



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗΝ ΓΕΩΠΟΝΙΑ
ΚΛΑΔΟΣ ΙΙΙ : ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΣΠΡΙΩΝ ΤΟΥ
ΚΟΙΝΟΥ ΦΑΣΟΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΑΣΟΛΙΟΥ ΓΙΓΑΝΤΑ (Phaseolus
vulgaris L. ΚΑΙ Phaseolus coccineus L.) ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ
ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Αλεξάνδρα Θ. Ντούκα



Επιβλέπων Καθηγητής: Πέτρος Α. Ταραντίλης, Αναπληρωτής Καθηγητής Γ.Π.Α.

ΑΘΗΝΑ
ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2013

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΣΠΡΙΩΝ ΤΟΥ ΚΟΙΝΟΥ ΦΑΣΟΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΑΣΟΛΙΟΥ ΓΙΓΑΝΤΑ (*Phaseolus vulgaris* L. ΚΑΙ *Phaseolus coccineus* L.) ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Αλεξάνδρα Θ. Ντούκα

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπων:

Πέτρος Α. Ταραντίλης, Αναπληρωτής Καθηγητής Γ.Π.Α.

Μέλη:

Μόσχος Πολυσίου, Καθηγητής Γ.Π.Α.

Χρήστος Παππάς, Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αφορμή την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Πέτρο Ταραντίλη, Αναπληρωτή Καθηγητή και επιβλέποντα της μεταπτυχιακής αυτής διατριβής για την εποικοδομητική καθοδήγηση και την άριστη συνεργασία που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης αλλά και για την γενικότερη συμβολή του στις μεταπτυχιακές μου σπουδές.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Χρήστο Παππά, Επίκουρο Καθηγητή για τα πολύτιμα σχόλια, τον χρόνο και την συμπαράσταση που μου πρόσφερε.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω, στον κ. Μόσχο Πολυσίου, Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Χημείας, όχι μόνο για τη διάθεση του εργαστηριακού χώρου και εξοπλισμού, αλλά και για την ενθάρρυνσή του καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ ακόμα, τους Καθηγητές του Μεταπτυχιακού Προγράμματος του Κλάδου, III και το προσωπικό του Εργαστηρίου Χημείας, για την προσφορά τους, την ευγένειά τους και την προθυμία τους να βοηθήσουν, όποτε παρουσιαζόταν ανάγκη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους όσους πρόσφεραν τα δείγματα, προκειμένου να είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί αυτή η μελέτη, μεταξύ αυτών τις εταιρείες 3 αλφα και Ματουκόγλου, το Ινστιτούτο Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας (ΙΚΦ&Β), και τους τοπικούς παραγωγούς.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς, τον Παύλο, την Ηρώ και τον Ορέστη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ξηρά φασόλια είναι τρόφιμα ιδιαίτερης θρεπτικής αξίας καθώς αποτελούν μια πλούσια πηγή πρωτεϊνών, σύνθετων υδατανθράκων, ινών, βιταμινών, και ορισμένων μετάλλων. Οι πιο σημαντικοί εκπρόσωποι, στον ελλαδικό χώρο, είναι τα είδη *P. vulgaris* L. var. *vulgaris*, το κοινό φασόλι, και *P. coccineus* L. subsp. *Coccineus*, τα φασόλια γίγαντες ή αλλιώς πολυανθές φασόλι και ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των ψυχανθών και αντιστοιχούν περίπου το 23% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής των καλλιεργούμενων ψυχανθών.

Είναι γνωστό ότι η χημική σύσταση των φασολιών επηρεάζεται από την περιοχή που καλλιεργείται. Επίσης είναι δεδομένο, το αυξημένο καταναλωτικό ενδιαφέρον στην αναζήτηση τροφίμων με πιστοποίηση- επιβεβαίωση της γεωγραφικής καταγωγής. Η επιστημονική κοινότητα ανταποκρινόμενη στην ανάγκη της γεωγραφικής ταυτοποίησης, βρίσκεται σε διαρκή αναζήτηση γρήγορων, εύκολων και αξιόπιστων εργαστηριακών μεθόδων που θα δώσουν απάντηση σε αυτό το ζητούμενο.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η γεωγραφική διαφοροποίηση σε συνολικά 61 δείγματα φασολιού (16 φασόλια γίγαντες και 45 κοινού φασολιού) και η βοτανική διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών, με τη μέθοδο FT-IR σε συνδυασμό με τη χημειομετρική μέθοδο της Διαχωριστικής Ανάλυσης (Discriminant Analysis).

Η περιήγηση στο θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει γενικά στοιχεία των φυτών (*P. vulgaris* και *P. coccineus*), που αφορούν στην βοτανική περιγραφή, τις καλλιεργητικές απαιτήσεις τους, την παρουσίαση των πιο γνωστών ελληνικών ποικιλιών καθώς και η χημική σύσταση σε συνδυασμό με τη διατροφική τους αξία. Ακολουθούν στατιστικά στοιχεία σχετικά με την παγκόσμια και εγχώρια παραγωγή των φασολιών και τέλος δίνονται οι βασικές αρχές της φασματοσκοπίας υπερύθρου, της τεχνολογίας με μετασχηματισμό Fourier και της Χημειομετρίας.

Στο πειραματικό μέρος καταγράφεται αρχικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε από την επεξεργασία των δειγμάτων ως τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης. Η μέθοδος της Διαχωριστικής Ανάλυσης εφαρμόστηκε για την α) βοτανική διαφοροποίηση μεταξύ των 16 δειγμάτων του φασολιού γίγαντα και των 45 δειγμάτων του κοινού φασολιού, β) τη γεωγραφική διαφοροποίηση σε «ελληνικά» και «εισαγόμενα» και γ) τη γεωγραφική διαφοροποίηση των εγχώριων δειγμάτων. Η μέθοδος επέτυχε διαχωρισμό 100% στις περισσότερες περιπτώσεις εκτός από μία, όπου ο διαχωρισμός ήταν δυνατός στο 95,6% των δειγμάτων.

Λέξεις κλειδιά: Φασόλια, *Phaseolus vulgaris*, Γίγαντες, *Phaseolus coccineus*, Χημική σύσταση, Φασματοσκοπία υπερύθρου, FT-IR, Απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων, Γεωγραφική διαφοροποίηση, Βοτανική διαφοροποίηση, Γεωγραφική προέλευση, Διαχωριστική ανάλυση, Απόσταση Mahalanobis

ABSTRACT

The dry bean is a food source of significant nutritional value. It is a rich source of protein, fibre, complex carbohydrates, and certain minerals. The most important representative species in the Hellenic region is *Phaseolus vulgaris*, the common bean, and *Phaseolus coccineus*, known as the Runner bean. They both belong to the legume family and correspond to 23% of the total world-wide production of cultivated legumes.

It is generally accepted as a matter of fact that the chemical composition of each species of bean differs, and is largely dependant on geographical location. Taking into account the increasing commercial interest in consumer food products that have certification of Geographical origin, the scientific community has responded by constantly seeking fast, reliable scientific methods that will provide accurate geographical identification.

The aim of this study is to establish the geographical differentiation for a total of 61 samples of beans (16 runner beans and 45 common beans), and the botanical differentiation between these two species. The methods employed to achieve this were FT-IR combined with the chemo-metric method of Discriminant Analysis.

The theoretical part of the study includes the botanical description of both plants and their cultivating demands. Next, there is a presentation of the best known Hellenic species and their nutritional value followed by a statistical analysis of world-wide and domestic production of these species. Finally, the basic principles of infrared spectroscopy are given: the technology which involves Fourier transformation and Discriminant Analysis.

In the experimental part of the study, there is documentation of the methodology that was followed from the examination of the sample to the results of the statistical analysis.

The method of Discriminant Analysis was applied to establish:

- a) The botanical differentiation between 16 samples of Runner bean and 45 samples of the common bean
- b) The geographical differentiation between the domestic and imported species
- c) The geographical differentiation of the domestic samples

The method succeeded in establishing discrimination in almost 100% of the cases except one, where establishing discrimination was possible for 95.6% of the samples.

Key words: Common bean, *Phaseolus vulgaris*, Runner bean, *Phaseolus coccineus*, Chemical composition, Infrared spectroscopy, FT-IR, Absorption of functional groups Geographical differentiation, Botanical differentiation, Geographical origin, Discriminant Analysis, Mahalanobis distance

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.6.1: Τυποποίηση των λευκών ξηρών φασολιών	8
Πίνακας 1.6.2: Ποικιλίες κοινού φασολιού στον Ελληνικό Εθνικό Κατάλογο	12
Πίνακας 1.6.3: Ποικιλίες του πολυανθούς φασολιού (γίγαντες) που έχουν εγγραφεί στον “Ελληνικό Εθνικό Κατάλογο Ποικιλιών”	14
Πίνακας 2.1.1: Χημική σύσταση των ωμών ξερών φασολιών	15
Πίνακας 2.2.1: Σύσταση αμινοξέων στα ξερά φασόλια (<i>P. vulgaris</i>)	16
Πίνακας 2.3.1: Σύσταση υδατανθράκων στα φασόλια (<i>P. vulgaris</i>)	19
Πίνακας 2.4.1: Περιεκτικότητα των ξηρών φασολιών σε βιταμίνες	20
Πίνακας 2.4.2: Σύσταση ξηρών φασολιών σε μεταλλικά στοιχεία	21
Πίνακας 2.5.1: Σύσταση λιπιδίων στα λευκά φασόλια (<i>P. vulgaris</i>)	21
Πίνακας 3.2.1: Εκτάσεις καλλιέργειας φασολιών ανά γεωγραφικό διαμέρισμα το 2006 (Ελληνική Στατιστική Αρχή)	30
Πίνακας 5.1.1: Δείγματα του κοινού φασολιού και φασολιού γίγαντα, ανά προέλευση, είδος, ποικιλία και κωδικοποίηση.	46
Πίνακας 6.2.1: Κύριες συνιστώσες στην περιοχή 1800-1488 cm^{-1}	67
Πίνακας 6.2.2: Αποτελέσματα και μετρήσεις της διαχωριστικής ανάλυσης μεταξύ των ειδών του φασολιού	69
Πίνακας 6.2.3: Αποστάσεις από το 1ο και 2ο κύριο συστικό κατά την διαχωριστική ανάλυση μεταξύ <i>P. vulgaris</i> και <i>P. ciccineus</i>	72
Πίνακας 6.3.1: Δείγματα φασολιών γίγαντες για την διαχωριστική ανάλυση σε εγχώρια και ξένα παραγωγής	74
Πίνακας 6.3.2: Κύριες συνιστώσες για την διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες	80
Πίνακας 6.3.3: Αποτελέσματα και αποστάσεις κατά τη διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες σε «εισαγωγής» και «ελληνικά»	81
Πίνακας 6.3.4: Αποστάσεις από το 1ο και 2ο κύριο συστατικό κατά την διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»	82
Πίνακας 6.4.1: Δείγματα κοινών φασολιών για τη διαχωριστική ανάλυση σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»	83
Πίνακας 6.4.2: Κύριες συνιστώσες κατά το διαχωρισμό των κοινών φασολιών σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»	89
Πίνακας 6.4.3: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των κοινών φασολιών σε «ελληνικά» και «εισαγωγής» και οι αποστάσεις μεταξύ των δύο κατηγοριών	92

Πίνακας 6.4.4:Αποστάσεις των δειγμάτων κοινών φασολιών από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2, κατά τη διαχωριστική ανάλυση σε «ελληνικά» και «εισαγωγής».....	93
Πίνακας 6.5.1: 26 δείγματα φασολιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαχωριστική ανάλυση σε «Βόρεια Ελλάδα» και «Νότια Ελλάδα»	96
Πίνακας 6.5.2: Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 26 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1800-817 cm^{-1}	98
Πίνακας 6.5.3: : Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 26 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1488-817 cm^{-1}	99
Πίνακας 6.5.4: 33 δείγματα φασολιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαχωριστική ανάλυση σε «Βόρεια Ελλάδα» και «Νότια Ελλάδα»	100
Πίνακας 6.5.5: Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 33 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1800-817 cm^{-1}	102
Πίνακας 6.5.6: Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 33 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1488-817 cm^{-1}	102
Πίνακας 6.5.7: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης 33 δειγμάτων σε «Βόρεια Ελλάδα» και «Νότια Ελλάδα» και οι αποστάσεις μεταξύ των δύο κατηγοριών.....	106
Πίνακας 6.5.8: Αποστάσεις των 33 δειγμάτων κοινών φασολιών και φασολιών γίγαντες από την 1η και 2η κύρια συνιστώσα.....	108

