριμένο αντικείμενο. Η αναλογία των γυρεόκοκκων εξαρτάται από τα είδη των φυτών, την εποχή της συλλογής του μελιού και από το επίπεδο του νέκταρ στα αρσενικά και θηλυκά άνθη (Molan, 1996). Η μέθοδος όμως της μελισσοπαλινολογίας δεν είναι αρκετή για τον έλεγχο κάποιων μελιών στα οποία, κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, η ύπαρξη γυρεόκοκκων διαφέρει ή είναι πάρα πολύ λίγοι και γι' αυτό συνοδεύεται με ανάλυση της γεύσης και οσμής (αισθητική ανάλυση) και έλεγχο συγκεκριμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μελιού.

Η αισθητική ανάλυση εφαρμόστηκε αρχικά στη Γαλλία, από την ερευνητική ομάδα του Gonnet (1992) και μας επιτρέπει να διακρίνουμε και να εκτιμήσουμε την βοτανολογική προέλευση του μελιού και ειδικά στην ταυτοποίηση των μονοανθικών μελιών. Με την πάροδο των χρόνων αναπτύχθηκε μια κοινή ορολογία και δημιουργήθηκε ένας τροχός οσμής και αρώματος για το μέλι (Εικόνα 14), όπως είχε δημιουργηθεί παλιότερα για το κρασί, τη μύρα, το τυρί (Bruneau, et al., 2000).

5.1.3 Χρωματογραφικές τεχνικές

Οι χρωματογραφικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό σακχάρων, αμινοξέων και διάφορων φαινολών και φλαβονοειδών στο μέλι είναι ποικίλες. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatographic method–GC) για την ανίχνευση της νοθείας σε μέλια με προσθήκη υψηλής πυκνότητας σιροπιού από καλαμπόκι (Donner, et al., 1979). Στη συνέχεια αναπτύχθηκε η μεσαίας πίεσης υγρή χρωματογραφία (Medium Pressure Liquid Chromatography – MPLC), που είναι ικανή να εντοπίζει την προσθήκη σιροπιών φρουκτόζης σε πολύ μικρές ποσότητες ακόμα και σε ποσοστό 1% του ολικού μίγματος (Lipp, et al., 1988). Με αυτή τη μέθοδο η νοθεία του μελιού με προσθήκη εμπορικών γλυκαντικών μπορεί να ανιχνευθεί εύκολα προσδιορίζοντας τα επίπεδα της σουκρόζης, τα οποία είναι ελαφρώς αυξημένα σε σχέση με αυτά στο καθαρό μέλι.

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) με παλμική αμπερομετρική ανίχνευση (Pulsed Amperometric Detection – PAD) χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί το προφίλ των σακχάρων σε διάφορα είδη μελιού και η χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ανταλλαγής ανιόντων με παλμική αμπερομετρική ανίχνευση (High Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection / HPAEC -PAD) χρησιμοποιήθηκε για να ανιχνευθεί η νοθεία δειγμάτων μελιού που παρήχθησαν μετά από τάισμα μελισσών με σιρόπια σακχάρων, βιομηχανικής παραγωγής (Cordella, et al., 2005).

Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας υψηλής απόδοσης (High Performance Thin Layer Chromatography - HPTLC), μια αναλυτική μέθοδο που είναι απλή και σχετικά οικονομική, αναπτύχθηκε από τους Puscas και συνεργάτες για να εντοπίσουν τα νοθευμένα μέλια στη Ρουμανία (Puscas, et al., 2013).

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) κατέστη δυνατό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της προλίνης, λευκίνης και φαινυλαλανίνης. Η ανάλυση των παραπάνω αμινοξέων χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό δειγμάτων μελιού με βάση τη βοτανολογική προέλευσή τους (Cotte, et al., 2004).

Η έρευνα στη συνέχεια επικεντρώθηκε στην ανίχνευση των φαινολικών και φλαβονοειδικών προφίλ του μελιού μέσω τεχνικών υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι μέσω του προσδιορισμού των φαινολικών συστατικών του μελιού μπορούν να προσδιοριστεί η βοτανολογική και γεωγραφική προέλευση του μελιού (Yao, et al., 2004; Liang, et al., 2009).

Η χρήση της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανίχνευση συστοιχίας διόδων (High Performance Liquid Chromatography- Diode Array Detection / HPLC-DAD) κατέστη δυνατή τη μέτρηση των φλαβονοειδών σε διάφορα είδη μελιού (Kenjeric, et al., 2008). Οι Liang και συνεργάτες ανέπτυξαν μια τεχνική, ιδιαίτερα ακριβής και ευαίσθητη, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ηλεκτροχημική ανίχνευση (High Performance Liquid Chromatography- Electrochemical Detection / HPLC-ECD) για ταυτόχρονη ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό τεσσάρων

φαινολικών συστατικών σε μέλι από Κίτρο της Κίνας (Liang, et al., 2009). Η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) εφαρμόστηκε για την ανίχνευση των φαινολών σε ελληνικά μονο-ανθικά μέλια (πέυκου, θυμαρίσιο, ελάτης και ανθών πορτοκαλιάς) και με αυτό τον τρόπο έγινε δυνατή η ταξινόμησή τους σύμφωνα με τη βοτανολογική προέλευσή τους (Karabagias, et al., 2014).

Όλες οι παραπάνω χρωματογραφικές μέθοδοι παρέχουν στους ερευνητές αρκετά περίπλοκα χρωματογραφικά διαγράμματα τα οποία συνδυαζόμενα με κατάλληλες αναλύσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατηγοριοποίηση των διαφόρων ειδών μελιού σύμφωνα με την βοτανολογική, γεωγραφική και εντομολογική προέλευση.

5.1.4 Φασματομετρία μάζας σε συνδυασμό με χρωματογραφικές τεχνικές

Η γεύση του μελιού διαμορφώνεται από την παρουσία και τη συγκέντρωση διαφόρων πτητικών και ημιπτητικών ουσιών οι οποίες με τη σειρά τους προέρχονται από τα είδη των φυτών που επισκέπτονται οι μέλισσες (Plutowska, et al., 2011). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και διαχωρισμό των πτητικών και ημι-πτητικών ουσιών είναι η Υγρή Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας (Liquid Chromatography – Mass Spectrometry / LC–MS) και η Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας (Gas chromatography –mass spectrometry/GC–MS). Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των πτητικών ουσιών χρησιμοποιείται η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης headspace (Head space solid –phase micro extraction / HS-SPME). Η χρήση αυτής σε συνδυασμό με Αέρια Χρωματογραφία - Φασματομετρία Μάζας (Gas chromatography –mass spectrometry/GC–MS) κατέστη δυνατή την ανίχνευση, αναγνώριση και ποσοτικό προσδιορισμό διάφορων πτητικών ουσιών του μελιού όπως 35 πτητικά συστατικά από μέλια της Ισπανίας(Perez, et al., 2002) , 62 συστατικά από ελληνικά μέλια (Alissandrakis, et al., 2007) , 31 συστατικά από 16 είδη από χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Daher, et al., 2008) και 26 συστατικά από 70 αυθεντικά Τουρκικά είδη μελιού από 9 διαφορετικούς τύπος ανθέων (Senyuva, et al., 2009).

Στην Ισπανία οι Soria και συνεργάτες χρησιμοποιώντας το είδος των πτητικών ουσιών που ανίχνευαν σε 46 μέλια του εμπορίου της ευρύτερης περιοχής της Μαδρίτης, προσδιόρισαν τη προέλευσή τους , αν δηλαδή προέρχονται από πεδινές ή ορεινές περιοχές (Soria, et al., 2004). Με συνδυασμό της μεθόδου μικροεκχύλιση στερεάς φάσης headspace (Head space solid – phase micro extraction / HS-SPME) και χημειομετρίας, οι Baroni και συνεργάτες μπόρεσαν και διαχώρισαν 42 μονο–ανθικά μέλια προερχόμενα από 5 διαφορετικά άνθη, εντοπίζοντας την περιεκτικότητά τους σε διάφορες οργανικές πτητικές ενώσεις (Baroni, et al., 2006). Κατά τον ίδιο τρόπο, διαχωρίστηκαν και κατηγοριοποιήθηκαν και ελληνικά μέλια, ανάλογα με την γεωγραφική και βοτανολογική προέλευσή τους (Aliferis, et al., 2010).

Η Αέρια Χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (Gas chromatography – mass spectrometry /GC–MS) εκτός από την ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων πτητικών ενώσεων του μελιού, χρησιμοποιήθηκε και στην ανίχνευση

των διαφόρων σακχάρων του. Έτσι ανιχνεύτηκαν διάφοροι υδρογονάνθρακες που λειτουργούν ως δείκτες βοτανολογικής προέλευσης του μελιού (de la Fuente, et al., 2007) και για πρώτη φορά εντοπίστηκαν άνυδροι δισακχαρίτες (difructoseanhydrites – DFAs) στα σιρόπια που χρησιμοποιούνται για τη νόθευση των μελιών (Ruiz-Matute, et al., 2007). Οι Ruiz- Matute και συνεργάτες, ανέπτυξαν μια μέθοδο Αέριας Χρωματογραφίας - Φασματομετρίας μάζας (Gas chromatography – mass spectrometry /GC–MS) για τον εντοπισμό της νόθευσης μελιού με σιρόπια ινουλίνης με υψηλή περιεκτικότητα σε φρουκτόζη. Η ύπαρξη της ινουλτοριόζης αποδείχθηκε ως ο καλύτερος δείκτης νοθείας με αυτού του είδους τα σιρόπια, γιατί δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα διάφορα είδη μελιού που αναλύθηκαν (Ruiz-Matute, et al., 2010).

Η φασματομετρία μάζας σωλήνων ροής επιλεγμένων ιόντων (Selected Ion Flow Tube – Mass Spectrometry / SIFT-MS) είναι μια αναπτυσσόμενη τεχνική που επιτρέπει την ανίχνευση πτητικών οργανικών στοιχείων σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις και επέτρεψε τον εντοπισμό του βουτανικού και πεντανικού οξέως, δύο πτητικών ενώσεων με ιδιαίτερο ρόλο στο διαχωρισμό και την κατηγοριοποίηση των μελιών από άνθη (Agila, et al., 2012). Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης με Ανίχνευση Συστοιχίας Διόδων – Δίδυμη Φασματομετρία Μαζών (High Performance Liquid Chromatography – Diode Array Detection–tandem Mass Spectrometry / HPLC–DAD–MS/MS) χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση της βοτανολογικής προέλευσης των μελιών, που προέρχονται από άνθη φραουλιάς, από άνθη λυγαριάς και από άνθη ελαιοκράμβης (Zhou, et al., 2014).