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΦΥΤΑ <i>Phaseolus vulgaris</i> L. και <i>Phaseolus coccineus</i> L.	1
1.1 Τα φυτά του γένους <i>Phaseolus</i>	1
1.2 Γεωγραφική Προέλευση του φυτού.....	2
1.3 Βοτανική περιγραφή του είδους <i>Phaseolus vulgaris</i> L.	3
1.4 Βοτανική περιγραφή του είδους <i>P. coccineus</i> L.	5
1.5 Καλλιεργητικές απαιτήσεις.....	6
1.6 Ελληνικές ποικιλίες των φυτών <i>Phaseolus vulgaris</i> L. και <i>Phaseolus coccineus</i> L.	8
1.6.1 Τυποποίηση προϊόντων	8
1.6.2 Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ)- Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ)	8
1.6.3 Τοπικές ποικιλίες.....	9
1.6.4 Ποικιλίες στον «Ελληνικό Εθνικό Κατάλογο Ποικιλιών»	12
2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ των <i>Phaseolus vulgaris</i> L. και <i>Phaseolus coccineus</i> L.	15
2.1 Χημική σύσταση	15
2.2 Πρωτεϊνική σύσταση	16
2.2.1 Γλοβουλίνες	17
2.2.2 Αλβουμίνες.....	18
2.2.3 Φασεολίνη.....	18
2.3 Υδατάνθρακες	19
2.4 Βιταμίνες και μέταλλα	20
2.5 Λιπίδια	21
2.6 Φυτοστερόλες	22
2.7 Αντιθρεπτικοί Παράγοντες	22
2.7.1 Αναστολείς πρωτεϊνών.....	22

2.7.2	Λεκτίνες.....	22
2.7.3	Αλλεργιογόνες πρωτεΐνες.....	23
2.7.4	Φυτικό οξύ και τα άλατά του	23
2.7.5	Οι ταννίνες	24
3.	ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΑΙ ΕΓΧΩΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΕ ΞΗΡΑ ΦΑΣΟΛΙΑ.....	25
3.1	Παγκόσμια Παραγωγή.....	25
3.2	Εγχώρια Παραγωγή	28
4.	ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΑ	33
4.1	Γενικά στοιχεία για την υπέρυθρη φασματοσκοπία.....	33
4.2	Φασματοφωτόμετρα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας.....	35
4.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier.....	37
4.4	Πλεονεκτήματα της FT-IR.....	40
4.5	Φασματοσκοπία FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – DRIFTS)	41
4.6	Χημειομετρία	43
4.7	Η εφαρμογή της FT-IR για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης 44	
4.8	Σκοπός.....	45
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
5.	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	46
5.1	Φυτικό υλικό και προετοιμασία δειγμάτων	46
5.2	Φασματοσκοπική μελέτη με FT-IR	48
5.3	Στατιστική μελέτη φασμάτων – Discriminant.....	50
5.4	Φάσματα κύριων συνιστωσών	50
5.5	Απόσταση Mahalanobis	51
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	53
6.1	Φάσματα FT-IR- Κύριες ζώνες απορρόφησης.....	53
6.2	Στατιστική επεξεργασία των φασμάτων FT-IR των οσπρίων	60

6.2.1 Διαχωριστική ανάλυση για την βοτανική διαφοροποίηση μεταξύ <i>P. Vulgaris</i> και <i>P. Coccineus</i>	60
6.3 Διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες (είδος <i>P. Coccineus</i>) σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»	74
6.4 Διαχωριστική ανάλυση των κοινών φασολιών (είδος <i>P. Vulgaris</i>) σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»	83
6.5 Διαχωριστική ανάλυση των φασολιών ελληνικής παραγωγής σε Βόρεια και Νότια Ελλάδα.....	96
6.5.1 Σε 26 δείγματα εκτός του ΙΚΦ&Β.....	96
6.5.2 Μελέτη σε 33 δείγματα φασολιών- συμπεριλαμβανομένων και των δειγμάτων του ΙΚΦ	100
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	109
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	111
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	116

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΦΥΤΑ *Phaseolus vulgaris* L. και *Phaseolus coccineus* L.

1.1 Τα φυτά του γένους *Phaseolus*

Τα φυτά του γένους *Phaseolus* ανήκουν, στην οικογένεια Leguminosae (συνώνυμες με Fabaceae και Papilionoicaceae) της τάξης Fabales, (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Η οικογένεια Leguminosae ή ψυχανθή είναι η τρίτη μεγαλύτερη οικογένεια ανθοφόρων φυτών – μετά την *Compositae* και *Orchidaceae* - τόσο από οικονομική άποψη όσο και μεγέθους- καθώς εκτιμάται ότι περιλαμβάνει 750 γένη και 16.000-19.000 είδη. (S. K. Sathe και M. Venkatachalam, 2004).

Τα ψυχανθή από πλευράς σπουδαιότητας κατατάσσονται στη δεύτερη θέση, μετά τα σιτηρά και γενικότερα τα αγρωστωδή. Σε αυτά υπάγονται αρκετά αξιόλογα φυτά όπως η σόγια, ο βίκος, το μπιζέλι, το λούπινο, τα κουκιά, τα όσπρια κ.α. (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Παρ' όλο που τα είδη του γένους *Phaseolus* αριθμούν κοντά στα 200 μονοετή ή πολυετή φυτά, τα κυριότερα καλλιεργούμενα είδη παγκοσμίως είναι το *P. vulgaris* L. var. *vulgaris*, το *P. coccineus* L. subsp. *coccineus* (συνώνυμο *Phaseolus multiflorus* Lam.), το *P. lunatus* L. var. *Lunatus* και το *P. acutifolius* A. Gray var. *acutifolius*, με πλέον διαδεδομένο το *P. vulgaris*. Έχει αποδειχθεί ότι τα είδη *P. vulgaris*, *P. coccineus* και *P. polyanthus* είναι από γενετική άποψη πιο συγγενή, ενώ λογότερο συγγενή είναι τα είδη *P. lunatus* και *P. vulgaris* (Ratikanta, Maiti, 1997; Schoonhoven, Voyses, 1991).

Σήμερα στον Ελλαδικό χώρο καλλιεργούνται δύο είδη κυρίως: το κοινό φασόλι ή *P. vulgaris* L. var. *vulgaris* –και οι γίγαντες ή *P. coccineus* L. subsp. *coccineus*, με την κοινή φασολιά ή *Phaseolus vulgaris* να είναι το σημαντικότερο από οικονομική άποψη είδος του γένους και το σημαντικότερο είδος της οικογένειας μετά τη σόγια (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Επίσης ορισμένα άλλα φασόλια όπως τα μαυρομάτικα, τα αμπελοφάσουλα, τα γυφτοφάσουλα, δεν συγκαταλέγονται στο γένος *Phaseolus* αλλά σε άλλα γένη όπως το *Vigna*. Στο γένος *Vigna* έχουν υπαχθεί σήμερα ορισμένα είδη τα οποία παλαιότερα ανήκαν στα γένη *Phaseolus* και *Dolichos* (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Ο φασόλος ή φάσηλος ή δόλιχος των αρχαίων ελλήνων δεν έχει σχέση με τα φασόλια που καλλιεργούνται σήμερα στη χώρα μας και πρέπει να αναφέρεται σε άλλο είδος οσπρίου, πιθανώς τα λούπινα (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005). Καλλιεργούνται για τους εδώδιμους καρπούς τους, οι οποίοι (χέδρωπες ή λοβοί) καταναλώνονται κυρίως μαγειρεμένοι και συλλέγονται είτε ανώριμοι και χλωροί (πράσινοι) ως ημιώριμα φασολάκια είτε ώριμοι (ξηρά σπέρματα) ως όσπρια.

1.2 Γεωγραφική Προέλευση του φυτού

Πρώτοι οι αρχαιολόγοι με τα ευρήματά τους στο Karlan του Περού και στο Wittmack της Νοτιοδυτικής Αμερικής (1880) συνέλεξαν βάσιμες ενδείξεις ότι η φασολιά κατάγεται από την Κεντρική και Νότια Αμερική και ότι η καλλιέργειά της χρονολογείται από τους αρχαίους χρόνους (Ε.Μακρή, 2006).

Το κοινό φασόλι από την Κεντρική Αμερική έφτασε πιθανότατα στην Ευρώπη μέσω της Ισπανίας και της Πορτογαλίας το 1506, αλλά και το φασόλι των Άνδεων (Ν. Αμερική) θεωρείται ότι μεταφέρθηκε με τον ίδιο τρόπο το 1528, μετά την εξερεύνηση του Περού από τον Pizarro. Στην Ευρώπη εκτιμάται ότι το 67% των εγχώριων φασολιών έχουν προέλευση από τις Άνδεις, ενώ το 44% αποτελούν υβρίδια που προήλθαν και από τις δύο περιοχές της Αμερικής. Επιπλέον, επειδή σε όλη την Ευρώπη έχουν εντοπιστεί υβρίδια του φυτού με ανομοιόμορφη κατανομή -υψηλή συχνότητα στην Κ. Ευρώπη και χαμηλή στην Ισπανία και στην Ιταλία- θεωρείται ότι το σύνολο της ευρωπαϊκής ηπείρου ως δευτερευογενές κέντρο διαφοροποίησης για τα κοινά φασόλια *P. Vulgaris*. (Angioi, et al 2010)

Σήμερα φυτά του γένους *Phaseolus* καλλιεργούνται στην Αμερική (Κολομβία, Περού, Χιλή, Βραζιλία, Βενεζουέλα, Μεξικό), στην Αφρική (Αγκόλα, Μπουρούντι, Καμερούν, Ζαΐρ, Μοζαβίκη), στην Ασία (Συρία, Ιράν, Πακιστάν) και στην Ευρώπη (Ελλάδα, Βουλγαρία, Ισπανία, Γαλλία). Σε κάθε περίπτωση καλλιεργούνται διαφορετικές ποικιλίες. (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η πρώτη προσπάθεια να ορισθούν οι γενετικές πηγές των φυτών του γένους *Phaseolus* έγινε από τον FAO/ IBP (Food and Agriculture Organization / International Biological Program) σε συνέδριο που πραγματοποιήθηκε στη Ρώμη το 1967. Το CIAT (Centro International de Agricultura Tropical), που είναι ένας μη κερδοσκοπικός οργανισμός για την εξάλειψη της πείνας και της φτώχεια στις αναπτυσσόμενες χώρες. Διαθέτει από το 1969 συλλογή βλαστοκυττάρων από φασόλια, ενώ μέχρι το 1988 είχε περίπου 40.000 προσθήκες. Για τη διατήρηση ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος βλαστοκυττάρων στα κέντρα καλλιέργειας ιδρύθηκε

το 1977 στο GRU (Genetic Resources Unit), που το έτος 1988 διέθετε 41.060 προσθήκες, εκ των οποίων το 88% ήταν του είδους *P. vulgaris* και το 4% του είδους *P. coccineus* (Ε.Μακρή, 2006).

Το πολυανθές φασόλι (γίγαντες) εξημερώθηκε επίσης στην Κεντρική Αμερική και σήμερα καλλιεργείται στη Ν. και Β. Αμερική στην Ευρώπη, στην Ασία και στην Αφρική.

1.3 Βοτανική περιγραφή του είδους *Phaseolus vulgaris* L.