5.1.5 Φασματοσκοπία μαζών σταθερής αναλογίας ισοτόπων (Stable Isotope Ratio Mass Spectrometry–IRMS)

Η φασματοσκοπία μαζών σταθερής αναλογίας ισοτόπων (IRMS) χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό των νοθευμένων μελιών βασιζόμενη στη διαφορετικά αναλογία των ισοτόπων του C , $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ σε νοθευμένα και μη νοθευμένα μέλια (Martin, et al., 1998).

Οι Cabanero και συνεργάτες, ανίχνευσαν την αναλογία ^{13}C ισοτόπων σε συγκεκριμένα σάκχαρα όπως η σουκρόζη , η γλυκόζη και φρουκτόζη σε μέλια με διάφορες βοτανολογικές και γεωγραφικές προελεύσεις, που είχαν νοθευτεί με προσθήκη σιροπιού παντζαριού (C3 φυτό) ή /και με σιρόπια από C4 φυτά όπως σιρόπι σακχαροκάλαμου, σιρόπι ισογλυκόζης και σιρόπι καλαμποκιού υψηλής περιεκτικότητας σε φρουκτόζη (high-fructose corn syrups – HFCS). Αυτή η ισοτοπική μέθοδος για πρώτη φορά μπορεί να εντοπίσει τη νοθεία του μελιού με προσθήκη σιροπιού παντζαριού (Cabanero, et al., 2006).

Η ανίχνευση της αναλογίας των ^{13}C ισοτόπων μπορεί να εφαρμοστεί και στις πρωτεΐνες του μελιού με αντίστοιχα αποτελέσματα όσον αφορά την ύπαρξη νοθείας ή όχι (Padovan, et al., 2003). Κατά ανάλογο τρόπο χρησιμοποιήθηκε και η αναλογία των ισοτόπων του αζώτου (N), μέσω της ίδιας μεθόδου (IRMS), για την αυθεντικοποίηση 271 δειγμάτων μελιού από 4 διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές της Σλοβενίας (Kropf, et al., 2010).

Ερευνητές επέκτειναν την εφαρμογή της μεθόδου για ανίχνευση της αναλογίας ισοτόπων πέραν του άνθρακα (C) και του αζώτου (N) και στα ισότοπα του υδρογόνου (H) και θείου (S) αλλά και στην ανίχνευση διάφορων οργανικών οξέων (Daniele, et al., 2012). Συνδυάζοντας διάφορα οργανικά οξέα και τιμές από αναλογίες των διαφόρων ισοτόπων και στατιστική ανάλυση αυτών μέσω της μεθόδου Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) είναι δυνατός ο διαχωρισμός των διαφόρων μελιών σύμφωνα με τη βοτανολογική τους προέλευση.

5.1.6 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infrared Spectroscopy)

Στη βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιούνται ευρέως διάφορες φασματοσκοπικές μέθοδοι τόσο για ποσοτικές όσο και για ποιοτικές αναλύσεις, γιατί προσφέρουν υψηλά πλεονεκτήματα, όπως υψηλής ευκρίνειας αποτελέσματα για ένα μεγάλο εύρος χημικών ουσιών. Οι μέθοδοι αυτές είναι οι: φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform – infrared Spectroscopy / FTIRS), φασματοσκοπία στο εγγύς υπέρυθρο (Near Infrared Spectroscopy / NIR Spectroscopy) και έχουν εφαρμοστεί σε ελέγχους που αφορούν την αυθεντικοποίηση των τροφών. Κατά τον ίδιο τρόπο χρησιμοποιήθηκαν για τον εντοπισμό της προέλευσης των διαφόρων μελιών και την ανίχνευση πιθανών πρόσθετων ουσιών με τις οποίες επιτυγχάνεται η νοθεία τους. Η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό, βάση της βοτανολογικής τους προέλευσης, διαφόρων μελιών με μελέτη βασικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους (Etzold, et al., 2008).

Μια διαφορετική φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην ανίχνευση διαφόρων ουσιών είναι η Raman φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Raman Spectroscopy-FT-Raman Spectroscopy). Αυτή η τεχνική ανιχνεύει τις συχνότητες στις οποίες μια ουσία εκπέμπει ακτινοβολία, σε αντίθεση με τις τεχνικές φασματοσκοπίας υπέρυθρου (Infrared Spectroscopy-I) οι οποίες μετράνε τις ακριβείς συχνότητες στις οποίες μια ουσία απορροφά ακτινοβολία. Με αυτή την τεχνική κατέστη δυνατή η ανίχνευση νοθείας σε διάφορα είδη μελιού με προσθήκη σιροπιού φρουκτόζης από καλαμπόκι, σιροπιού μαλτόζης (Li, et al., 2012), σακχαροκάλαμου ή παντζαριού (Paradkar, et al., 2001). Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζουν και κάποια προβλήματα κατά την εφαρμογή τους όπως η καταστροφή των δειγμάτων των τροφών που ελέγχονται, γιατί η υπερέκθεση τους στην ακτίνα laser προκαλεί την υπερθέρμανσή τους. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος προτάθηκε μικρότερος χρόνος έκθεσης τους στην ακτίνα laser και μεγαλύτερος αριθμός σαρώσεων (Cubero-Leon, et al., 2014).

5.1.7 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance – NMR)

Η φασματοσκοπία μέσω πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) είναι μια τεχνική που αναγνωρίζεται ως μία από τις κύριες τεχνικές ανάλυσης για την αυθεντικοποίηση των τροφίμων. Οι πληροφορίες που

παρέχει αφορούν τόσο τη χημική δομή των διαφόρων συστατικών των τροφών αλλά και τη δομική τους σύσταση (Fotakis, et al., 2013). Χρησιμοποιείται για την τρισδιάστατη, υψηλής ανάλυσης, απεικόνιση πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων και σακχάρων, αλλά και για τον προσδιορισμό καθαρότητας μιας ουσίας, εφόσον η δομή και η μοριακή μάζα της ένωσης είναι γνωστή. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για να διαχωριστούν διάφορα είδη μελιού σε σχέση με τη γεωγραφική ή βοτανολογική προέλευση τους και να ανιχνευθεί η ύπαρξη πιθανής νοθείας (Boffo, et al., 2012).

5.1.8 Μοριακές τεχνικές

Το μέλι αποτελείται από πρωτεΐνες σε μόλις 0,2% της περιεκτικότητάς του οι οποίες προέρχονται από τις μέλισσες και το νέκταρ των λουλουδιών. Οι κύριες πρωτεΐνες στο μέλι έχουν διαφορετικό μοριακό βάρος ανάλογα με το είδος των μελισσών από τις οποίες προέρχονται και έτσι τεχνικές όπως η πραγματικού χρόνου αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης (Real-time polymerase chain reaction / real timePCR) και Ηλεκτροφόρηση πρωτεϊνών σε πήγμα πολυακρυλαμιδίου υπό μετουσιωτικές συνθήκες (Sodium Dodecyl Sulfate – Polyacrylamide Gel Electrophoresis /SDS-PAGE) χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση, αυθεντικοποίηση και κατηγοριοποίηση διαφόρων δειγμάτων μελιού (White, 1978; Olivieri, et al., 2012).

Με τη χρήση της SDS-PAGE έγινε δυνατή η διάκριση των ντόπιων μελιών (native bee honey–NBH) από τα ξένα (foreign bee honey–FBH), μέσω κάποιων πρωτεϊνών, που ανιχνεύονται αποκλειστικά είτε μόνο στα ντόπια είτε μόνο στα ξένα και που λειτουργούν ως πρωτεϊνικοί δείκτες (Lee, et al., 1998). Η ηλεκτροφόρηση πρωτεϊνών σε πήγμα πολυακρυλαμιδίου υπό μετουσιωτικές συνθήκες και με ανοσοαποτύπωση (Sodium Dodecyl Sulfate – Polyacrylamide Gel Electrophoresis immunoblot / SDS-PAGE immunoblot) ή οι διάφορες τεχνικές Western-Blot (Ανοσοαποτύπωσης) χρησιμοποιήθηκαν για να εντοπίσουν την βοτανολογική προέλευση διαφόρων ειδών μελιού (Baroni, et al., 2002). Η τεχνική Western-Blot καθορίζει την παρουσία ή την απουσία κάποιας πρωτεΐνης και στην περίπτωση που είναι παρούσα τα επίπεδα έκφρασης αυτής χρησιμοποιώντας απόλυτα εξειδικευμένα αντισώματα, ενώ η τεχνική SDS-PAGE διαχωρίζει τις πρωτεΐνες με βάση το μοριακό τους βάρος.

Η μέθοδος Western – Blot συνδυάζει την υψηλή αναλυτική ικανότητα της ηλεκτροφόρησης σε γέλη, για το διαχωρισμό κατά μέγεθος, των πρωτεϊνών, την ειδικότητα των αντισωμάτων και την ευαισθησία των ενζυματικών μεθόδων για σήμανση της πρωτεΐνης στόχου και την οπτικοποίηση αυτής. Ερευνητές μελέτησαν με τη μέθοδο Western – Blot διάφορα μέλια και διαπίστωσαν την παρουσία, σ'αυτά, πολλών πρωτεϊνών του βασιλικού πολτού, με την απαλβουμίνη-1 να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κατάλληλο εργαλείο στην ανίχνευση της νοθείας τους (Simuth, et al., 2004).

Οι τεχνικές που βασίζονται στο DNA, θεωρούνται στις μέρες μας ως οι πιο γρήγορες, αξιόπιστες και παραγωγικές τεχνικές για τον εντοπισμό της νοθείας στα τρόφιμα όπως και για τον προσδιορισμό των συστατικών τους. Οι Laube και συνεργάτες, ανέπτυξαν μια μέθοδο που χρησιμοποιεί το DNA για να

χαρακτηριστούν τα είδη των φυτών από τα οποία προέρχεται το μέλι και το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως γεωγραφική ένδειξη προέλευσης (Laube, et al., 2012; Olivieri, et al., 2012).