Το φασόλι είναι ετήσιο ποώδες φυτό. Κατά το φύτεμα το φυτό αναπτύσσει μια πασσαλώδη ρίζα (10-15 cm), σύντομα όμως αναπτύσσονται πλάγιες διακλαδώσεις οι οποίες κυριαρχούν έναντι της πρώτης. Χαρακτηρίζεται γενικά ως επιπολαιόριζο φυτό, γιατί συνήθως ο κύριος όγκος του ριζικού συστήματος βρίσκεται μέχρι τα 25 cm βάθος. Στις ρίζες του υπάρχουν φυμάτια του αζωτοβακτήριου *Rhizobium leguminosarum phaseoli*, χάρη στο οποίο προμηθεύεται ατμοσφαιρικό άζωτο για τις ανάγκες του. Ωστόσο, ανάλογα με τη γονιμότητα και τον τύπο εδάφους προτείνεται η προσθήκη 2-4 μονάδων αζώτου και 6-9 μονάδων φωσφόρου στη βασική λίπανση (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005; S. K. Sathe και M. Venkatachalam, 2004).

Το φασόλι ανήκει στα φυτά του επίγειου τύπου φυτρώματος στα οποία η ανάπτυξη των φυταρίων γίνεται με την επιμήκυνση του υποκοτυλίου και οι κοτύλες εξέρχονται πάνω από την επιφάνεια του εδάφους. Στη συνέχεια σταματά η ανάπτυξη του υποκοτυλίου και αρχίζει η επιμήκυνση του επικοτυλίου. Τα φυτά που φυτρώνουν με αυτό τον τρόπο δεν έχουν βοηθητικούς οφθαλμούς και σε περίπτωση καταστροφής των φυταρίων από αντίξοες συνθήκες η ζημία είναι ολική (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Τα πρώτα φύλλα είναι απλά, ενώ τα επόμενα είναι σύνθετα με τρία φυλλάρια. Τα απλά φύλλα έχουν παράφυλλα, είναι συμμετρικά, οξύληκτα, καρδιόσχημα με πτερύγια στο κάτω μέρος και φέρουν στη βάση του μίσχου μία καλώς ανεπτυγμένη ζώνη κινητικών κυττάρων που ρυθμίζουν την κίνηση του νερού στο φύλλο. Τα σύνθετα φύλλα έχουν παράφυλλα και ζώνη κινητικών κυττάρων, αποτελούνται από τρία ακέραια, οξύληκτα φυλλάρια, εκ των οποίων τα δύο πλευρικά είναι ασύμμετρα ενώ το μεσαίο συμμετρικό. Καθένα από τα τρία φυλλάρια φέρει επίσης παράφυλλα. Τα φύλλα είναι λιγότερο ή περισσότερο χνουδωτά, ανάλογα με την ποικιλία (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005; S. P. Singh, 1990).

Οι ποικιλίες του φασολιού διακρίνονται σε νάνες και αναρριχώμενες. Ορισμένοι αναφέρουν και τρίτη κατηγορία, τις ημιαναρριχώμενες. Στις νάνες ποικιλίες ο βλαστός είναι σχετικά ισχυρός, όρθιας ανάπτυξης, έχει μικρό ύψος και διακλαδίζεται πλούσια.

Στις αναρριχώμενες ποικιλίες ο βλαστός είναι λεπτός, εύκαμπτος, με λίγες ή καθόλου διακλαδώσεις, με μεγάλα μεσογονάτια, με ικανότητα αναρρίχησης, ενώ η αύξησή του μπορεί να φθάσει σε ύψος έως και τρία μέτρα. Ο κύριος βλαστός και οι βλαστοί των διακλαδώσεων είναι λιγότερο ή περισσότερο γωνιώδεις και φέρουν αυλακώσεις, συστρέφονται δε τόσο γύρω από τον εαυτό τους όσο και γύρω από το υποστήριγμά τους. Λόγω της ικανότητας συστροφής του βλαστού, τα σύνθετα φύλλα δεν αλληλοσκιάζονται, επειδή παίρνουν διαφορετική θέση (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Τα άνθη είναι μικρά και φέρονται είτε μεμονωμένα είτε σε ταξιανθία βότρου των 2-8 ανθέων, στην κορυφή ενός ανθικού άξονα, ο οποίος εκφύεται από τις μασχάλες των φύλλων. Το χρώμα των ανθέων ποικίλει και μπορεί να είναι λευκό, ρόδινο, ιώδες ή υποκίτρινο και η άνθισή τους διαρκεί μέχρι και 20 ημέρες. Η γονιμοποίηση πραγματοποιείται κυρίως με αυτογονιμοποίηση (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Ο καρπός είναι λοβός και περιέχει 4-8 σπόρους. Το σχήμα, οι διαστάσεις και το μέγεθος των λοβών εξαρτώνται από την ποικιλία. Συνήθως είναι πεπλατυσμένοι ή κυλινδρικοί με ευθύ ή κυρτό άκρο. Τα περιβλήματα των λοβών είναι περγαμηνώδη στις ποικιλίες που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για ξερά φασόλια και δερματώδη στις ποικιλίες που πριν από την ωρίμανση χρησιμοποιούνται για παραγωγή χλωρών λοβών και στην ωρίμανση για ξερούς σπόρους. Στις ποικιλίες που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για κατανάλωση χλωρών λοβών είναι σαρκώδη και οι σπόροι πολύ μικροί (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Τα ξερά φασόλια (σπόροι) παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη παραλλακτικότητα όσον αφορά το χρώμα, την ομοιομορφία του χρώματος, το βαθμό λαμπερότητας, καθώς επίσης το σχήμα και το μέγεθος. Οι σπόροι μπορεί να είναι μονόχρωμοι με ένα από τα βασικά χρώματα λευκό, υποκίτρινο, καστανό, μαύρο, ή κηλιδωτοί με στίγματα διαφόρων χρωμάτων και αποχρώσεων του βασικού χρώματος. Ο προσδιορισμός του χρώματος πρέπει να γίνεται αμέσως μετά τη συγκομιδή, γιατί με την αποθήκευση συχνά αλλοιώνεται. Το χρώμα του περισπερμίου συχνά σχετίζεται με το χρώμα του άνθους.

Το σχήμα του σπόρου είναι σφαιρικό, ωσειδές, ελλειπτικό, επίμηκες ή νεφροειδές. Το μέγεθος των σπόρων των διαφόρων ποικιλιών κυμαίνεται σε ευρύτατα όρια από 17 έως 100 g/100 σπόρους. Γενικά το μέγεθος έχει αυξηθεί με τη βελτίωση, σε σχέση με τους αρχέγονους τύπους (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Με βάση το μέγεθος του σπόρου οι ποικιλίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες

- Μικρόσπερμες: Με βάρος 1000 σπόρων 150-300 γρ.

- Μετριόσπερμες: Με βάρος 1000 σπόρων 300-450 γρ .
- Μεγαλόσπερμες: Με βάρος 1000 σπόρων 450-700 γρ.

1.4 Βοτανική περιγραφή του είδους *P. coccineus* L.

Τα μεγαλόσπερμα φασόλια γίγαντες και ελέφαντες ανήκουν στο είδος *Phaseolus coccineus* L. καλλιεργούνται ως “ξερά φασόλια” παραδοσιακά σε διάφορες περιοχές της χώρας μας αλλά κυρίως στη Δυτική Μακεδονία (Καστοριά, Φλώρινα, Πρέσπες).

Τα φασόλια γίγαντες και ελέφαντες διαφέρουν από το κοινό φασόλι τόσο μορφολογικά όσο και σε κλιματικές απαιτήσεις.

Έχουν ρίζα κονδυλώδη με υπόγειο φύτρωμα όπου οι κοτυληδόνες παραμένουν στο έδαφος σε αντίθεση με το κοινό φασόλι. Αυτό σημαίνει ότι υπό ευνοϊκές συνθήκες, επιμηκύνεται πρώτιστα το ριζίδιο του προς βαθύτερα εδαφικά στρώματα και έπειτα ακολουθεί η ανάπτυξη του επικοτυλίου. Το υποκοτύλιο δεν αναπτύσσεται με αποτέλεσμα οι κοτύλες να μένουν στο σημείο που τοποθετήθηκε ο σπόρος. Στην περίπτωση που το επίγειο τμήμα του φυτού καταστραφεί, υπάρχουν βοηθητικοί οφθαλμοί στο υπόγειο τμήμα του, που είναι σε θέση να δώσουν νέο φυτό (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).



Εικόνα 1.4.1: Λοβός *P. coccineus*

Είναι αναρριχόμενο είδος με λεπτό βλαστό, το οποίο φθάνει σε ύψος τα 3 m, ενώ η περιέλιξη των βλαστών στα υποστηρίγματα είναι αντίθετη από τη φορά των δεικτών του ρολογιού όπως φαίνεται όταν κοιτάζουμε από την κορυφή προς τη βάση των φυτών. Ορισμένες καινούριες ποικιλίες έχουν θαμνώδη εμφάνιση. Είναι σταυρογονιμοποιούμενο είδος και προτιμά πιο δροσερά περιβάλλοντα από το κοινό φασόλι. Τα πρώτα φύλλα είναι απλά όπως και του κοινού φασολιού και τα επόμενα σύνθετα, με τρία ρομβοειδή ή ωειδή χνουδωτά φυλλάρια (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Επίσης εμφανίζουν παρατεταμένη αύξηση και ανθοφορία. Τα άνθη είναι μεγάλα και φέρονται πολλά μαζί σε ένα μακρύ ανθικό άξονα (> 20 cm). Τα φύλλα και τα άνθη είναι μεγαλύτερα σε σχέση με το κοινό φασόλι. Το χρώμα των ανθέων είναι πορφυρό, λευκό ή σπανιότερα δίχρωμο. Οι ποικιλίες με πορφυρά μεγάλα άνθη χρησιμοποιούνται περισσότερο ως καλλωπιστικά φυτά και λιγότερο για την παραγωγή σπόρου, ενώ οι ποικιλίες με λευκά άνθη αποκλειστικά για παραγωγή ξερών φασολιών (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Ο λοβός είναι πλατύς, έντονα χνουδωτός, κυρτός, μήκους 8-40 cm. Οι σπόροι είναι μεγάλοι (μήκος μέχρι 2,5 cm και βάρος 80-120 g/100 σπόρους), πεπλατυσμένοι ή σχεδόν κυλινδρικοί, χοντρόφλουδοι, με μικρό, στενό, ελλειπτικής μορφής οφθαλμό. Το χρώμα των ξερών σπόρων είναι λευκό, κίτρινο ή βαθύ κόκκινο προς μαύρο με στίγματα (εικόνα 1.4.1) (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Οι σπόροι των γιγάντων έχουν βάρος 1000 σπόρων που κυμαίνεται από 1.200 μέχρι 1.800 gr, ενώ οι σπόροι των ελεφάντων είναι μεγαλύτεροι σε μέγεθος, με βάρος 1.000 σπόρων πάνω από 1.800 gr.



Εικόνα 1.4.2: φυτάριο του φυτού *Phaseolus vulgaris*



Εικόνα 1.4.3: Φυτάριο του φυτού *Phaseolus. coccineus*

1.5 Καλλιεργητικές απαιτήσεις

Το κοινό φασόλι προσαρμόζεται σε ποικίλα περιβάλλοντα στις τροπικές, υποτροπικές και εύκρατες περιοχές όλων των ηπείρων. Οι αποδόσεις είναι κατά

κανόνα μεγαλύτερες στην εύκρατη ζώνη, σε σχέση με την τροπική, αλλά σε αυτές καλλιεργείται μόνο κατά τη θερμή περίοδο του έτους.

Η άνθηση των σπόρων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις χαμηλές θερμοκρασίες, παρ' όλο που παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ποικιλιών. Η καλύτερη θερμοκρασία ανάπτυξης είναι οι 14-24°C. Τα φυτά είναι ιδιαίτερα ευπαθή στον παγετό σε όλα τα στάδια ανάπτυξής τους. Οι ιστοί νεκρώνονται όταν εκτίθενται στους 0°C ακόμα και για μικρή διάρκεια. Η μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ημέρας και νύχτας καθυστερεί την αναπαραγωγική ανάπτυξη, ανεξάρτητα από τη μέση θερμοκρασία. Είναι φυτό απαιτητικό σε ένταση φωτός και ηλιοφάνεια και γι' αυτό χαρακτηρίζεται ως ηλιόφιλο. Ανέχεται όμως και συννεφιασμένο καιρό (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Χρειάζεται 300-400mm νερού για την ολοκλήρωση του βιολογικού του κύκλου, με ομοιόμορφη εδαφική υγρασία καθ' όλη τη διάρκεια της ανάπτυξής του. Παρ' όλες τις απαιτήσεις του, το 60% περίπου της παραγωγής στις αναπτυσσόμενες χώρες γίνεται κάτω από συνθήκες έλλειψης νερού. Η ξηρασία επιταχύνει την άνθηση και το γέμισμα του σπόρου, καθυστερεί όμως την εμφάνιση των φύλλων, με αποτέλεσμα μειωμένη παραγωγή. Η υπερβολική εδαφική υγρασία είναι εξίσου επιζήμια με τη μεγάλη ξηρασία. Για την κανονική ανάπτυξη είναι απαραίτητος ο καλός αερισμός του εδάφους και τα φυτά υφίστανται ζημιές όταν υποστούν κατάκλιση με νερό για περισσότερες από 12 ώρες (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Δυσμενή επίδραση στις φυσιολογικές λειτουργίες και απόδοση του φασολιού έχουν οι ξηροί άνεμοι, η χαλαζόπτωση και η πάχνη (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Αναπτύσσεται σε ποικιλία εδαφών από αμμώδη έως αργιλώδη, αρκεί να εξασφαλίζεται καλή στράγγιση, αερισμός και ικανοποιητική υγρασία για την ανάπτυξή του. Επιθυμητό pH 5,2-6,8. Δεν συνιστώνται εδάφη πλούσια σε ασβέστιο και θεωρείται ευαίσθητο στην αλατότητα του εδάφους (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Το πολυανθές φασόλι, αν και δεν είναι ανθεκτικό στον παγετό, αναπτύσσεται καλύτερα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες 12-22°C σε σύγκριση με το κοινό φασόλι και δεν καλλιεργείται συνήθως στις τροπικές περιοχές. Επίσης αντέχει σε υψηλότερη βροχόπτωση υπό την προϋπόθεση καλής στράγγισης του εδάφους. Γενικά θεωρείται ηλιόφιλο φυτό αν και ανέχεται και ομιχλώδη καιρό (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

1.6 Ελληνικές ποικιλίες των φυτών *Phaseolus vulgaris* L. και *Phaseolus coccineus* L.

1.6.1 Τυποποίηση προϊόντων

Η ταξινόμηση των φασολιών σε ποιότητες γίνεται λαμβάνοντας υπόψη διαφορετικά κριτήρια σε κάθε χώρα, κυρίως όμως χρησιμοποιούνται εμπορικά κριτήρια. Στη χώρα μας, η τιμή των λευκών ξηρών φασολιών είναι ανάλογη με το μέγεθος του σπόρου και η τυποποίησή τους σύμφωνα με τον Κανονισμό Τυποποίησης και Εμπορίας Οσπρίων παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6.1.

Πίνακας 1.6.1: Τυποποίηση των λευκών ξηρών φασολιών (Παπακώστα- Τασοπούλου, 2005)

Κατηγορία	Βάρος 1000 σπόρων (g)
Μικρόσπερμα	150 - 300
Μεσόσπερμα	300 - 450
Μεγαλόσπερμα	450 - 700
Ημιγίγαντες	700 - 1200
Γίγαντες	1200 - 1800
Ελέφαντες	1800 - 2500

Οι τρεις πρώτες κατηγορίες αναφέρονται στο είδος *P. vulgaris*, η τέταρτη περιλαμβάνει ποικιλίες που ανήκουν στο *P. coccineus* και μερικές στο *P. vulgaris* και οι δύο τελευταίες αναφέρονται στο *P. coccineus*. Το βάρος των σπόρων της τελευταίας κατηγορίας μπορεί να υπερβεί τα 2500 g / 1000 σπόρους (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

1.6.2 Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ)- Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ)

Το 1992 με τον κανονισμό 2081/92 η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε για πρώτη φορά το καθεστώς, για την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων και των ονομασιών προέλευσης των γεωργικών προϊόντων και των τροφίμων και με τον κανονισμό 2082/92 το καθεστώς, για τις βεβαιώσεις ιδιοτυπίας των γεωργικών προϊόντων και τροφίμων. Το 2006 με στόχο τη βελτίωση του συστήματος, οι παραπάνω κανονισμοί αντικαταστάθηκαν από τους 510/06 και 509/06 αντίστοιχα, χωρίς ωστόσο να μεταβληθεί το πεδίο εφαρμογής τους και η σκοπιμότητά τους.

Σύμφωνα με τους παραπάνω κανονισμούς και στο πλαίσιο του επαναπροσανατολισμού της Κοινής Αγροτικής Πολιτικής (ΚΑΠ), οι αγρότες έχουν τη

δυνατότητα να στραφούν σε μορφές ολοκληρωμένης ανάπτυξης της υπαίθρου, μέσω της διαφοροποίησης της γεωργικής παραγωγής. Επιπλέον παρέχεται η δυνατότητα αφενός στους παραγωγούς (ιδίως των μειονεκτικών και απομακρυσμένων περιοχών) να προωθήσουν ευκολότερα προϊόντα τους που παρουσιάζουν εξειδικευμένα χαρακτηριστικά, πετυχαίνοντας καλύτερες τιμές στην αγορά και βελτιώνοντας έτσι το εισόδημά τους και αφ' ετέρου στους καταναλωτές να αγοράζουν προϊόντα ποιοτικά, με εγγυήσεις για τη παραγωγή, επεξεργασία και τη γεωγραφική καταγωγή τους.

Ονομασία Προέλευσης

Ως «Ονομασία Προέλευσης» νοείται το όνομα μιας περιοχής, ενός συγκεκριμένου τόπου ή σε εξαιρετικές περιπτώσεις μιας χώρας, το οποίο χρησιμοποιείται στην περιγραφή ενός γεωργικού προϊόντος ή ενός τροφίμου που κατάγεται από αυτήν την περιοχή, το συγκεκριμένο τόπο ή τη χώρα, του οποίου η ποιότητα ή τα χαρακτηριστικά οφείλονται κυρίως ή αποκλειστικά στο γεωγραφικό περιβάλλον, που περιλαμβάνει τους φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες και του οποίου η παραγωγή, η μεταποίηση και η επεξεργασία λαμβάνουν χώρα στην οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή.

Γεωγραφική Ένδειξη

Ως «Γεωγραφική Ένδειξη» νοείται το όνομα μιας περιοχής, ενός συγκεκριμένου τόπου ή σε εξαιρετικές περιπτώσεις μιας χώρας, το οποίο χρησιμοποιείται στην περιγραφή ενός γεωργικού προϊόντος ή ενός τροφίμου που κατάγεται από αυτήν την περιοχή, το συγκεκριμένο τόπο ή τη χώρα, του οποίου η συγκεκριμένη ποιότητα, η φήμη ή άλλο χαρακτηριστικό μπορούν να αποδοθούν στη γεωγραφική αυτή καταγωγή και του οποίου η παραγωγή ή/και μεταποίηση ή/και η επεξεργασία πραγματοποιούνται στην οριοθετημένη περιοχή.

1.6.3 Τοπικές ποικιλίες

Εκτός όμως από τις εμπορικές ποικιλίες υπάρχουν και οι τοπικές ποικιλίες, οι οποίες πέραν της μεγάλης αξίας τους από πλευράς βιοποικιλότητας μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στην τοπική οικονομία. Χαρακτηρίζονται από την προσαρμοστικότητά τους στις τοπικές εδαφοκλιματικές συνθήκες, τα ιδιαίτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, είναι κατάλληλες για βιολογική παραγωγή και μπορούν να αξιοποιηθούν ως προϊόντα με προστιθέμενη αξία (ΠΟΠ, ΠΓΕ). Η εξαιρετική τους ποιότητα οφείλεται κυρίως στο μικροκλίμα της περιοχής και την εδαφολογική σύσταση του χώρου. Μερικές από τις πιο γνωστές τοπικές ποικιλίες των φασολιών που έχουν αξιοποιηθεί είναι τα φασόλια των Πρεσπών και Καστοριάς, της Αριδαίας (παπουδά), τα φασόλια της Κάπης και αρκετές ακόμη. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά μερικές από αυτές:

Φασόλια Γίγαντες Ελέφαντες Κάτω Νευροκοπίου

Τα «Φασόλια Γίγαντες Ελέφαντες Κάτω Νευροκοπίου» είναι προϊόν προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης (Π.Γ.Ε.)». Έχουν σχήμα νεφροειδές, λευκό και το βάρος 1000 κόκκων το οποίο ανέρχεται από 1200 g και πάνω.

Καλλιεργούνται σε ανοικτούς αγρούς σε εδάφη πτωχά σε ασβέστιο. Η μέση στρεμματική απόδοση ανέρχεται σε 300 κιλά (Μ.Ο. 1989 -1993).

Η εργασία της συσκευασίας γίνεται στις κτιριακές εγκαταστάσεις της Ε.Α.Σ. Ν. Δράμας που βρίσκονται στην αναφερόμενη περιοχή και συγκεκριμένα στο Κάτω Νευροκόπι (ΦΕΚ 25/18-01-94, σελ. 246).

Φασόλια Κοινά Μεσόσπερμα Κάτω Νευροκοπίου

Τα «Φασόλια Κοινά Μεσόσπερμα Κάτω Νευροκοπίου» αποτελούν προϊόν προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης (Π.Γ.Ε.). Έχουν σχήμα κυλινδρικό ή πλατύ και το βάρος 1000 κόκκων το οποίο κυμαίνεται από 300 έως 450 g.

Καλλιεργούνται σε ανοικτούς αγρούς σε εδάφη πτωχά σε ασβέστιο. Η μέση στρεμματική απόδοση ανέρχεται σε 150 περίπου κιλά (Μ.Ο. 1989 -1993)

Η εργασία της συσκευασίας γίνεται στις κτιριακές εγκαταστάσεις της Ε.Α.Σ. Ν. Δράμας που βρίσκονται στην αναφερόμενη περιοχή και συγκεκριμένα στο Κάτω Νευροκόπι (ΦΕΚ 25/18-01-94, σελ. 248).

Φασόλια Γίγαντες Ελέφαντες Πρεσπών Φλώρινας

Τα «Φασόλια Γίγαντες Ελέφαντες Πρεσπών Φλώρινας» αποτελούσε μέχρι το 2009 προϊόν προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης (Π.Ο.Π.), αλλά σήμερα χαρακτηρίζεται ως προϊόν προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης (Π.Γ.Ε.). Έχουν σχήμα νεφροειδές, χρώμα λευκό και το βάρος, το οποίο για 1000 κόκκους κυμαίνεται από 1200 g και πάνω.

Καλλιεργούνται σε ανοικτούς αγρούς με εδάφη ελαφρά, προσχλωσιγενή, πτωχά σε ασβέστιο, πλούσια σε χαμηλή χλωρίδα. Το μικροκλίμα της περιοχής αυτής Πρεσπών, εξαιρείται της όλης περιοχής του Νομού Φλώρινας που έχει κλασσικό ηπειρωτικό κλίμα, λόγω της γεινίασης με τις δύο ομώνυμες λίμνες Μεγάλη και Μικρή Πρέσπα. Η μέση στρεμματική απόδοση είναι 229 κιλά (Μ.Ο. 1989 - 1992).

Η εργασία της συσκευασίας του προϊόντος γίνεται στις κτιριακές εγκαταστάσεις της Ένωσης Αγροτικών Συν/σμών Φλώρινας, που υπάρχουν στην αναφερόμενη περιοχή σε σάκους των 50-60 κιλών ανά σάκο και διατίθενται κυρίως στο χονδρεμπόριο (ΦΕΚ 25/18-01-94, σελ. 249).