5.1.9 Άλλες τεχνικές

Πέρα από τις τεχνικές που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες ενότητες αναπτύχθηκαν και άλλες τεχνικές που περιλαμβάνουν χρήση μηχανημάτων και προηγμένες αναλυτικές μεθόδους. Η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC) είναι μια από αυτές που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς του μελιού και την επίδραση που έχει σε αυτή η προσθήκη διαφόρων σιροπιών σακχάρων αλλά και για να κατηγοριοποιήσουμε τα διάφορα είδη μελιού (ψευδοακακίας, λεβάντας, καστανιάς, ελάτης). Η φασματοσκοπία υπεριώδους (UV Spectroscopy) σε συνδυασμό με χημειομετρικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη ενός μοντέλου, βάση του οποίου, πραγματοποιήθηκε η αυθεντικοποίηση του μελιού Sidr (τζιτζιφιάς) της Υεμένης (Roshan, et al., 2013) και η ανίχνευση χρωστικών ενώσεων σε 17 μέλια από διάφορες περιοχές της Ευρώπης (Tuberoso, et al., 2014).

Οι Wang και συνεργάτες, χρησιμοποίησαν την τεχνική MALDI-TOF φασματομετρία μάζας (Matrix Assisted Laser Desorption – Time Of Flight – Mass Spectrometry / MALDITOFMS) και ταυτοποίησαν μέλια σύμφωνα με τη γεωγραφική τους προέλευση βασιζόμενοι στα πρωτεϊνικά αποτυπώματα που τους παρείχε η συγκεκριμένη τεχνική (Wang, et al., 2009).

Η τεχνική που βασίζεται σε ένα κλασικό σύστημα δέσμης ροής με μια απλή ψηφιακή κάμερα και ονομάζεται σύστημα δέσμης ροής με βάση την ψηφιακή εικόνα (digital image - based flow-batch system) χρησιμοποιήθηκε από τους Dominguez και συνεργάτες για να κατηγοριοποιήσουν σύμφωνα με τη γεωγραφική τους προέλευση είδη μελιού από την Αργεντινή (Dominguez, et al., 2014).

Η πολυπαραγοντική ανάλυση της χρωματικής και μεταλλικής σύστασης (Multivariate analysis of colour and mineral composition) από τους Gonzalez-Miret και συνεργάτες, 77 δειγμάτων μελιού, οδήγησε στην ταξινόμηση τους όσον αφορά τη γεωγραφική προέλευσή τους (Gonzalez-Miret, et al., 2005) και οι Chen και συνεργάτες χρησιμοποιώντας φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry / ICP-MS) ανέλυσαν 12 μεταλλικά στοιχεία και βασιζόμενοι σε αυτές τις μετρήσεις, κατέταξαν σε σχέση με τη βοτανολογική τους προέλευση , τα μέλια της Κίνας (Chen, et al., 2014).

Τα δεδομένα όπως συλλέγονται με τις διάφορες τεχνικές για την κατηγοριοποίηση των δειγμάτων μελιού και τον εντοπισμό της ύπαρξης νοθείας ή όχι, πρέπει να υποβάλλονται σε στατιστική ανάλυση όπως πολυπαραγοντική ανάλυση, ανάλυση παλινδρόμησης ή ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis – PCA) και γραμμική ανάλυση διαχωρισμού (Linear

Discriminant Analysis – LDA). Ο λόγος είναι η ακρίβεια και η αξιοπιστία των συμπερασμάτων μας (Chin, et al., 2020).

ΜΕΘΟΔΟΣ ¹	ΑΡΧΗ	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΜΕΝΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΧΡΗΣΗ	ΠΗΓΕΣ
Χρωματογραφικές Μέθοδοι						
MPLC HPLC HPLC_PAD HPAEC-PAD HPLC-DAD HPLC-ECD	Συνδυαστική δράση μιας στατικής και κινητής φάσης κατά την οποία, οι ουσίες προς ανάλυση, μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται	Σάκχαρα Αμινοξέα Φαινόλες Φλαβονοειδή	Ταχύτητα: επιτρέπει ταχεία ανάλυση, καθιστώντας το κατάλληλο για εφαρμογές υψηλής απόδοσης. Αποδοτικότητα: Η HPLC παρέχει εξαιρετική απόδοση διαχωρισμού, επιτρέποντας την ανάλυση πολύπλοκων μιγμάτων με υψηλή χωρητικότητα αιχμής.	Αυξημένο κόστος, απαιτεί χρόνο	Νοθεία Βοτανολογική προέλευση	Yao et al, 2004 Cordella et al, 2005 Cotte et al, 2004 Liang et al, 2009
GC	Ικανότητα προσρόφησης από αέρια στήλη και διαχωρισμός	Σάκχαρα	Γρήγορη, αποτελεσματική με μεγάλη ευαισθησία, μη καταστρεπτική, αξιόπιστη και οικονομική	Πρέπει να είναι αέριο το δείγμα ή να μπορεί να αεριοποιηθεί	Νοθεία Βοτανολογική προέλευση	Donner et al, 1979, Lipp et al, 1988
Φασματομετρία μάζας						
LC-MS	Παραγωγή, διαχωρισμό (LC) και ακόλουθη καταγραφή ιόντων αέριας κατάστασης (MS)	Πτητικών και μη πτητικών ουσιών Σάκχαρα Φαινόλες Φλαβονοειδή	Ευρύ αναλυτικό εύρος, Ισχυρή ικανότητα διαχωρισμού, αξιόπιστη ποιοτική ανάλυση, όριο ανίχνευσης χαμηλό, γρήγορος χρόνος ανάλυσης	Το μεγάλο κόστος αγοράς, συντήρησης και λειτουργίας των οργάνων	Νοθεία Βοτανολογική προέλευση	Chin and Sowndharajan, 2020
GC-MS	Παραγωγή, διαχωρισμό (GC) και ακόλουθη καταγραφή	Πτητικών οργανικών ουσιών σε μίγματα π.χ.	Υψηλή εκλεκτικότητα για τις ενώσεις που μπορούν να ιοντιστούν. Χαμηλά όρια	Απαιτεί πολύ καθαρό δείγμα	Νοθεία Βοτανολογική προέλευση	De la Fuente , et al, 2007, Ruiz-Matute et al, 2010

	ιόντων αέριας κατάστασης (MS)	φλαβονοειδή σε μέλι	ανίχνευσης σε σχέση με τους υπόλοιπους ανιχνευτές.			
HS-SPME HS-SPME/GC/MS	Η κατανομή του αναλύτη μεταξύ της υδατικής φάσης και της στατικής φάσης του πολυμερούς	Ημιπτητικές και μη πτητικές ενώσεις π.χ. σάκχαρα, φαινόλες και φλαβονοειδή	Υψηλή ευαισθησία, γρήγορη και χαμηλού κόστους	Περιορισμένος ο αριθμός των ουσιών που ανιχνεύει	Βοτανολογική προέλευση	Perez et al,2002, Alissandrakis et al, 2007, Baroni et al, 2006
SIFT-MS	Τα ιόντα που παράγονται, θερμαίνονται και αντιδρούν με τα μόρια της ουσίας που αναλύεται και αυτό το φάσμα μάζας καταγράφεται	Πτητικές και μη πτητικές ενώσεις	Αποτελεσματική, όχι χρήση οργανικών διαλυτών, οικονομική, επαναχρησιμοποιούμενη, γρήγορη	-	Βοτανολογική προέλευση	
Φασματοσκοπικές Μέθοδοι						
IRMS	Ανίχνευση αναλογίας ισotόπων C,N,O,S και H	Σάκχαρα, πρωτεΐνες, οργανικά οξέα	Ακριβής	Δαπανηρή	Νοθεία Βοτανολογική προέλευση	Martin et al, 1998, Padovan et al, 2003
Υπέρυθρη φασματοσκοπία						
FTIR	Λειτουργεί με βάση την ανάλυση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της υπέρυθρης ακτινοβολίας και ενός μορίου.	Σάκχαρα, αναλογία σακχάρων	Μη καταστροφική, υψηλή ευαισθησία, ευρύ φάσμα εφαρμογών, εύκολη σύνδεση με άλλες μεθόδους, παρέχει ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες	Απαιτείται προετοιμασία δείγματος, περιορίζεται σε ορισμένους τύπους δειγμάτων, παρουσιάζεται παρεμβολή από το νερό	Νοθεία Βοτανολογική προέλευση	Etzold et al, 2008
NIR Spectroscopy						
FT-Raman Spectroscopy						

Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

NMR	Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Συμβαίνει όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο.	Σάκχαρα, πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, διαλύματα	Μεγάλη ακρίβεια στις ποσοτικές αναλύσεις μίγματος χημικών ουσιών, οι φασματικές γραμμές είναι ισχυρές και οι κορυφές τους αιχμηρές σε σχέση με τις χημικές μετατοπίσεις	Προβλήματα στον ποσοτικό προσδιορισμό μιας ουσίας λόγω παρουσίας διαφορετικών ισοτόπων του πυρήνα	Νοθεία και Βοτανολογική προέλευση	Fotakis et al, 2013 Boffo et al, 2012
-----	--	---	---	---	-----------------------------------	--

Μοριακές Τεχνικές

PCR	Βασίζεται στο θερμικό κύκλο κατά τον οποίο τα αντιδρώντα εκθέτονται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους θέρμανσης και ψύξης για να επιτρέψει διαφορετικές αντιδράσεις που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία	Νουκλεϊκά οξέα	Εξαιρετικά ευαίσθητη, απλή μέθοδος, γρήγορη	Χρήση γνωστών εκ των προτέρων μορίων primers, κίνδυνος επιμόλυνσης, κίνδυνος λαθών από πολυμεράση	Νοθεία και Βοτανολογική προέλευση	Won et al, 2009
SDS-PAGE	Βασίζεται στη	Πρωτεΐνες	Υψηλή απόδοση, υψηλή	Περιορισμός όσον	Νοθεία και	Won et al, 2009,