Φασόλια Πλακέ Μεγαλόσπερμα Πρεσπών Φλώρινας

Τα «Φασόλια Πλακέ Μεγαλόσπερμα Πρεσπών αποτελούσε μέχρι το 2009 προϊόν προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης (Π.Ο.Π.), αλλά σήμερα χαρακτηρίζεται ως

προϊόν προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης (Π.Γ.Ε.). Έχουν σχήμα νεφροειδές και χρώμα λευκά και το βάρος το οποίο για 1000 κόκκους κυμαίνεται από 450 έως 500 g.

Καλλιεργούνται σε ανοικτούς αγρούς με εδάφη ελαφρά, προσχλωσιγενή, πτωχά σε ασβέστιο, πλούσια σε χαμηλή χλωρίδα. Η μέση στρεμματική απόδοση είναι 200 κιλά (Μ.Ο. 1989 - 1992) (ΦΕΚ 25/18-01-94, σελ. 245).

Φασόλια Γίγαντες Ελέφαντες Καστοριάς

Τα «Φασόλια Γίγαντες Ελέφαντες Καστοριάς» είναι προϊόν προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης (Π.Γ.Ε.)». Το υψόμετρο των περιοχών αυτών και η γειτνίασή τους με τους υδάτινους όγκους της λίμνης Ορεστιάδος (Καστοριάς) και του ποταμού Αλιάκμονα, προσδίδει στα εδάφη μέση ετήσια βροχόπτωση 600 mm περίπου. Το κλίμα είναι ήπιο και δροσερό όλο το χρόνο και είναι ιδανικό για την ανάπτυξη του υγρόφιλου αυτού φυτού. Τα εδάφη είναι προσχλωσιγενή και αλουβιακά, ελαφράς σύστασης, στραγγερά και κατά βάση ελαφρώς όξινα.

Η τυποποίηση, συσκευασία και εμπορία γίνεται στο νέο σύγχρονο διαλογητήριο - συσκευαστήριο της «Αγροτικής Καστοριάς Α.Ε.» με μηχανήματα τελευταίας τεχνολογίας και μεθόδους που θα διασφαλίζουν την εκλεκτή ποιότητα του προϊόντος. Η συσκευασία θα γίνεται αυτόματα σε σακούλες πολυπροπυλενίου του 0,5 και 1 kg οι οποίες στη συνέχεια θα τοποθετούνται σε κιβώτια των 10 έως 20 kg (L 203/12-08-2003).

Φασόλια Βανίλιες Φενεού

Τα «Φασόλια Βανίλιες Φενεού» είναι προϊόν προστατευόμενης γεωγραφικής ένδειξης (Π.Γ.Ε.) και μπορεί να χρησιμοποιείται μόνο για το προϊόν που παράγεται στο Δήμο Φενεού, ο οποίος ανήκει στο νομό Κορινθίας της περιφέρειας Πελοποννήσου.

Η περιοχή του Φενεού αποτελεί μία κλειστή πεδιάδα, συνολικής καλλιεργούμενης έκτασης 47,1 χιλιάδων στρεμμάτων, η οποία εξαιτίας της κλειστής λεκάνης του Φενεού (τεχνητή λίμνη) και της δασικής έκτασης ελάτης και πεύκου που περιβάλλεται, χαρακτηρίζεται για το ιδανικό τοπικό κλίμα, κατάλληλου για την παραγωγή άριστου προϊόντος. Το έδαφος της περιοχής χαρακτηρίζεται βαθύ και παραγωγικό, είναι κατά το πλείστον αργιλοαμμώδες με υψηλή υδατοϊκανότητα. Επίσης, είναι εφοδιασμένο σε ασβέστιο και φώσφορο ενώ η περιεκτικότητα σε κάλιο και μαγνήσιο είναι χαμηλή. Στην πλειονότητα τους τα εδάφη είναι ελαφρώς όξινα.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των σπερμάτων είναι το ωοειδές σχήμα τους, το ιδιαίτερα μικρό μέγεθος, αφού το βάρος 1000 σπόρων κυμαίνεται από 270 g έως 280 g, το λευκό χρώμα τους και ο λεπτός φλοιός τους. (C 273/16-09-2011).

1.6.4 Ποικιλίες στον «Ελληνικό Εθνικό Κατάλογο Ποικιλιών»

Το Ινστιτούτο Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας (ΙΚΦ & Β) στην προσπάθειά του να συμβάλει στην άνοδο της ανταγωνιστικότητας της ελληνικής γεωργίας αλλά και στη διατήρηση της υψηλής διατροφικής ποιότητας, δημιούργησε στη διάρκεια πολλών δεκαετιών ένα φυτικό κεφάλαιο στην κατηγορία των οσπρίων, παράγοντας βελτιωμένες ποικιλίες.

Η αξιοποίηση από τους παραγωγούς των βελτιωμένων ποικιλιών οσπρίων αποτελεί την πιο οικονομική και ασφαλή μέθοδο για περαιτέρω αύξηση των αποδόσεων και εξασφάλιση υψηλής ποιότητας των προϊόντων. Τα κύρια χαρακτηριστικά των ποικιλιών αυτών είναι:


- ποικιλιακή (γενετική) καθαρότητα. Δηλαδή, να αντιπροσωπεύει τα μορφολογικά, αγρονομικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της αναγραφόμενης ποικιλίας και να μην είναι “επιμολυσμένος” με σπόρους άλλων ποικιλιών, σπόρους ζιζανίων ή άλλων ειδών.
- υψηλή βλαστική ικανότητα και ευρωστία φυτρώματος.
- απαλλαγή από ασθένειες που μεταδίδονται με το σπόρο.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι επτά ποικιλίες του κοινού φασολιού και δύο του πολυλθούς φασολιού (γίγαντες) που είναι γραμμένες στον “Ελληνικό Εθνικό Κατάλογο Ποικιλιών”. Οι ποικιλίες αυτές ξεχώρισαν μετά από μακροχρόνιο διατοπικό πειραματισμό από το Ινστιτούτο Κτηνοτροφικών Φυτών και Βοσκών ως οι καλύτερες για τις ελληνικές συνθήκες (Βλαχοστέργιος, 2011; Βλαχοστέργιος, 2012).

Ποικιλίες κοινού φασολιού

Οι επτά ποικιλίες του κοινού φασολιού δεν είναι γενετικά τροποποιημένες και εμφανίζουν πολύ καλή αντοχή στις ιώσεις, εξαιρετικά γευστικά χαρακτηριστικά και πολύ καλή βραστικότητα. Τα επιμέρους χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 1.6.2: Ποικιλίες κοινού φασολιού στον Ελληνικό Εθνικό Κατάλογο

	<p>Πυργετός</p> <p>Μετρίσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 380-400 gr, νανοφυής και προέρχεται από διασταύρωση της τοπικής ποικιλίας “Καρούμπα” Λαμίας με την αμερικάνικη Harvester. Η απόδοσή της είναι 240-300 κιλά/στρ.</p>
---	---



Ραψάνη

Μικρόσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 220-235 gr και ημι-αναρριχόμενη. Προέρχεται από διασταύρωση πληθυσμού “Καρατζόβας” με πληθυσμό από την περιοχή του Νέστου. Η απόδοσή της είναι 240-300 κιλά/στρ.



Αριδαία

Μικρόσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 240-260 gr και ημι-αναρριχόμενη. Προέρχεται από επιλογή εντός τοπικού πληθυσμού από την Αριδαία του Ν. Πέλλας. Η απόδοσή της είναι 220-300 κιλά/στρ.



Λήδα

Μικρόσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 260-280 gr και νανοφυής. Προέρχεται από επιλογή εντός του τοπικού πληθυσμού “Κοντούλα” της περιοχής Καρδαμά Ηλείας. Η απόδοσή της είναι 220-300 κιλά/στρ.



Μυρσίνη

Μικρόσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 280-300 gr και νανοφυής. Προέρχεται από επιλογή εντός του τοπικού πληθυσμού Αμπελακίου Βάλτου. Η απόδοσή της είναι 220-300 κιλά/στρ.



Σεμέλη

Μετριόσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 380-410 gr και νανοφυής. Προέρχεται από επιλογή εντός του τοπικού πληθυσμού της περιοχής Ορεστιάδας. Η απόδοσή της είναι 240-300 κιλά/στρ.





Ηρώ

Μετριόσπερμη ποικιλία με βάρος 1000 σπόρων 340-380 gr και Νανοφυής. Προέρχεται από επιλογή του ντόπιου πληθυσμού “Φασόλια Σειράς” Άρτας. Η απόδοσή της είναι 250-300 κιλά/στρ.

Ποικιλίες πολυανθούς φασολιού (γίγαντα)

Οι δύο ποικιλίες πουανθούς φασολιού «Ορέσιδα» και «Κέλετρο», είναι δημιουργία του ΙΚΦ & Β και της εταιρίας “Αγροτική Καστοριάς ΑΕ” στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου “Επιαναφορά της γενετικής καθαρότητας και βελτίωση των ντόπιων πληθυσμών φασολιών γιγάντων και ελεφάντων περιοχής Καστοριάς”, δεν είναι γενετικά τροποποιημένες, με εξαιρετικά γευστικά χαρακτηριστικά και πολύ καλή βραστικότητα. Η μέση απόδοσή τους είναι 400-450 κιλά/στρ. Στον πίνακα 1.6.3 δίνονται οι εικόνες και κάποια επιμέρους χαρακτηριστικά των ποικιλιών αυτών (Βλαχοστέργιος, 2011; Βλαχοστέργιος, 2012).

Πίνακας 1.6.3: Ποικιλίες του πολυανθούς φασολιού (γίγαντες) που έχουν εγγραφεί στον “Ελληνικό Εθνικό Κατάλογο Ποικιλιών”

	
Ορέσιδα	Κέλετρο
Ανήκει στην κατηγορία γίγαντες, με βάρος 1000 σπόρων 1.450-1.850 gr. Οι λοβοί είναι πράσινοι με μέσο μήκος 13,2 cm	Ανήκει στην κατηγορία ελέφαντες, με βάρος 1000 σπόρων 2.000-2.500 gr. Οι λοβοί έχουν μέσο μήκος 14,9 cm

2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ των *Phaseolus vulgaris* L. και *Phaseolus coccineus* L.

2.1 Χημική σύσταση

Τα όσπρια αποτελούν παγκοσμίως ένα από τα σημαντικότερα τρόφιμα, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες, τόσο από πλευράς ενέργειας όσο και για τα θρεπτικά συστατικά τους. Η πλειονότητα των θρεπτικών ουσιών των ξηρών φασολιών βρίσκονται πρωτίστως στις κοτυληδόνες και αντιπροσωπεύουν μέχρι το 90% της συνολικής θρεπτικής αξίας. Συνήθως, τα ξηρά φασόλια αποδίδουν 1255- 1464 kJ ανά 100 g ξηρούς σπόρους. Η πλειοψηφία των συστατικών είναι πρωτεΐνες και υδατάνθρακες και αντίστοιχα αντιπροσωπεύουν 18- 26% και 50- 77% του συνολικού βάρους του σπόρου. Ο υπόλοιπο αποτελείται από λίπος, μέταλλα, ίνες, και βιταμίνες. Τα ξηρά φασόλια γενικά περιέχουν μικρές ποσότητες λίπους (1-3% του βάρους) με κυριότερο αντιπρόσωπο το λινελαϊκό οξύ (43,1% στο σύνολο των λιπαρών οξέων) (Grela , Gunter,1995; S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004) (πίνακας 2.1.1).