SDS-PAGE immunoblot	μετανάστευση φορτισμένων μορίων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και στον διαχωρισμό των πρωτεϊνών με βάση το μήκος τους.		ανάλυση, ευρεία εφαρμογή	αφορά τη δομή των πρωτεϊνών, όχι ανίχνευση νουκλεϊκών οξέων, κίνδυνος αλληλοεπικάλυψης πρωτεϊνών	Βοτανολογική προέλευση	Lee et al, 1998, Baroni et al, 2002
Western- Blot	Βασίζεται στη μετανάστευση φορτισμένων μορίων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και στον διαχωρισμό των πρωτεϊνών με βάση το μήκος τους και στη συνέχεια σήμανση αυτών με χρήση αντισωμάτων	Πρωτεΐνες	Υψηλή απόδοση, υψηλή ανάλυση, ευρεία εφαρμογή	Περιορισμός όσον αφορά τη δομή των πρωτεϊνών, όχι ανίχνευση νουκλεϊκών οξέων, κίνδυνος αλληλοεπικάλυψης πρωτεϊνών, κακή ποιότητα αντισωμάτων	Νοθεία Βοτανολογική προέλευση	Baroni et al, 2002, Simuth et al, 2004
Άλλες Τεχνικές						
DSC	Βασίζεται στην ικανότητα μιας ουσίας να απορροφά ή να εκλύει θερμότητα	Πολυμερείς ουσίες	Αυξημένη ευαισθησία, αυξημένη διακριτική ικανότητα	Αργή διαδικασία	Νοθεία και Βοτανολογική προέλευση	Cordella et al, 2002
MALDI-TOF -MS	Βασίζεται στη μέτρηση της αναλογίας μάζας / φορτίο (m/z)	Πεπτίδια λίπη, σάκχαρα	Υψηλή ευαισθησία και εξειδίκευση. Δεν καταστρέφει τα προς ανάλυση δείγματα	Ακριβής, απαιτεί ειδικό εξοπλισμό	Βοτανολογική προέλευση	Wang et al, 2009
DIB - FBS	Βασίζεται στην αποτύπωση με κάμερα της	Πρωτεΐνες	Υψηλή ευκρίνεια μετρήσεων με μικρή κατανάλωση υλικού, απλή μέθοδος, χαμηλού	Υψηλή εξειδίκευση χρηστών	Βοτανολογική προέλευση	Dominguez et al, 2014

	απορρόφησης στο υπεριώδες της ύλης	κόστους				
ICP-MS	Παραγωγή ιόντων μέσω ενός πλάσματος και ανίχνευση αυτών	Μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία σε υγρό δείγμα	Υψηλή ακρίβεια, υψηλή ευαισθησία	Αυξημένο κόστος	Βοτ/κή προέλευση	Chen et al,2005

¹Ανατρέξτε στον Πίνακα με τις συντομογραφίες για επεξήγηση

0

Συμπεράσματα

Το μέλι είναι μια φυσική τροφή, έτοιμη να καταναλωθεί, με υψηλή διατροφική αξία και που η κατανάλωσή του λειτουργεί θετικά σε πολλούς τομείς της υγείας. Η αυθεντικοποίηση του μελιού είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο για τη βιομηχανία τροφίμων όσο και για το καταναλωτικό κοινό για την καταπολέμηση της απάτης που αφορά στο μέλι για να διασφαλιστεί η ποιότητά του και η ασφάλεια κατανάλωσής του. Η απάτη λαμβάνει χώρα είτε με νόθευσή του με σάκχαρα ή σιρόπια είτε τοποθετώντας ετικέτες στη συσκευασία πώλησής του με ψευδή στοιχεία προέλευσης. Στην προσπάθειά μας αυτή έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι ανίχνευσης της νοθείας και της γεωγραφικής και βοτανολογικής προέλευσης του μελιού. Αυτές οι αναλυτικές μέθοδοι ήρθαν να συμπληρώσουν τις παλιότερες μεθόδους της μελισσοपालινολογίας και να προσδώσουν μεγαλύτερη ακρίβεια και εξειδίκευση στην έρευνά μας. Είναι γεγονός ότι μία μέθοδος από μόνη της, δεν είναι αρκετή και είναι απαραίτητη η προσέγγιση του θέματος της αυθεντικότητας από πολλές πλευρές, για να οδηγηθούμε σε μια εκ βάθρων ανάλυση των δεδομένων και σε μια ουσιώδη έρευνα αυτής.

Οι κλασσικές αναλυτικές μέθοδοι είτε χρωματογραφικές είτε φασματοσκοπικές, έβαλαν τα θεμέλια και όρισαν τα όρια των διαφόρων συστατικών του μελιού που αναφέρονται στην Ευρωπαϊκή Οδηγία και συνεισέφεραν στη γνώση της χημικής σύστασης των διαφόρων μελιών, ανάλογα με τη γεωγραφική και βοτανολογική προέλευσή τους. Η εφαρμογή των μεθόδων αυτών όμως απαιτεί υψηλή εξειδίκευση από τους χρήστες αυτών, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται προβλήματα αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων, όταν αυτή η εξειδίκευση είναι ελλιπής ή δεν υπάρχει καθόλου. Το πρόβλημα εντείνεται όταν απαιτείται ο συνδυασμός δύο και τριών μεθόδων και γίνεται ακόμα μεγαλύτερο όταν αυτές οι μέθοδοι διεκπεραιώνονται από διαφορετικά εργαστήρια. Αυτό ανέδειξε την ανάγκη για πιστοποίηση των μεθόδων και των εργαστηρίων κατ' επέκταση, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα και συγκρίσιμα άρα και ασφαλή. Ένα επίσης σημαντικό πρόβλημα είναι ότι δε μπορούν να ανιχνεύσουν τις πιο εξελιγμένες μορφές νοθείας, γιατί όπως εξελίσσονται οι μέθοδοι ανίχνευσης έτσι εξελίσσονται και οι τρόποι νοθείας, με τους δεύτερους να είναι πάντα ένα βήμα μπροστά από τους ελεγκτικούς μηχανισμούς. Αυτό απαιτεί συνεχώς μεγαλύτερη εξειδίκευση και επένδυση μεγαλύτερων κεφαλαίων για την ανάπτυξη πιο εξελιγμένων μεθόδων ελέγχου και εντοπισμού της απάτης – νοθείας , κάτι που καθιστά από δύσκολη ως απαγορευτική την ανίχνευση της.

Μεταξύ των μεθόδων που περιγράφηκαν, δυστυχώς οι περισσότερες δεν χαίρουν γενικότερης αποδοχής όσον αφορά τη ακρίβεια των αποτελεσμάτων τους, με μόνη εξαίρεση τη φασματοσκοπία μαζών σταθερής αναλογίας ισotόπων (IRMS), η εφαρμογή της οποίας είναι διεθνώς αναγνωρισμένη και τυποποιημένη. Αυτή η μέθοδος σε συνδυασμό με κάποια χρωματογραφική μέθοδο όπως η HPLC, θα μπορούσε να αποτελέσει την αιχμή του δόρατος στην πάταξη της νοθείας του μελιού.

Όλες οι άλλες μέθοδοι για να αποτελέσουν μέθοδοι επιλογής, πρέπει να τυποποιηθούν στο ακέραιο, να πιστοποιηθούν για αυτό από κατάλληλους φορείς, να υπάρξει σε εθνικό και ευρωπαϊκό επίπεδο συμφωνία για τις ουσίες που μπορούν να ανιχνεύουν και ποια θα είναι τα φυσιολογικά όρια αυτών στο μέλι.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τα παραπάνω, είναι η έρευνα και συλλογή στοιχείων για τη σύσταση των διαφόρων μελιών, η οποία θα οδηγήσει στην ακριβή κατηγοριοποίηση αυτών σύμφωνα με τη γεωγραφική και βοτανολογική προέλευσή τους και τη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων, στην οποία θα μπορούμε να ανατρέχουμε και να εντοπίζουμε οποιαδήποτε απόκλιση. Στην έρευνα θα πρέπει να συμπεριληφθούν ενώσεις όπως αμινοξέα, οργανικά οξέα, πτητικά συστατικά, φλαβονοειδή, υδατάνθρακες, φαινολικά οξέα, και πρωτεΐνες και όχι μόνο τα σάκχαρα όπως συνέβαινε μέχρι τώρα.

Δυστυχώς ο προσδιορισμός της αυθεντικότητας και η ανίχνευση της νοθείας στο μέλι είναι ένας δύσκολος αγώνας, που προϋποθέτει βαθιά γνώση της σύστασης αυτού και των διαφόρων ειδών του. Οι μέθοδοι που περιγράψαμε και πολύ περισσότερο ο συνδυασμός αυτών, μας δίνει τη δυνατότητα να αποκτήσουμε αυτή τη γνώση ειδικά όταν εφαρμόζονται σωστά, με τη χρήση διεθνώς αναγνωρισμένων πρωτοκόλλων, γιατί τότε είναι συγκρίσιμες με άλλων ερευνητών και μπορούν να αξιοποιηθούν καταλλήλως. Η απάντηση λοιπόν στη νοθεία είναι η εξειδίκευση των μεθόδων και των χρηστών αυτών, η τυποποίησή τους και η εναρμόνισή τους με τα διεθνή πρότυπα ποιότητας.

Βιβλιογραφία

- 2001/110/EK. 2001.** Οδηγία 2001/110/EK του συμβουλίου για το μέλι. 2001.
- 510/2006.** Ευρωπαϊκός Κανονισμός 510/2006, για την προστασία των γεωργικών ενδείξεων και των ονομασιών προέλευσης των γεωργικών προϊόντων και των τροφίμων. 20ής Μαρτίου 2006.
- Abraham, Klaus, et al. 2011.** Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in food. *Molecular Nutrition & Food Research*. 04 04 2011, σσ. 667-678.
- Adams, C., et al. 2008.** Isolation by HPLC and characterisation of the bioactive fraction of New Zealand manuka (*Leptospermum scoparium*) honey. *Carbohydr Res*. 2008, Τόμ. 343, 4, σσ. 651-659.
- Afro, R., et al. 2016.** DNA damage inhibition properties of sundarban honey and its phenolic composition. *J. Food Biochem*. 2016, 40, σσ. 436-445.
- Agila, A., and Barringer, S. 2012.** Application of selected ion flow tube mass spectrometry coupled with chemometrics to study the effect of location and botanical origin on volatile profile of unifloral American honeys. *Journal of Food Science*. 2012, pp. 1103-1108.
- Ajibola, A., Chamunorwa, J.P. and Erlwanger, K.H. 2013.** Dietary supplementation with natural honey promotes growth and health of male and female rats compared to cane syrup. *Sci. Res. Essays*. 2013, 8, pp. 543-553.
- Akbulut, M., Ozcan, M.M. & Coklar, H. 2009.** Evaluation of antioxidant activity, phenolics, mineral contents and some physicochemical properties of several pine honeys collected from Western Anatolia. *Int. J. Food Sci Nutr*. 2009, Τόμ. 60, 7, σσ. 577-589.
- Ali, A.T., Chowdhury, M.N. & M.S. 1991.** Effect of natural honey on *Helicobacter pylori*. *Tropical Gastroenterology*. 1991, 12, σσ. 139-143.
- Aliferis, K.A., et al. 2010.** Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. *Food Chemistry*. 2010, pp. 856-862.
- Alissandrakis, E., et al. 2007.** Comparison of the volatile composition in thyme honeys from several origins in Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007, pp. 8152-8157.
- Almas, K., Albaker, A & N.F. 2000.** Knowledge of dental health and diseases among dental patients, a multicentre study in Saudi Arabia. 2000, 1, σσ. 145-155.

- Almeida-Muradian, L.B.D., et al. 2013.** Comparative study of the physicochemical and palynological characteristics of honey from *Melipona subnitida* and *Apis mellifera*. *Food Science and technology*. 2013, 48, σσ. 1698-1706.
- Al-Waili, N., et al. 2012.** Antibiotic, pesticide and micronial contaminants of honey: Human health hazards. *Sci. World J.* 2012.
- Al-Waili, N.S. 2001.** Therapeutic and prophylactic effects of crude honey on chronic seborrheic dermatitis and dandruff. *Eurofvaai loiiriial of Medical Research*. 2001, 6, σσ. 306-308.
- Alzahrani, Hasan A., et al. 2012.** Antibacterial and Antioxidant Potency of Floral Honeys from Different Botanical and Geographical Origins. *Molecules*. 4 September 2012, σσ. 10540-10549.
- Ambaw, M. and Teklehaimanor, T. 2018.** Study on the quality parameters and the knowledge of producers on honey adulteration in selected districts of Arsi zone. *International Journal of Agriculture and Veterinary Sciences*. 2018, 4, σσ. 1-6.
- Anklam, E.A. 1998.** Review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chem* 63. 1998, σσ. 549-562.
- Anthimidou, E. and Mossialos, D. 2013.** Antibacterial activity of Greek and Cypriot honeys against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* in comparison to manuka honey. *J Med Food*. 2013, Τόμ. 16, 1, σσ. 42-47.
- Arribas-Lorenzo, G and Morales, FJ. 2010.** Estimation of dietary intake of 5-hydroxymethylfurfural and related substances from coffee to Spanish population. *Food and Chemical Toxicology* . 2010, σσ. 644-649.
- Asrat, A., Zelalem, Y. and Ajebu. 2012.** Quality of fresh whole milk produced in and around Boditti town, Wolaita, South Ethiopia. *Afr. J. Anim. Biomed. Sci.* 2012, 7, σ. 2.
- Aurongzeb, M. and Azim, M. Kamran. 2011.** Antimicrobial properties of natural honey: a review of literature. *Pak. J. Biochem. Mol. Biol.* 2011, pp. 118-124.
- Bakier, S. 2008.** Investigation of the Rheological Properties of Honey in Crystallized State. Publications of Warsaw, 2008.
- Baltrusaityte, Vilma, Venskutonis, Petras - Rimantas and Ceksteryte, Violeta. 2007.** Radical scavenging activity of different floral origin honey and beebread phenolic extracts. *Food Chemistry*. 2007, Τόμ. 101, 2, σσ. 502-514.

- Baroni, M.V., et al. 2002.** Assessment of the floral origin of honey by SDS-PAGE immunoblot techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, pp. 1362-1367.
- Baroni, M.V., et al. 2006.** Determination of volatile organic compound patterns characteristic of five unifloral honey by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry coupled to chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006, pp. 7235-7241.
- Basson, N., Toil, IJ du and SR., G. 1994.** Antibacterial action of honey on oral streptococci. *Journal of the Dental Association of South Africa*. 1994, 49, σσ. 339-341.
- Bertelli, D., et al. 2010.** Detection of honey adulteration by sugar syrups using one-dimensional and two-dimensional high-resolution nuclear magnetic resonance. *J Agric Food Chem*. 2010, Vol. 58, 15, pp. 8495-8501.
- Bertoncelj, J., et al. 2011.** Characterisation of Slovenian honeys on the basis of sensory and physicochemical analysis with a chemometric approach. *International Journal of Food Science and Technology*. 2011, pp. 46;1661-1671.
- Blasa, M., et al. 2007.** Honey flavonoids as protection agents against oxidative damage to human red blood cells. 2007, Τόμ. Food Chemistry .
- Blickstad, E. 1984.** The effect of water activity on growth and end-product formation of two *Lactobacillus* spp. and *Brochothrix thermosphacta* ATCC 11509. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 1984, σσ. 13-17.
- Boffo, E.F., et al. 2012.** Identification of components of Brazilian honey by ¹H NMR and classification of its botanical origin by chemometric methods. *LWT - Food Science and Technology*. 2012, pp. 55-63.
- Bogdanov, S. and Martin, P. 2002.** Honey authenticity: a review. *Mitt Lebensm Hyg*. 2002, 93, pp. 232-254.
- Bogdanov, S. 2006.** Contaminants of bee products. *Apidologie*. 2006, Τόμ. 37, 1, σσ. 1-18.
- Bogdanov, S. 2010.** Nutritional and functional properties of honey. *PubMed* . 2010, σσ. 4-13.
- Bogdanov, S. and Gallmann, P. 2008.** Authenticity of honey and other bee products state of the art. *Animal Production and Dairy Products (ALP) Science*. 2008, 520, σσ. 1-12.
- Bogdanov, S., et al. 2008.** Honey for nutrition and health: A review. *American Journal of the College of Nutrition*. 2008, Vol. 27, 6, pp. 677-689.

- Bogdanov, S., Lullman, C., et al. 2015.** *Honey quality and international standards: Review by the international honey commission.* 2015. pp. 80:1-69.
- Bogdanov, S., Ruoff, K. και Oddo, L.P. 2004.** Physico-Chemical Methods for the Characterisation of Unifloral Honeys: A Review. *Apidologie.* 35, 2004, σσ. 4-17.
- Bogdanov, S., et al. 2008.** Honey for nutrition and health: A review. *J. Am. Coll. Nutr.* 2008, Τόμ. 27, σσ. 677-689.
- Bogdanov, S., et al. 1999.** Honey quality and international regulatory standards: Review by the International Honey Commission. *Bee World.* 1999, 80, σσ. 61-69.
- Bogdanov, S., et al. 2007.** Minerals in honey: environmental, geographical and botanical aspects. *Bee World.* 2007, σσ. 269-275.
- Bontempo, L., Camin, F., et al. 2017.** Isotopic and elemental composition of selected types of Italian honey. *Measurement.* 2017, 98, σσ. 283-289.
- Bratu, L. and Georgescu, C. 2005.** Chemical contamination of bee honey-identifying sensor of the environment pollution. *Journal of Central European Agriculture.* 2005, σσ. 467-470.
- Brudzynski, K., Abubaker, K. and Wang, T. 2012.** Powerful bacterial killing by buckwheat honeys is concentration-dependent, involves complete DNA degradation and requires hydrogen peroxide. *Front Microbiol.* 2012, 3, σ. 242.
- Bruneau, E., et al. 2000.** La roue des aromes des miels. *Abeilles and Cie* 77. 2000, pp. 16-23.
- Bueno- Costa, Francine Manhago, et al. 2016.** Antibacterial and antioxidant activity of honey from the state of Rio . *LWT- Food Science and Technology* . 2016, σσ. 333-340.
- Cabanero, A.I., Recio, J.L., and Ruperez, M. 2006.** Liquid chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry: A new perspective on honey adulteration detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2006, pp. 9719-9727.
- Cavia, MM., et al. 2004.** Correlation between moisture and water activity of honeys harvested in different years. *J Food Sci.* 2004, σσ. 368-370.
- CBI. 2008.** www.cbi.eu/?pag=85&doc=5293&typ=mid_document. 2008.
- Chakir, A., et al. 2011.** Major and trace elements in different of Moroccan honeys. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences.* 2011, Τόμ. 5, 4, σσ. 223-231.

- Chen, H., et al. 2014.** Chemometric determination of the botanical origin for Chinese honeys on the basis of mineral elements determined by ICP-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2014, pp. 2443-2448.
- Chen, L., et al. 2011.** Determination of Chinese honey adulterated with high fructose corn syrup by near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. 128, 2011, σσ. 1110-1114.
- Chen, Y.W., et al. 2009.** Rheological properties of crystallized honey prepared by a new type of nuclei. *Journal of Food Precess Engineering*. 2009, 32, σσ. 512-527.
- Chin, N.L., and Sowndhararajan, K. 2020.** [book auth.] Vagner De alencar Arnaut de Toledo. *Honey analysis-New advances and challenges*. Maringa : s.n., 2020.
- Christy, E., et al. 2011.** Volatile Compounds in Honey: A Review on Their Involvement in Aroma, Botanical Origin Determination and Potential Biomedical Activities. *International Journal Of Molecular Sciences*. [Ηλεκτρονικό] 20 December 2011. [Παραπομπή: 12 December 2011.] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3257144/>.
- Chua, L.S., Lee, J.Y. and Chan, G.F. 2015.** Characterization of the proteins in honey. *Anal Lett*. 2015, Τόμ. 48, 4, σσ. 697-709.
- Çinar, S.B., Eksi, A. and Coskun, İ. 2014.** Carbon isotope ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of pine honey and detection of HFCS adulteration. *Food Chem*. 2014, 157, σσ. 10-13.
- Cirbells, E., and Cozzolino, D. 2006.** Classification of the floral origin of Uruguayan honeys by chemical and physical characteristics combined with chemometrics. *Food Science and Technology* 39. 2006, pp. 534-539.
- Commission, E. 2002.** Council Directive 2001/110/EC (20 December 2001) relating to honey. *Official Journal of the European Union*. 20 December 2002, σσ. 47-52.
- Cordell, Geoffrey A. 1997.** *The Alkaloids: Chemistry and Pharmacology*. 1997.
- Cordella, C., et al. 2005.** Detection and quantification of honey adulteration via direct incorporation of sugar syrups or bee-feeding: Preliminary study using high-performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD) and chem. *Analytica Chimica Acta*. 2005, pp. 531;239-248.
- Cotte, J.F., et al. 2007.** Study and validity of ^{13}C stable carbon isotopic ratio analysis by mass spectrometry and ^2H site-specific natural isotopic

- fractionation by nuclear magnetic resonance isotopic measurements to characterize. 2007, 582, σσ. 125-136.
- Cotte, J.F., et al. 2004.** Characterization of honey amino acid profiles using high-pressure liquid chromatography to control authenticity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2004, pp. 1342-1350.
- Cozzolino, D., Corbella, E. & Smyth, E., 2011.** Quality control of honey using infrared spectroscopy: A review. *Appl Spectr Rev*. 2011, 46, σσ. 523-538.
- Crane, E., 1990.** *The traditional hive products: honey and beeswax*. s.l. : E. Crane, 1990. σσ. 388-451.
- Crane, E., 1999.** *The world History of Beekeeping and honey hunting*. . s.l. : Taylor & Francis., 1999. σ. 388.
- Creswell, J.W.,. 2012.** *Reviewing the Literature In Educational Research: Planning, Conducting and Evaluating Quantitative and Qualitative Research*. 4. Boston : Pearson, 2012. σσ. 79-103.
- Cubero-Leon, E., Penalver, R., and Maquet, A. 2014.** Review on metabolomics for food authentication. *Food Research International*. 2014, pp. 95-107.
- Daher, S., and Gulacar, F.O. 2008.** Analysis of phenolic and other aromatic compounds in honeys by solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008, pp. 5775-5780.
- Damto, T. 2021.** A review on status of honey adulteration and their detection techniques in Ethiopia. *Journal of Nutrition & Food Sciences*. 4 September 2021, σσ. 1-7.
- Daniele, G., Maitre, D., and Casabianca, H. 2012.** Identification, quantification and carbon stable isotopes determinations of organic acids in monofloral honeys. A powerful tool for botanical and authenticity control. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2012, p. 26:1.
- De Ferrer, B., et al. 2004.** Mineral content of the honey produced in Zulia state. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*. 2004, σσ. 346-348.
- de la Fuente, E., et al. 2007.** Volatile and carbohydrate composition of rare unifloral honeys from Spain. *Food Chemistry*. 2007, pp. 84-93.
- Dobre, I., et al. 2012.** Rheological behavior of different honey types from Romania. *Food Research International*. 2012, 49, pp. 126-132.