Πίνακας 2.1.1: Χημική σύσταση των ωμών ξερών φασολιών

Συστατικό	% κατά βάρος ξηρής ουσίας
Νερό	9-20
Πρωτεΐνες	18-26
Υδατάνθρακες	50-77
Λιπαρές ουσίες	0,25-3,48
Διαιτητικές ίνες	3,6-6,7
Τέφρα	1,86-4,39

Σε μελέτη που έγινε σε ελληνικές τοπικές ποικιλίες από το Πανεπιστήμιο της Θεσσαλίας έδειξε ότι περιείχαν ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις σε πρωτεΐνες, που κυμαίνονταν από 23,92 έως και 28,58% (A. G. Mavromatis et al, 2010)

Η χημική σύσταση των ξηρών φασολιών επηρεάζεται από την ίδια την ποικιλία, τη γεωγραφική περιοχή, στην οποία καλλιεργείται, αλλά και από την αλληλεπίδραση ποικιλίας και τοποθεσίας (Z. Barampama & R. E. Simard, 1993). Επίσης ήπιες θερμοκρασίες και μεγάλες βροχοπτώσεις αποδίδουν σπόρους με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε άμυλο, αμυλόζη και σακχαρόζη και χαμηλότερες σε πρωτεΐνες και μαλικό οξύ (Florez et al, 2009).

Το φασόλι γίγαντας έχει λίγο χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τέφρα σε σχέση με το κοινό φασόλι (Grela and Gunter, 1995). Γενικά θεωρείται ότι το μέγεθος του σπόρου έχει αντίστροφη σχέση με την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (Prolla et al, 2010).

Τα ξηρά φασόλια εκτός από σημαντικές ποσότητες θρεπτικών ουσιών, περιέχουν και διάφορα συστατικά με ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά και τα οποία ονομάζονται αντιθρεπτικοί παράγοντες. Σε αυτά συγκαταλλέγονται οι αναστολείς των πρωτεασών, το φυτικό οξύ, οι τανίνες, οι κυανογόνοι γλυκοζίτες, οι σαπωνίνες και τα αλλεργιογόνα. Επειδή αυτά τα συστατικά είναι συνήθως παρόντα σε μικρές ποσότητες (λιγότερο από 5% του συνολικού βάρους του σπόρου), δεν αποτελούν σοβαρό κίνδυνο για την υγεία υπό κανονικές συνθήκες (δηλαδή όταν τα φασόλια είναι ένα μέρος της συνολικής διατροφής και κατάλληλης επεξεργασίας πριν την κατανάλωση) (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

2.2 Πρωτεϊνική σύσταση

Οι πρωτεΐνες των φασολιών έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λυσίνη και λευκίνη, αλλά εμφανίζουν χαμηλή συγκέντρωση σε θειούχα αμινοξέα, όπως η μεθειονίνη και τρυπτοφάνη (S. K. Sathe, 2004). Η σύσταση των πρωτεϊνών σε αμινοξέα δίνεται στον παρακάτω πίνακα 2.2.1:

Πίνακας 2.2.1: Σύσταση αμινοξέων στα ξηρά φασόλια (*P. vulgaris*).

Αμινοξέα	g/100g προϊόντος
Γλουταμικό οξύ	3,561
Ασπαραγινικό οξύ	2,825
Λευκίνη	1,865
Λυσίνη	1,603
Αργινίνη	1,446
Σερίνη	1,271
Φαινυλαλανίνη	1,263
Βαλίνη	1,222
Ισολευκίνη	1,031
Προλίνη	0,990
Θρεονίνη	0,983
Αλανίνη	0,979
Γλυκίνη	0,912
Τυροσίνη	0,658
Ιστιδίνη	0,650
Μεθειονίνη	0,351
Θρυπτοφάνη	0,277
Κυστίνη	0,254

Πηγή: USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 24

Οι πρωτεΐνες των ξηρών φασολιών μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: τις αποθηκευτικές και τις μεταβολικές. Οι αποθηκευτικές δεν έχουν καταλυτικές ιδιότητες, ούτε παίζουν δομικό ρόλο στον ιστό των κοτυληδόνων. Αποθηκεύονται στα παρεγγυματικά κύτταρα των κοτυληδόνων σε ειδικά οργανίδια τα οποία περιβάλλονται από μεμβράνη και παραμένουν αμετάβλητες κατά την ωρίμανση των σπόρων. Προορισμός τους είναι η παροχή, μεταβολικής ενέργειας και αμινοξέων στο αναπτυσσόμενο φυτάριο κατά το φύτερωμα. Είναι αδιάλυτες στο νερό αλλά διαλυτές σε αραιά αλατούχα διαλύματα. Οι δε μεταβολικές είναι υδατοδιαλυτές και έχουν καταλυτικές ιδιότητες (Παπακώστα –Τασσοπούλου, 2005).

Μία αρχική ταξινόμηση που προτάθηκε από τον Osborne βασίστηκε στη διαλυτότητα των πρωτεϊνών σε μια σειρά διαλυτών και οδήγησε στο διαχωρισμό δύο πρωτεϊνικών κλασμάτων: τις αλβουμίνες και τις γλοβουλίνες αντίστοιχα. Οι γλοβουλίνες είναι αποκλειστικά αποθηκευτικές πρωτεΐνες ενώ το κλάσμα των αλβουμινών περιέχει τόσο αποθηκευτικές όσο και μεταβολικές πρωτεΐνες. Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες συνήθως υπολογίζεται με πολλαπλασιασμό του περιεχομένου αζώτου Kjeldahl με τον συντελεστή 6,25. Επειδή το 10-15% του ολικού αζώτου, περιέχονται σε μη-πρωτεϊνικές ενώσεις, συνήθως η μέτρηση αυτή υπερεκτιμά την ποσότητα των πρωτεϊνών κατά 1- 2% (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

2.2.1 Γλοβουλίνες

Οι γλοβουλίνες ταξινομούνται ανάλογα με το συντελεστή καθίζησής τους σε 7S και 11S γλοβουλίνες. Ανάλογα με την ποικιλία των φασολιών, η σχετική αναλογία των δύο τύπων πρωτεϊνών μπορεί να διαφέρει σημαντικά (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

Οι 7S γλοβουλίνες ή αλλιώς βισιλίνες είναι οι κύριες αποθηκευτικές πρωτεΐνες και αντιπροσωπεύουν το 45- 70% των ολικών πρωτεϊνών. Παρ' όλο που περιλαμβάνουν χαμηλές ποσότητες μεθειονίνης, κυστεΐνης και τρυπτοφάνης, ωστόσο εμφανίζουν υψηλές τιμές στα άλλα απαραίτητα αμινοξέα. Όλες οι 7S γλοβουλίνες είναι γλυκοπρωτεΐνες και τα δομικά συστατικά τους είναι D-μαννόζη και D –γλυκοζαμίνη. Αποτελούνται από τρεις υπομονάδες, οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους λόγω δεσμών υδρογόνου και των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων. Οι τρεις βασικότερες 7S πρωτεΐνες που έχουν προσδιοριστεί, απομονωθεί και χαρακτηριστεί είναι: (1) η φασεολίνη, (2) η λεκτίνη και (3) η Arcelin, η οποία έχει βρεθεί σε άγρια φασόλια από το Μεξικό (M. Carbonaro, 2006; M. Carbonaro et al. 2008; S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004)

Οι 11S γλοβουλίνες ή αλλιώς λεγγομίνες είναι βασικά μη γλυκοζυλιωμένες πρωτεΐνες με εκτιμώμενο μοριακό βάρος (MB) 300.000- 400.000. Αποτελούνται συνήθως από έξι υπομονάδες (MB 60.000) και κάθε μία υπομονάδα περιλαμβάνει ένα όξινο (MB 40.000) και ένα βασικό (MB 20.000) πολυπεπτιδίο συνδεδεμένες με δισουλφιδικούς δεσμούς. Συνήθως, εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες στα φασόλια και παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην πρωτεόλυση που οφείλεται στην ευλυγισία του μορίου τους (Xin Rui et al, 2011; Μακρή, 2006).

2.2.2 Αλβουμίνες

Οι αλβουμίνες αποτελούν την άλλη σημαντική ομάδα πρωτεϊνών στα φασόλια και συγκριτικά με τις γλοβουλίνες εμφανίζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θειούχα αμινοξέα και κυρίως σε κυστεΐνη. Η περιεκτικότητά τους κυμαίνεται συνήθως από 10-30 % των συνολικών πρωτεϊνών και εξαρτάται από την ποικιλία του φυτού. (J Boye et al, 2010).

Η απορρόφηση των πρωτεϊνών των φασολιών ποικίλλει σημαντικά (50-80%) και τυπικά είναι μικρότερη από αυτή του δημητριακών (70-90%) και των ζωικών (80-95%) πρωτεϊνών. Οι αντίστοιχες απορροφήσεις για τα δύο κύριες ομάδες πρωτεϊνών τη γλοβουλίνη και την αλβουμίνη ανέρχονται στο 89,5 % και σε 79,1 %. (Marquez and Lajolo,1990;J. S. Hughes et al 1996).

2.2.3 Φασεολίνη

Η φασεολίνη είναι η κύρια γλοβουλίνη στα εξημερωμένα φασόλια. Είναι μία τριμερή, 7S βισιλίνη και είναι γνωστό ότι εμφανίζει πολυμορφισμό. Η μοριακή πολυμορφία της έχει χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της εξέλιξης της εξημέρωσης των κοινών φασολιών που προήλθαν από την Κεντρική Αμερική και στην περιοχή των Άνδεων. Έχουν ταυτοποιηθεί τρεις διακριτοί τύποι της φασεολίνης: Tendergreen (T), Sanilac (S), και Contender (C). Ο τύπος S εντοπίζεται κυρίως στις ποικιλίες της Κεντρικής Αμερικής, ενώ ο τύπος T υπερισχύει στις ποικιλίες που προέρχονται από τις Άνδεις (C. A. Montoya et al, 2010)

Είναι διαλυτή σε 0.5M NaCl σε όλες τις τιμές pH και αποτελείται από μια ομάδα πολυπεπτιδίων με MB 43.000-54.000. Περιέχει 3-5% υδατάνθρακες και όσο αφορά την σύνθεση των αμινοξέων της κυριαρχείται από όξινα αμινοξέα (30- 40% επί του συνόλου). Η φασεολίνη είναι αρκετά ανθεκτική στις πρωτεάσες του πεπτικού όπως η πεψίνη, θρυψίνη, και χυμοθρυψίνη και αποικοδομείται σε πολυπεπτιδία με MB 4.000-28.000. Ωστόσο, η αποδιατεταγμένη της μορφή αφομοιώνεται εύκολα από αυτές τις πρωτεάσες. (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004)

2.3 Υδατάνθρακες

Οι υδατάνθρακες στα φασόλια αποτελούν το 50- 70% του βάρους του σπόρου και περιλαμβάνουν μονο-, δι-, ολιγο- και πολυσακχαρίτες.

Το άμυλο είναι ο κυρίαρχος υδατάνθρακας στα φασόλια και αντιπροσωπεύει το 70-80% των συνολικών υδατανθράκων. Αποτελείται από μίγμα δύο πολυσακχαρίτων: την αμυλόζη, που είναι ένα μόριο με γραμμική αλυσίδα, και η αμυλοπηκτίνη, που εμφανίζει πολλές διακλαδώσεις. Έχει παρατηρηθεί ότι η εσωτερική δομή του αμύλου (μορφολογία των κόκκων αμύλου, ο βαθμός πολυμερισμού και το μήκος της αλυσίδας) αλλά και η συγκέντρωση της αμυλόζης επηρεάζονται από την ποικιλία των φασολιών και την γεωγραφική τοποθεσία με συνέπεια στις φυσικοχημικές ιδιότητες και την αφομοίωσή τους (M. Ovando-Martinez, 2011).

Η συγκέντρωση της αμυλοπηκτίνης διαφοροποιείται ανάλογα με την περιοχή που καλλιεργείται αλλά δεν φαίνεται να εξαρτάται από την ποικιλία των φασολιών (Florez et al, 2009)

Μεταξύ των απλών σακχάρων, κυρίαρχη θέση έχουν οι ολιγοσακχαρίτες: ραφινόζη, σταχυόζη, βερμπασκόζη, και αζουγκόζη που αποτελούν έως το 10% του βάρους των σπόρων και θεωρούνται, τουλάχιστον εν μέρει, υπεύθυνα για την πρόκληση μετεωρισμών.