- Dominguez, M.A., et al. 2014.** Geographical origin classification of Argentinean honeys using a digital image-based flow-batch system. *Microchemical Journal*. 2014, pp. 104-108.
- Donner, L.W., White, J.W., and Phillips, J.G. 1979.** Gas-liquid chromatographic test for honey adulteration by high fructose corn syrup. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. 1979, pp. 186-189.
- Du, B., et al. 2015.** Rapid screening of multiclass syrup adulterants in honey by ultrahigh-performance liquid chromatography/quadrupole time of flight mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 2015, 63, pp. 6614-6623.
- Dumté, M.E.J. 2010.** Development of a Method for the Quantitative Detection of Honey in Imported Products. *University of Waikato. Ph.D. Thesis, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, 2010.* 2010.
- E.C.A. 2010.** Evaluation of New Scientific Evidence Concerning the Restrictions Contained in Annex XVII to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH): Review of New Available Information for Di-isononyl'Phthalate . *European Chemical Agency: Helsinki, Finland, 2010.* 2010.
- Edgar, J. A., Roeder, E. and Molyneux, R. J. 2002.** Honey from plants containing. *Journal of Agricultural and Food*. 2002, σσ. 2719-2730.
- Edwards, J. 2001.** Philology and cuisine in De re coquinaria In *American Journal of Philology*. 2001, σσ. 122, 255-263.
- Efem, S. 1988.** Clinical observations on the wound healing properties of honey. 1988, 75, σσ. 679-681.
- Escriche, I., et al. 2011.** Using flavonoids, phenolic compounds and headspace volatile profile for botanical authentication of lemon and orange honeys. *Food Res Intl*. 2011, Τόμ. 44, 5, σσ. 1504-13.
- Escuredo, O., et al. 2012.** Assessing Rubus honey value: pollen and phenolic compounds content and antibacterial capacity. *Food Chemistry*. 2012, σσ. 671-678.
- Etzold, E., and Lichtenberg-Kraag, B. 2008.** Determination of the botanical origin of honey by Fourier-transformed infrared spectroscopy: An approach for routine analysis. *European Food Research and Technology A*. 2008, pp. 579-586.
- FAO. 2001.** Food and Agriculture Organization of the United Nations. Revised codex standard for honey. 2001, Τόμ. 12.
- Fao. 2017.** *Value-Added Products From Beekeeping. Chapter 2 Honey 1.* 2017. σ. www.fao.org . ΤελευταίαΕπίσκεψη, Απρίλιος 2023.

- Fei, X., et al. 2011.** Honey adulteration detection using liquid chromatography elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry. *Chinese J Chrom.* 2011, 29, σσ. 5-19.
- Fotakis, C., et al. 2013.** NMR metabolite fingerprinting in grape derived products: An overview. *Food Research International.* 2013, pp. 1184-1194.
- Fuhrman, J. 2018.** The hidden dangers of fast and processed food. *Am. J. Lifestyle Med.* 2018, 12, σσ. 375-381.
- Gallina, A., Stocco, N. & Mutinelli, F. 2010.** Karl Fiscger titration to determine moisture in honey: a new simplified approach. *Food Control.* 2010, Τόμ. 21, 6, σσ. 942-944.
- Gheldof, N., Wang, X.H. & Engeseth, N.J. 2002.** Identification and quantification of antioxidant components of honeys from various floral sources. *J Agric Food Chem.* 2002, Τόμ. 50, 21, σσ. 5870-5877.
- Gil, M.I., et al. 1995.** Plant phenolic metabolites and floral origins of rosemary honey. *J. Agric Food Chem.* 1995, Τόμ. 43, 11, σσ. 2833-8.
- Gleiter, R., Horn, H. and Isengard, H. 2006.** Influence of type and state of crystallisation on the water activity of honey. *Food Chem.* 2006, 96, pp. 441-445.
- Goldberg, I. and Rokem, J.S. 2009.** Goldberg I., Rokem J.S. in *Encyclopedia of Microbiology.* 3. 2009.
- Goltz, C. 2001.** Effect of Ultrasonic Liquefaction in the Rheological and Thermal Behaviour of Crystallised Australian Honey. *University of Queensland, Department of the Chemical Engineering.* 2001.
- Gomez-Diaz, D., Navaza, J. & Quintans_Riveiro, L. 2006.** Rheological behaviour of Galician honeys. *European Food Research and Technology.* 2006, 222, σσ. 439-442.
- Gonnet, M., and Vache, G. 1992.** *The taste of honey.* Bucarest : Apimondia, 1992.
- Gonzalez-Miret, M.L., et al. 2005.** Multivariate correlation between color and mineral composition of honeys and by their botanical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2005, pp. 2574-2580.
- Guertler, P., et al. 2014.** Automated DNA extraction from pollen in honey. *Food Chem.* 2014, Τόμ. 149, 0, σσ. 302-6.

- Guevas-Glory, L.F., et al. 2007.** A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chemistry*. 2007, σσ. 1032-1043.
- Guler, A., et al. 2014.** Detection of adulterated honey produced by honeybee (*Apis mellifera* L.) colonies fed with different levels of commercial industrial sugar (C3 and C4 plants) syrups by the carbon isotope ratio analysis. *Food Chem*. 2014, 155, pp. 155-160.
- Guler, A., et al. 2007.** Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose syrup. *Food Chem*. 2007, Τόμ. 105, σσ. 1119-25.
- Guo, W., et al. 2011.** Dielectric properties of honey adulterated with sucrose syrup. *J Food Eng*. 2011, 10, σσ. 1-7.
- Göl, Aziz. & Pehlivan, Tuba. 2018.** Antioxidant activities of some monofloral honey types produced across Turkey. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2018, 25, σσ. 1056-1065.
- Halawani, E. and Shohayed, M. 2011.** Survey of the antibacterial activity of Saudi and some international honeys. *J. Microbiol. Antimicrob*. 2011, σσ. 94-101.
- Inglesias, M.T. et al. 2004.** Usefulness of amino acid composition to discriminate between honeydew and floral honeys. *Application to honeys from a small geographic area*. 2004, σσ. 84-89.
- Ioannidou, M.D., et al. 2005.** Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. 2005, σσ. 92-97.
- Irish, J., Blair, S. and Carter, D. 2011.** The antibacterial activity of honey derived from Australian floral. *PloS One*. 2011.
- Israili, Zafar H., 2014.** Antimicrobial Properties of Honey . *American Journal of Therapeutics*. 2014, σσ. 304-323.
- Jaafar, M., et al. 2020.** A Review on Honey Adulteration and the Available Detection Approaches. *Int. J. Integr. Eng*. 2020, 12, σσ. 125-131.
- Jaganathan, S. K., et al. 2011.** Apoptotic effect of eugenol in human colon cancer cell lines. *Cell Biology International*. 2011, σσ. 607-615.
- Johnson, R.J., Fuggle, S.V., Mumford, L.,Bradley, J.A.,Forsythe, J., Rudge, C.J.,Kidney Advisory Group Of NHS Blood and Transplant. 2010.** A New UK 2006 National Kidney Allocation Scheme for deceased heart-beating donor kidneys. *Transplantation*, 89. 2010, σσ. 387-394.

- Juan-Borras, M., et al. 2015.** Correlation between methyl anthranilate level and percentage of pollen in Spanish citrus honey. *Int J Food Sci Technol.* 2015, Τόμ. 50, 7, σσ. 1690-6.
- Junzheng, P. & Changying, J. 1998.** General rheological model for natural honeys in China. *Journal of Food Engineering.* 1998, σσ. 36:165–168.
- Kamal, M.A. and Klein, P. 2011.** Determination of sugars in honey by liquid chromatography. *Saudi Journal of Biological Sciences.* 2011, 18, σσ. 17-21.
- Karabagias, I.K., et al. 2014.** Floral authentication of Greek unifloral honeys based on the combination of phenolic compounds, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Research International.* 2014, pp. 753-760.
- Kaskoniene, V. and Venskutonis, P.R. 2010.** Floral markets in honey of various botanical and geographic origins: a review. *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety.* 2010, Vol. 9, 6, pp. 620-634.
- Kenjeric, D., et al. 2007.** Flavonoid profile of Robinia honeys produced in Croatia. *Food Chem.* 2007, 102, pp. 683-690.
- Kenjeric, D., et al. 2008.** Flavonoid pattern of sage (*Salvia officinalis* L.) unifloral honey. *Food Chemistry.* 2008, pp. 187-192.
- Kerkvliet, J.D.& HAJ, M.,. 2000.** Adulteration of honey: relation between microscopic analysis and 5I3C measurements. *Apidologie.* 2000, 31, σσ. 717-726.
- Khan, F., Abadin, Z. & Rauf, N. 2007.** Honey: nutritioinal and medicinal value. *Int. J. Clin. Pract.* 2007, σσ. 1705-1707.
- Kivrak, I. 2015.** Free amino acid profiles of 17 Turkish unifloral honeys. *J Liq Chromatogr Relat Technol.* 2015, Τόμ. 38, 8, σσ. 855-62.
- Kivrak, S. and Kivrak, I. 2017.** Assesssment of phenolic profile of Turkish honeys. *Int. J. Food Prop.* 2017, 20, σσ. 864-876.
- Krauze, A.& R.I, Z. 1991.** Classification of honeys by principal component analysis on the basis of chemical and physical parameters. *Z. Lebensm. Unters Forsch.* 1991, 192, σσ. 19-23.
- Kretschmar, J. A. & Baumann, T. W. 1999.** Caffeine in Citrus flowers. *Phytochemistry.* 1999, σσ. 19-23.
- Kropf, U., et al. 2010.** Carbon and nitrogen natural stable isotopes in Slovene honey: Adulteration and botanical and geographical aspects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2010, pp. 12794-12803.

- Kwakman, Paulus H. S. and Zaat, Sebastian A. J. 2012.** Antibacterial Components of Honey. *Life*. 2012, σσ. 48-55.
- Kwakman, PH., et al 2011.** Two major medicinal honeys have different mechanisms of bactericidal activity. *PLoS One*. 2011.
- Lachman, J., et al. 2010.** Evaluation of anti-oxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys. *Food Science and Technology*. 2010, 43, σσ. 52-58.
- Laube, I., et al. 2012.** Development of primer and probe sets for the detection of plant species in honey. *Food Chemistry*. 2012, pp. 979-986.
- Lawal, R., Lawal, A. and Adekalu, J. 2009.** Physico-chemical studies on adulteration of honey in Nigeria. *Pak. J. Biol Sci*. 2009, 12, pp. 1080-1084.
- Lazaridou, A., et al. 2004.** Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek Honeys. *Journal of Food Engineering*. 2004, 64, σσ. 9-21.
- Lee, D.C., et al. 1998.** Discrimination of native bee-honey and foreign bee-honey by SDS-PAGE. *Journal of Food Science and Technology*. 1998, pp. 1-5.
- Li, S., et al. 2017.** Qualitative and quantitative detection of honey adulterated with high-fructose corn syrup and maltose syrup by using near-infrared spectroscopy. *Food Chem*. 2017, 218, σσ. 231-236.
- Li, S., et al. 2012.** Detection of honey adulteration by high fructose corn syrup and maltose syrup using Raman spectroscopy. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2012, pp. 69-74.
- Liang, Y., et al. 2009.** Simultaneous determination of four phenolic components in citrus honey by high performance liquid chromatography using electrochemical detection. *Food Chemistry*. 2009, pp. 1537-1541.
- Ling Chin, N., and Karndhasamy, S., 2020.** A review on Analytical Methods for Honey Classification, Identification and Authentication. 2020.
- Lipp, J., Ziegler, H., and Conrady, E. 1988.** Detection of high fructose and other syrups in honey using high-pressure liquid chromatography. *Zeitschrift fur Lebensmittel- Untersuchung und -Forschung*. 1988, pp. 3338-3342.
- Louveaux, J., Maurizio, A., Vorwohl, G., 1978.** Methods of melissopalynology. *Bee World*. 1978, 59, σσ. 139-157.
- Luis, G., et al. 2012.** Palm tree syrup; nutritional composition of a natural edulcorant. *Nutr. Hosp*. 2012, 27, σσ. 548-552.
- Macedo, EA. 2005.** Solubility of amino acids, sugars, and proteins. *Pure Appl. Chem*. 2005, σσ. 559-568.

- Machado, De-Melo, A.A., et al. 2018.** Composition and properties of *Apis mellifera* honey: A review. *J. Apic. Res.* 2018, 57, σσ. 5-37.
- Mahmoudi, R., Ghojoghi, A. and Ghajarbeygi, P. 2016.** Honey safety hazards and public health. *J. Chem. Health Risks.* 2016, 6, σσ. 249-267.
- Manikis, I. and Trasyvoulou, A. 2001.** The relation of physiochemical properties characteristics of honey and the crystallization sensitive parameters. *Apiacta.* 2001, σσ. 106-112.
- Manyi-Loh, C.E., Ndip, R.N. & Clarke, A.M. 2011.** Volatile compounds in honey: a review on their involvement in aroma, botanical origin determination and potential biomedical activities. *Int. J. Mol. Sci.* 2011, Τόμ. 12, 12, σσ. 9514-32.
- Martin, I.G., et al. 1998.** Martin IG, MaDetection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology. *Food Chemistry.* 1998, pp. 281-286.
- Meda, A., et al. 2005.** Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in burkina fasan honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chemistry.* 2005, 91, σσ. 571-577.
- Megherbi, M., et al. 2009.** Polysaccharides as a marker for detection of corn sugar syrup addition in honey. *J Agric Food Chem.* 2009, 57, pp. 2105-2111.
- Mehryar, L. and Esmaili, M. 2011.** Honey & Honey adulteration detection: A review. *11th International Congress on Engineering and Food - Athens, Greece, 2011.* 2011, pp. 1713-1714.
- Mercan, Nazime., et al. 2007.** Antimicrobial activity and pollen composition of honey samples collected from different provinces in Turkey. *Natural Product Research.* 2007, Τόμ. 21, 3, σσ. 187-195.
- Moar, N.T., 1985.** Pollen analysis of New Zealand honey. *New Zealand. J. Agric.* 1985, 28, σσ. 39-70.
- Molan. 1996.** *Food Authentication.* London: Chapman and Hall: ASmhurst PR, Dennis MJ, 1996.
- Moore, P.D., Webb, J.A. and Collinson, M.E. 1991.** *Pollen Analysis.* London : Blackwell Scientific Publications, 1991.
- Nalda, M.J.N., et al. 2005.** Classifying honeys from the Soria province of Spain via multivariate analysis. *Anal Bional Chem.* 2005, Τόμ. 382, 2, σσ. 311-9.
- Oddo, L.P., et al. 2004.** Botanical species giving unifloral honey in Europe. *Apidologie.* 2004, 35, σσ. 82-93.

- Olaitan, P.B., Adeleke, O.E. and Ola, I.O. 2007.** Honey: a reservoir for microorganisms and an inhibitory agent for microbes. *African Health Sciences* . September 2007.
- Olivieri, C., et al. 2012.** Tracking plant, fungal, and bacterial DNA in honey specimens. *Journal of Forensic Sciences*. 2012, pp. 222-227.
- Osato, MS., Reddy, SG. and Graham, DY. 1999.** Osmotic effect of honey on growth and viability of *Helicobacter pylori*. *Dic. Dis. Sci.* 1999, σσ. 462-464.
- Ou, W.J., et al. 2011.** Application of UV visible absorption spectroscopy and principal components back propagation artificial neural network to identification of authentic and adulterated honeys. *Chinese J Anal Chem.* 2011, 39, pp. 1104-1108.
- Padovan, G.J., et al. 2003.** Detection of adulteration of commercial honey samples by the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio. *Food Chemistry*. 2003, pp. 633-636.
- Paradkar, J. and Irudayaraj, M. 2002.** Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy. *Food Chem.* 2002, Τόμ. 76, 2, σσ. 231-239.
- Paradkar, M.M., and Irudayaraj, J. 2001.** Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy. *Food Chemistry*. 2001, pp. 231-239.
- Perez, R.A., et al. 2002.** Analysis of volatiles from Spanish honeys by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, pp. 2633-2637.
- Perez-Arquillue, A., et al. 1994.** Quality evaluation of Spanish rosemary (*Rosmarinus officinalis*) honey. *Food Chem.* 1994, Vol. 51, 2, pp. 207-210.
- Persano, O. and Piro, R. 2004.** Main European unifloral honeys: Descriptive sheets. 2004, Τόμ. 35, σσ. 38-81.
- Pisani, A., Protano, G. and Riccobono, F. 2008.** Minor and trace elements in different honey types produced in Siena Country (Italy). *Food Chem.* 2008, Τόμ. 107, 4, σσ. 1553-1560.
- Plutowska, B., et al. 2011.** A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography. *Food Chemistry*. 2011, pp. 1288-1298.
- Prost, P. 1979.** *Μελισσοκομία*. 1979.

- Puscas, A., Hosu, A., and Cimpoiu, C. 2013.** Application of a newly developed and validated high-performance thin-layer chromatographic method to control honey adulteration. *Journal of Chromatography*. 2013, pp. 132-135.
- Rahman, M., Gan, S.H. and Khalil, M. 2014.** Neurological effects of honey: Current and future prospects. *Evid. Based Complement. Altern. Med.* 2014.
- Root, A.L. 1993.** *The ABC and XYZ of bee culture*. London : Edward Arnold publications Ltd., 1993.
- Roshan, A.-R.A., et al. 2013.** Authentication of monofloral Yemeni Sidr honey using ultraviolet spectroscopy and chemometric analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, pp. 7722-7729.
- Rubina, T., et al. 2016.** Colour identification of honey and methodical development of its instrumental measuring. *Columella - Journal of Agricultural and Environmental Sciences*. 2016, Vol. 3, 1.
- Ruiz-Matute, A.I., et al. 2007.** A new methodology based on GC-MS to detect honey adulteration with commercial syrups. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007, pp. 7264-7269.
- Ruiz-Matute, A.I., et al. 2010.** Detection of adulterations of honey with high fructose syrups from inulin by GC analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2010, pp. 273-276.
- Sahinler, N., Sahinler, S., and Gul, A. 2005.** Biochemical composition of honeys produced in Turkey. *J. Apicult Res.* 2005, Τόμ. 43, 2, σσ. 6-53.
- Salem, S.W. 1981.** *Honey regimen in gastrointestinal disorders*. 1981. σσ. 358-362.
- Sanz, M.L., et al. 2005.** In vitro investigation into the potential prebiotic activity of honey oligosaccharides. 2005, 53, σσ. 2914-2921.
- Sarma, M.C. 1988.** Honey in the treatment of bacterial corneal ulcers. 1988.
- Sawyer, R. 1988.** Honey Identification. *Cardiff Academic Press*. 1988, σ. 115.
- Schievano E, Morelato E, Facchin C, Mammi S. 2013.** Characterization of markers of botanic origin and other compounds extracted from unifloral honeys. *J. Agric Food Chem* 61(8). 2013, σσ. 1747-1755.
- Schievano, E., et al. 2015.** Preliminary characterization of monofloral *Coffea* spp. honey: correlation between potential biomarkers and pollen content. *J. Agric Food Chem*. 2015, Τόμ. 63, 25, σσ. 5858-63.
- Schramm, D., et al. 2003.** Honey with high levels of antioxidants can provide protection. *J. Agric. Food Chem*. 2003, 51, σσ. 1732-1735.