Οι ακατέργαστες ίνες αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνες (δεν είναι υδατάνθρακας), και άλλους μη-αμυλούχους πολυσακχαρίτες, όπως αραβινογαλακτάνες, αραβινοξυλάνες, γλυκομαννάνες, γαλακτομαννάνες, και πηκτίνες.

Πίνακας 2.3.1: Σύσταση υδατανθράκων στα φασόλια (*P. vulgaris*).

Συστατικό		% κατά βάρος ξηρής ουσίας
Διαλυτοί υδατάνθρακες	Σακχαρόζη	1,6-3,9
	Σταχυόζη	0,2-3,9
	Ραφινόζη	0,2-2,5
	Βερμπασκόζη	0,1-1,8
	Ολικοί γαλακτοζίτες	0,4-8,0
	Ολικά διαλυτά σάκχαρα	2,0-9,6
Άμυλο	Συνολικό άμυλο	51-51,9
	Αμυλόζη	22,1-36,6
Σύνθετοι (μη-αμυλούχοι) υδατάνθρακες	Κυτταρίνη	3,2-13,1
	Ημικυτταρίνη	0,5-5,6

Πηγή: R. N. Chibbar et al, 2004

Πειράματα περίθλασης με X-ray, έδειξαν ότι το άμυλο των ξηρών φασολιών είναι ως επί το πλείστον τύπου C (μίγμα A και B). Αυτά τα άμυλα εμφανίζουν περιορισμένη διόγκωση, υψηλό ιξώδες, καλή θερμική σταθερότητα και θερμοκρασία ζελατινοποίησης στους 60-89° C. Μετά την ζελατινοποίηση παράγουν αδιαφανές τζελ. Το άμυλο των ξερών φασολιών (ιδιαίτερα των μαγειρεμένων) παρουσιάζουν πεπτικότητα συγκρίσιμη με πολλά δημητριακά στον άνθρωπο. Επειδή η πέψη του αμύλου γίνεται αργά, είναι υπογλυκαιμική και συνεπώς χρήσιμη στη διατροφή των διαβητικών (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004; R. N. Chibbar et al, 2004).

2.4 Βιταμίνες και μέταλλα

Τα φασόλια αποτελούν μία καλή πηγή των βιταμινών και ειδικά της ομάδας Β-, όπως η θειαμίνη, η ριβοφλαβίνη, η νιασίνη, το φολικό οξύ και η πυριδοξίνη. Περιέχουν σημαντικές ποσότητες από την βιταμίνη Ε αλλά δεν είναι καλή πηγή των βιταμινών Α και C (πίνακας 2.4.1).

Αποτελούν επίσης, εξαιρετική πηγή πολλών μετάλλων συμπεριλαμβανομένων των Ca, Fe, Ζη, Ρ, Κ και Mg. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο και η υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο τα καθιστά πολύτιμα στην ανθρώπινη διατροφή και ειδικά για τα άτομα με υπέρταση (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004; R. Campos-Vega et al., 2010).

Πίνακας 2.4.1: Περιεκτικότητα των ξηρών φασολιών σε βιταμίνες

Βιταμίνη	mg 100 /ανά g ξηρού βάρους
Θειαμίνη- B1	0,81-1.32
Ριβοφλαβίνη- B2	0,112-0,411
Νιασίνη – B3	0,85-3,21
Φολικό οξύ -B9	0,148-0,676
Πυριδοξίνη -B6	0,299-0,659

Πίνακας 2.4.2: Σύσταση ξηρών φασολιών σε μεταλλικά στοιχεία

Στοιχείο	mg ανά kg ξηρού βάρους
Na	15,9
K	17595
Mg	1804
Ca	1456
Fe	46,3
Zn	22,6
P	5901
Cu	3,6
Mn	14,2

2.5 Λιπίδια

Τα φασόλια περιέχουν 1- 3% λιπίδια (κατά βάρος) ανάλογα με το είδος. Τα ουδέτερα λιπίδια (30-50% επί του συνόλου) και τα φωσφολιπίδια (25- 35% επί του συνόλου) είναι τα κύρια συστατικά. Έπονται τα γλυκολιπίδια τα οποία αποτελούν μέχρι το 10% του συνόλου των λιπιδίων. Ανεξάρτητα από την ποικιλία, τα λιπίδια των φασολιών περιέχουν κυρίως λινολαϊκό, λινολενικό, παλμιτικό και ελαϊκό οξύ. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και τα κορεσμένα λιπαρά οξέα συνήθως αντιπροσωπεύουν το 55- 87% και 12-28% του συνόλου των λιπιδίων. (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004; Campos-Vega et al., 2010)

Πίνακας 2.5.1: Σύσταση λιπιδίων στα λευκά φασόλια (*P. vulgaris*).

Λιπίδια	g/100g προϊόντος
Σύνολο κορεσμένων λιπαρών οξέων	0,219
14:0 (μυριστικό)	0,001
16:0 (παλμιτικό)	0,205
18:0 (στεατικό)	0,013
Σύνολο μονοακόρεστων λιπαρών οξέων	0,074
18:1 (ελαϊκό)	0,074
Σύνολο πολυακόρεστων λιπαρών οξέων	0,364
18:2 (λινελαϊκό)	0,198
18:3 (λινολενικό)	0,166
Χοληστερόλη (σε mg)	0

2.6 Φυτοστερόλες

Οι πιο κοινές φυτοστερόλες στα όσπρια είναι η β-σιτοστερόλη, η καμπεστερόλη, και η στιγμαστερόλη. Εμφανίζονται επίσης με τη μορφή των γλυκοζιδίων της στερόλης και εστεροποιημένα γλυκοζίδια στερόλης, με β-σιτοστερόλη. Οι φυτοστερόλες θεωρούνται υπεύθυνες για τη μείωση της χοληστερόλης στο αίμα. (R. Campos-Vega, 2010).

2.7 Αντιθρεπτικοί Παράγοντες

Στα όσπρια γενικότερα περιέχονται μία σειρά από βιοδραστικές ουσίες, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στον μεταβολισμό των οργανισμών και οι οποίες επηρεάζουν την απορρόφηση άλλων ουσιών (όπως των πρωτεϊνών) ή εκδηλώνουν τοξικότητα. Οι ουσίες που εμφανίζουν τέτοιες ιδιότητες ονομάζονται αντιθρεπτικοί παράγοντες και μπορούν να διαφοροποιούνται – ποιοτικά και ποσοτικά- ανάλογα με την ποικιλία, τις κλιματικές συνθήκες, την τοποθεσία. (A.F.B. Van der Poel, 1990)

Στους αντιθρεπτικούς παράγοντες συγκαταλέγονται οι αναστολείς των πρωτεϊνών και της αμυλάσης, οι λεκτίνες, οι τανίνες και πολυφαινόλες, κάποιοι ολιγοσακχαρίτες και τα άλατα του φυτικού οξέος (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

2.7.1 Αναστολείς πρωτεϊνών

Στα ξηρά φασόλια, υπάρχουν πρωτεΐνες που χαρακτηρίζονται ως αντιθρεπτικοί παράγοντες και αυτοί είναι οι αναστολείς της θρυψίνης, της χυμοθρυψίνης, της αμυλάσης, λιποξυγενάσης, και διάφορες άλλες μικρότερης σημασίας πρωτεΐνες. Οι περισσότερες από αυτές τις πρωτεΐνες ανήκουν στις αλβουμίνες. Οι αναστολείς της θρυψίνης και της χυμοθρυψίνης στα φασόλια συνήθως αντιπροσωπεύουν έως το 10% του συνόλου των πρωτεϊνών και είναι εν γένει πλούσια σε θειούχα αμινοξέα. Τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται από 2.000 – 23.000. Οι αναστολείς της αμυλάσης σε ξηρά φασόλια έχουν χαρακτηριστεί σε μερικές μόνον ποικιλίες και ως εκ τούτου δεν έχουν μελετηθεί ακόμη ευρέως. Με το μαγείρεμα μπορεί να αδρανοποιηθούν τόσο οι αναστολείς της πρωτεάσης όσο και της αμυλάσης. (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

2.7.2 Λεκτίνες

Οι λεκτίνες είναι πρωτεΐνες που απαντώνται και στα δύο πρωτεϊνικά κλάσματα: των αλβουμινών και των γλοβουλινών. Η ακριβής λειτουργία των λεκτινών στα φασόλια δεν έχει προσδιοριστεί ακόμα. Μέχρι τώρα είναι γνωστό ότι έχουν την ιδιότητα να

προσκολλούνται στα ερυθροκύτταρα -λόγω της ικανότητά τους να δεσμεύονται με γλυκοπρωτεΐνες της κυτταρικής επιφάνειας - και στα γλυκολιπίδια και ότι προσφέρουν προστασία στο φυτό. Επίσης, πολλές λεκτίνες έχουν και μιτογόνο δράση.

Αντιπροσωπεύουν το 6- 12% της συνολικής πρωτεΐνης και οι περισσότερες λεκτίνες του είδους Phaseolus περιλαμβάνουν υπομονάδες με MB 29.000- 36.500. Η πλειοψηφία των λεκτινών έχουν τετραμερή φύση (MB 100.0000- 150.000). Περιλαμβάνουν υδατάνθρακες σε ποσοστό 4- 6% και χαμηλή περιεκτικότητα σε θειούχα αμινοξέα. Είναι πολύ ανθεκτικές στη δράση των κοινών πρωτεασών του πεπτικού συστήματος και υδρολύονται αργά in vitro.

Δεδομένου ότι οι λεκτίνες είναι τοξικές, είναι ανεπιθύμητες στη διατροφή, αλλά μετά το μαγείρεμα καταστρέφονται πλήρως ή μερικώς (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

2.7.3 Αλλεργιογόνες πρωτεΐνες

Στα ψυχανθή, έχουν εντοπιστεί αλλεργιογόνες πρωτεΐνες. Τέτοιες είναι οι πρωτεΐνες αποθήκευσης, όπως αλβουμίνες 2S, 7S ή βισιλίνες και 11S ή λεγγουμίνες. Μετά από θερμική επεξεργασία των τροφίμων οι πρωτεΐνες των τροφίμων δεν υδρολύονται σημαντικά και έτσι η επεξεργασία τροφίμων δεν είναι συχνά σε θέση να αδρανοποιήσει εντελώς τα αλλεργιογόνα (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

2.7.4 Φυτικό οξύ και τα άλατά του

Το φυτικό οξύ (μυο-ινοσιτόλη ή εξαφωσφορική InsP6), είναι η κύρια πηγή του φωσφόρου στα ξηρά φασόλια. Τα άλατα φυτικού του οξέος ρυθμίζουν διάφορες κυτταρικές λειτουργίες, όπως η επιδιόρθωση του DNA, η αναδιαμόρφωση της χρωματίνης, η ενδοκυττάρωση, πυρηνικό αγγελιοφόρο RNA κ.α. (R. Campos-Vega, 2010).

Τα άλατα του φυτικού οξέος μπορούν να σχηματίζουν σύμπλοκα με μέταλλα, πρωτεΐνες και το άμυλο μειώνοντας τη διατροφική αξία του οσπρίου. Είναι σταθερά στη θερμότητα και δεν καταστρέφονται εύκολα κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος. Μειώνονται μετά από βράσιμο κατά 50% έως 80%. Η ποσότητα του φυτικού οξέος στα φασόλια κυμαίνονται από 0,6% έως 2,1% (κατά βάρος) του συνολικού βάρους των σπόρων. (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

Πέραν των αντιθρεπτικών τους ιδιοτήτων, θεωρούνται ότι έχουν και θετικές επιδράσεις, όπως η αντικαρκινική δράση τους και η προστασία που παρέχουν στα καρδιακά νοσήματα ή στο διαβήτη (R. Campos-Vega, 2010).