- Senyuva, H.Z., et al. 2009.** Profiling Turkish honeys to determine authenticity using physical and chemical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009, pp. 3911-3919.
- Siddiqui, A.J., Musharraf, S.G. and Choudhary, M.I. 2017.** Application of analytical methods in authentication and adulteration of honey. *Food Chem.* 2017, 217, pp. 687-698.
- Silici, S., Sagdic, O. and Ekici, L. 2010.** Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of rhododendrm honeys. *Food Chem.* 2010, Τόμ. 121, 1, σσ. 238-243.
- Simuth, J., et al. 2004.** Immunochemical approach to detection of adulteration in honey: Physiologically active royal jelly protein stimulating TNF- α release is a regular component of honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004, pp. 2154-2158.
- Soares, S., et al. 2017.** A comprehensive review on the main honey authentication issues: Production and origin. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2017, 16, σσ. 1072-1100.
- Soares, S., et al. 2015.** Improving DNA isolation from honey for the botanical origin identification. *Food Control*. 2015, Τόμ. 48, 0, σσ. 130-136.
- Soria, A.C., et al. 2004.** Characterization of artisanal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. *Food Chemistry*. 2004, pp. 121-130.
- Spiteri, M., et al. 2016.** Data fusion between high resolution 1 H-NMR and mass spectrometry: A synergetic approach to honey botanical origin characterization. *Anal. Bioanal. Chem.* 2016, 408, pp. 4389-4401.
- Staniskiene, P.M. 2006.** Honey as an indicator of enviromental pollution. *Environmental Research, Engineering and Management*. 2006, σσ. 53-58.
- Suarez-Luquea, S., et al. 2003.** Different forms of maleic and fumaric acids (*cis* and *trans* of 2-butenedioic acid) in honey. 2003. σσ. 215-219.
- Terrab, A., et al. 2001.** Characterization of northwest Moroccan honeys by gas chromatography-mass spectrometry analysis of their sugar components. *JSci Food Agric.* 2001, Τόμ. 2, 82, σσ. 179-185.
- Thrasyvoulou, A., Manikis, I. and Tsellios, D. 1994.** Liquefying crystallized honey with ultra-sonic waves. 1994. σσ. 297-302.
- Tomas-Berberan, F.A. 2001.** HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys. *J. Food Chem.* 2001, 81, σσ. 485-496.

- Tosi, AE., et al. 2004.** Effect of honey high-temperature short-time heating on parameters related to quality, crystallization phenomena and fungal inhibition. *Lebensm.-Wiss. u-Technol.* 2004, pp. 669-678.
- Tosun, M. 2013.** Detection of adulteration in honey samples added various sugar syrups with $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio analysis method. *Food Chem.* 2013, 138, σσ. 1629-1632.
- Tuberoso, C.I.G., et al. 2014.** Color evaluation of seventeen European unifloral honey types by means of spectrophotometrically determined CIE $L^*C^*ab^{\circ}$ chromaticity coordinates. *Food Chemistry.* 2014;145:284-291. 2014, pp. 284-291.
- Tura, A.G. and Seboka, D.B. 2019.** Review on honey adulteration and detection of adulterants in honey. *International Journal of Gastroenterology.* January 8, 2019, pp. 1-6.
- Tuzen, M. and Soylak, M. 2005.** Trace heavy metal levels in microwave digested honey samples from Middle Anatolia. *Journal of Food and Drug Analysis.* 2005, σσ. 343-347.
- Van Den Berg, A. J.,et al. 2008.** An in vitro examination of the antioxidant and anti-inflammatory properties of buckwheat honey. *Journal of Wound Care .* 2008, σσ. 172-174, 176-178.
- Van Putten, Robert-Jan, et al. 2013.** Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews.* 2013, σσ. 1499–1597.
- Vandamme, L.,et al. 2013.** Honey in modern wound care: a systematic review. *Burns.* 2013, σσ. 1514-1525.
- Vermerris, W.& Nicholson, R. 2006.** Phenolic Compound Biochemistry. 2006, σ. 267.
- Wang, S.,Guo, Q., Wang, L., Lin, L.,Shi, H.,&Cao, B. 2015.** Detection of honey adulteration with starch syrup by high performance liquid chromatography. *Food Chem,*172. 2015, σσ. 669-674.
- Wang, J., et al. 2009.** Rapid determination of the geographical origin of honey based on protein fingerprinting and barcoding using MALDI TOF MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2009, pp. 10081-10088.
- Watanabe, K.,et al. 2014.** Anti-influenza viral effects of honey in vitro: Potent High Activity of Manuka Honey. . *Archives of Medical Research .* 2014, σσ. 359-365.

- Webster, J., and Watson, R.T., 2002.** Analyzing the past to prepare for the future: Writing a literature review. *MIS Quart.* 2002, 26, σσ. 13-23. Available online: <https://www.jstor.org/stable/4132319> .
- Wei, G.-X., Huang, J.-K. and Jun, Y. 2012.** Honey safety standards and its impacts on China's honey export. *J. Integr. Agric.* 2012, 11, pp. 684-693.
- White JW. 1975.** Honey. [συγγρ. βιβλίου] Dadant and Sons. *The hive and the honey bee.* : Grout RA ed., Hamilton IL.; 1975, σσ. 625-646.
- White, J.W. 1978.** Journal of Apicultural Research. *White JW. The protein content of honey. Journal of Apicultural Research.* 1978;17:234-238. 1978, σσ. 234-238.
- White, J.W. and Bryant, V.M. 1996.** Assessing citrus honey quality: pollen and methyl anthranilate content. *J. Agric. Food Chem.* 1996, Τόμ. 44, 11, σσ. 3423-5.
- Wu, L., et al. 2017.** Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey—A challenge. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2017, 86, pp. 25-38.
- Yannell, K.E., Cuthbertson, D.J. and Kuhlmann, F. 2020.** Method development and routine deployment of food authenticity using LC/Q-TOF. *Food quality & safety* . 2020, σσ. 42-44.
- Yanniotis, S., Skaltsi, S., and Karaburnioti, S. 2006.** Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *Journal of Food Engineering.* 2006, pp. 72:372–377.
- Yao, L., et al. 2004.** Quantitative high-performance liquid chromatography analyses of flavonoids in Australian Eucalyptus honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2004, pp. 210-214.
- Zábrodská, B. and Vorlová, L. 2015.** Adulteration of honey and available methods for detection—A review. *Acta Vet. Brno.* 2015, 83, pp. 85-102.
- Zábrodská, B., και Vorlová, L. 2014.** Adulteration of honey and available methods for detection – a review. *Acta Veterinaria Brno.* 2014, Τόμ. 83, 10, σσ. 85-102.
- Zamber, E. and Maurizio, A. 1984.** Der Honigulmer Verlag Stuttgart. 1984.
- Zhou, J., et al. 2014.** Floral classification of honey using liquid chromatography–diode array detection–tandem mass spectrometry and chemometric analysis. *Food Chemistry.* 2014, pp. 941-949.
- Αδαμοπούλου, Κ. 2009.** «Σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες του μελιού». *Πτυχιακή Εργασία.* s.l. : TEI Ηράκλειο Κρήτης., 2009.

- Αλυσσανδράκης, Ε. 2007.***Διαφοροποίηση αμιγών ελληνικών μελιών πορτοκαλιάς, θυμαριού και βαμβακιού με βάση τα πτητικά συστατικά τους.* 2007.
- Γούναρης, Σ. 2004.** Η ωφελιμότητα των προϊόντων της μέλισσας στον άνθρωπο. Αθήνα : s.n., 2004, σσ. 29-36.
- Ε.Ε. 2018.***eur-lex.europa.eu.* 2018.
- Θρασυβούλου, Α. και Μανίκης, Ι. 2000.***Νοθείες στα ελληνικά μέλια.* 2000. σσ. 172-174.
- Θρασυβούλου, Α. 1998.***Πρακτική Μελισσοκομία.* Θεσσαλονίκη : s.n., 1998.
- Θρασυβούλου, Α. 2001.***Φυσικές ιδιότητες του μελιού.* Θεσσαλονίκη : Εργαστήριο Μελισσοκομίας - Σιτηροτροφίας,, 2001. <http://www.melinet.gr/pages/show/4..>
- Θρασυβούλου, Α., και συν. 2002.** Η ταυτότητα του ελληνικού μελιού Α. Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά που στηρίζουν την ποιότητα του προϊόντος. Αθήνα : s.n., 2002, σσ. 232-253.
- Θρασυβούλου, Α.Μ. 2002.***Η ταυτότητα του ελληνικού μελιού. Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά που στηρίζουν την ποιότητα του προϊόντος.* Αθήνα : s.n., 2002. σσ. 232-253.
- Κ.Τ.Π. 2016.***Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, Άθρο 67, Μέλι.* s.l. : Γενικό Χημείο του Κράτους, 2016.
- Καραμπουρνιώτη, Σ. 2002.***Προσδιορισμός της νοθείας με εισαγόμενα μέλια μέσω της γυρεολογικής ανάλυσης.* Αθήνα 29 Νοεμβρίου : Πρακτικά του 1ο Επιστημονικού Συνεδρίου Μελισσοκομίας, 2002. σσ. 327-332.
- Κιτσοπανίδης, Γ. 2006.***Οικονομική ζωικής παραγωγής.* Θεσσαλονίκη : Ζήτη, 2006.
- Λέντζος, Ι. 2017.***Νοθεία στο μέλι.* Πάτρα : Διπλωματική Εργασία, 2017. σ. 33.
- Μανίκης, Θ. 1990.** Κατηγορίες Ελληνικού Μελιού - Θυμαρίσιο μέλι. *Μελισσοκομική Επιθεώρηση.* 1990.
- Μαυροφρύδης, Γ. 2008.** Τοξικά μέλια II. Ευρασία και νέος όσμος. *Μελισσοκομική* . 2008, σσ. 39-42.
- Μπίκος, Θ. 1991.** Όλα για το μέλι. s. I.:s. n. 1991.
- Πικουλάς, Ε. 1986.***Τεχνολογία γλυκαντικών υλών.* Αθήνα : s.n., 1986.
- Υπ.Α.Α.Τ. 2022.***Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων. "Πληροφορίες για την μελισσοκομία".* Αθήνα : s.n., 2022.

Χαριζάνης, Π. Χ. 1996.*Μέλισσα και μελισσοκομική τεχνική* . Θεσ/νίκη : Έκδοση του ιδίου , 1996.