2.7.5 Οι ταννίνες

Οι σημαντικότερες πολυφαινολικές ενώσεις των οσπρίων είναι κυρίως οι ταννίνες, τα φαινολικά οξέα και τα φλαβονοειδή. Τα όσπρια με την υψηλότερη περιεκτικότητα πολυφαινολικών είναι όσα έχουν έντονες χρωστικές (R. Campos-Vega 2010).

Οι ταννίνες (κυρίως οι συμπυκνωμένες ταννίνες) είναι θερμοσταθερές ενώσεις και ανιχνεύονται σε ποσοστό έως 2% του συνολικού βάρους. Απαντώνται στους έγχρωμους σπόρους, ενώ απουσιάζουν στους λευκούς. Λόγω του ιοντικού τους χαρακτήρα τους, μπορούν να αλληλεπιδρούν με πρωτεΐνες και να επηρεάζουν αρνητικά τη διατροφική βιοδιαθεσιμότητά τους. Επίσης αλληλεπιδρούν με ένζυμα, επηρεάζοντας τη δραστηριότητά τους. Οι ταννίνες πιστεύεται ότι προσφέρουν προστασία στο φυτό από έντομα και παράσιτα. Δεν καταστρέφονται εύκολα κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος. (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

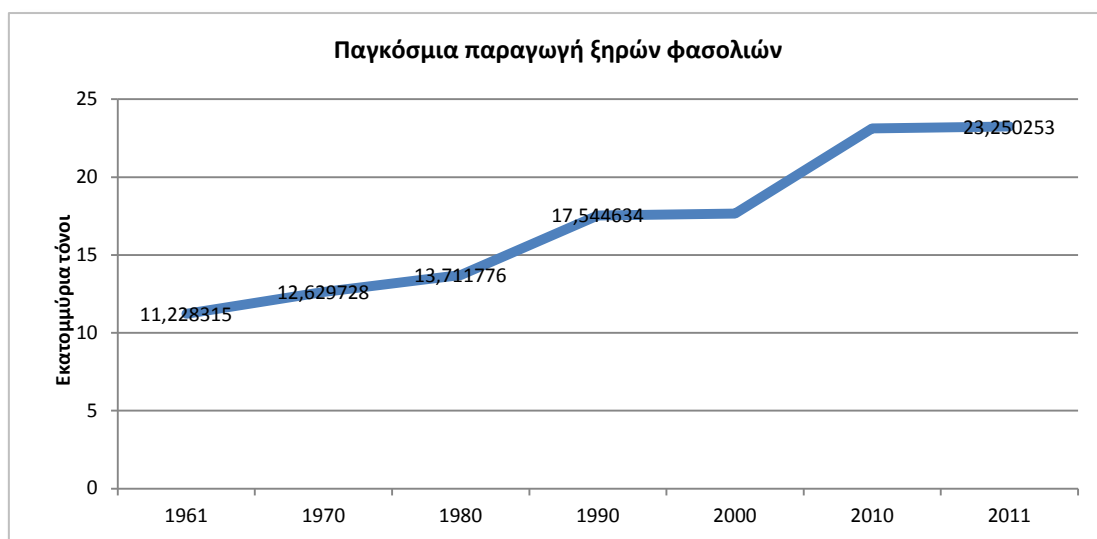
Αν και οι ταννίνες ταξινομούνται στις αντιθρεπτικές ουσίες, γενικά οι πολυφαινόλες χαρακτηρίζονται για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες (R. Campos-Vega 2010).

3. ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΑΙ ΕΓΧΩΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΕ ΞΗΡΑ ΦΑΣΟΛΙΑ

3.1 Παγκόσμια Παραγωγή

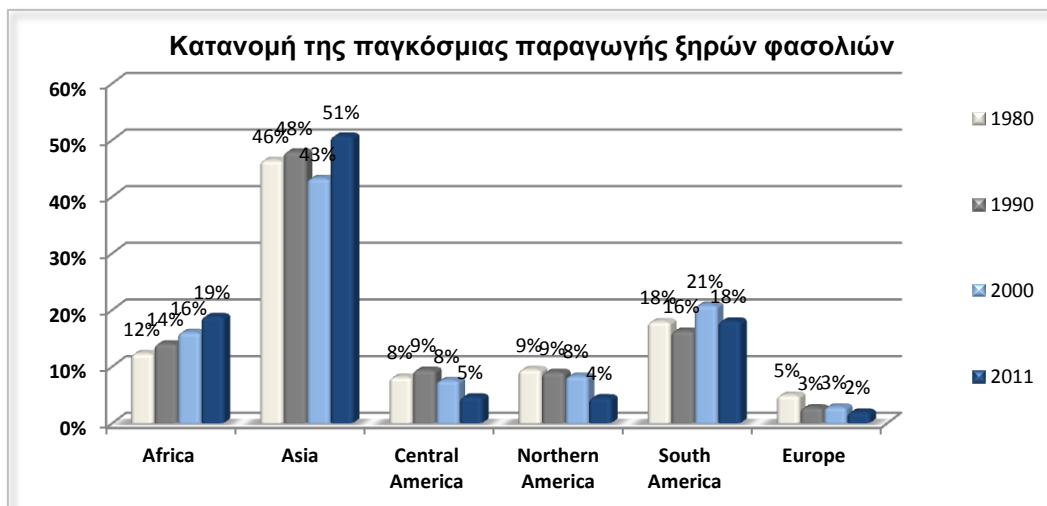
Τα όσπρια κατέχουν την πέμπτη θέση παγκοσμίως όσο αφορά στην ποσότητα μεταξύ των καλλιεργούμενων προϊόντων. Τα δε ξηρά φασόλια αποτελούν περίπου το 23% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής των καλλιεργούμενων ψυχανθών. Τα τελευταία δέκα χρόνια, η παγκόσμια κατά κεφαλήν παραγωγή σε ξηρά φασόλια κυμαίνεται 2,3-2,5 Kgr ετησίως (S. K. Sathe and M. Venkatachalam, 2004).

Από τα στοιχεία που διατηρεί η FAOSTAT, γνωρίζουμε ότι η παραγωγή των ξηρών φασολιών τείνει συνεχώς αυξανόμενη από το 1961 μέχρι σήμερα, όπως φαίνεται και από το γράφημα της εικόνας 3.1.1. Το 2011 η παγκόσμια παραγωγή ήταν κατά 107% μεγαλύτερη σε σχέση με το 1961 και κατά 33% σε σύγκριση με δέκα χρόνια πριν (1990), φτάνοντας συνολικά τους 23,25 εκατομμύρια τόνους.



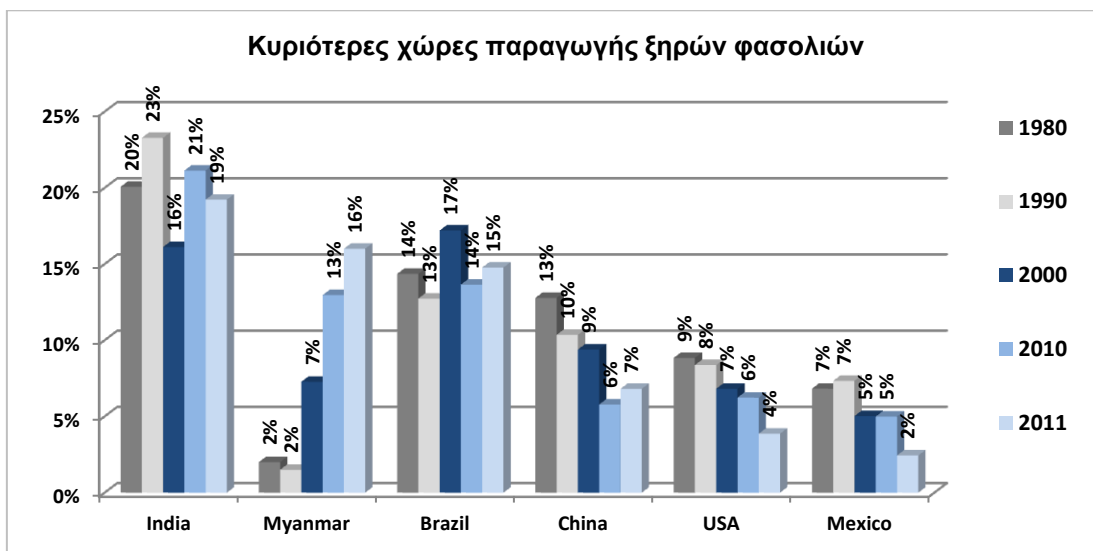
Εικόνα 3.1.1:Εξέλιξη της παγκόσμιας παραγωγής ξηρών φασολιών

Η Ασία παράγει τη μεγαλύτερη ποσότητα (43-51%) των ξηρών φασολιών ακολουθούμενη από τη Νότια Αμερική (16-21%), την Αφρική (12-19%) και τη Βόρεια και Κεντρική Αμερική (17-9%). Η Ευρώπη όπως φαίνεται και στο γράφημα έρχεται τελευταία ανάμεσα στις Ηπείρους – εξαιρώντας την Ωκεανία- με την παραγωγή της να αντιπροσωπεύει όλο και μικρότερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής τα τελευταία 30 χρόνια, καταλήγοντας το 2011 να αφορά στο 2% της παγκόσμιας παραγωγής.



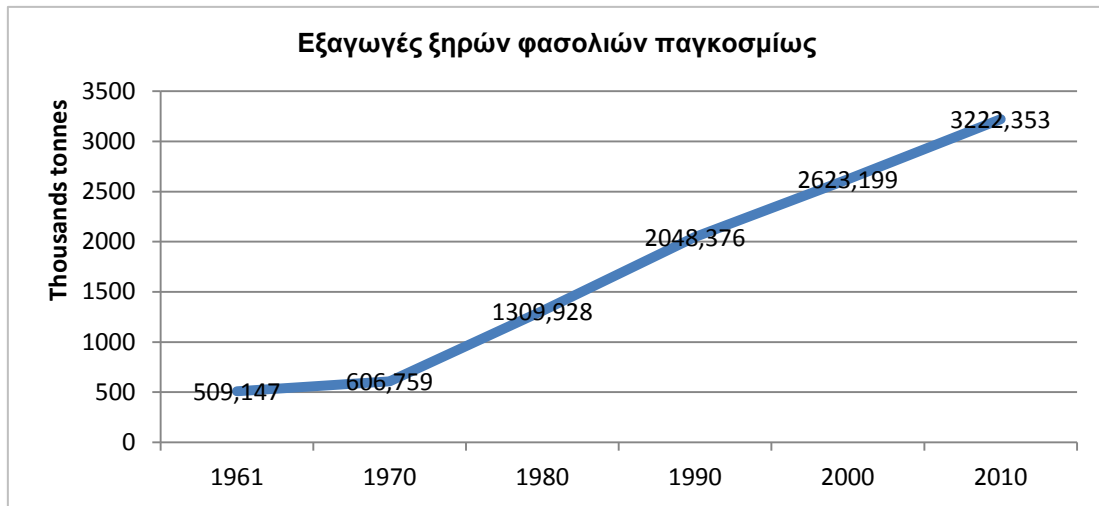
Εικόνα 3.1.2: Ποσοστιαία κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής ξηρών φασολιών

Τα τελευταία τριάντα χρόνια σταθεροί πρωταγωνιστές στην παγκόσμια παραγωγή αναδεικνύονται η Ινδία, η Βραζιλία, η Κίνα και οι ΗΠΑ. Ανερχόμενη παραγωγική δύναμη έχει αποδειχτεί το Μιανμάρ αυξάνοντας ραγδαία την εγχώρια παραγωγή του. Το 2011 είχε σημείωση αύξηση κατά 1355% σε σχέση με το 1980 και κατέκτησε τη δεύτερη θέση παράγοντας το 16% της παγκόσμιας παραγωγής. Αντίθετα το Μεξικό που κατείχε την έκτη θέση το 1980 έπεσε στην 8^η το 2011 (2%). Συνολικά η παραγωγή των έξι αυτών χωρών αντιστοιχεί στο 62-65% της παγκόσμιας.



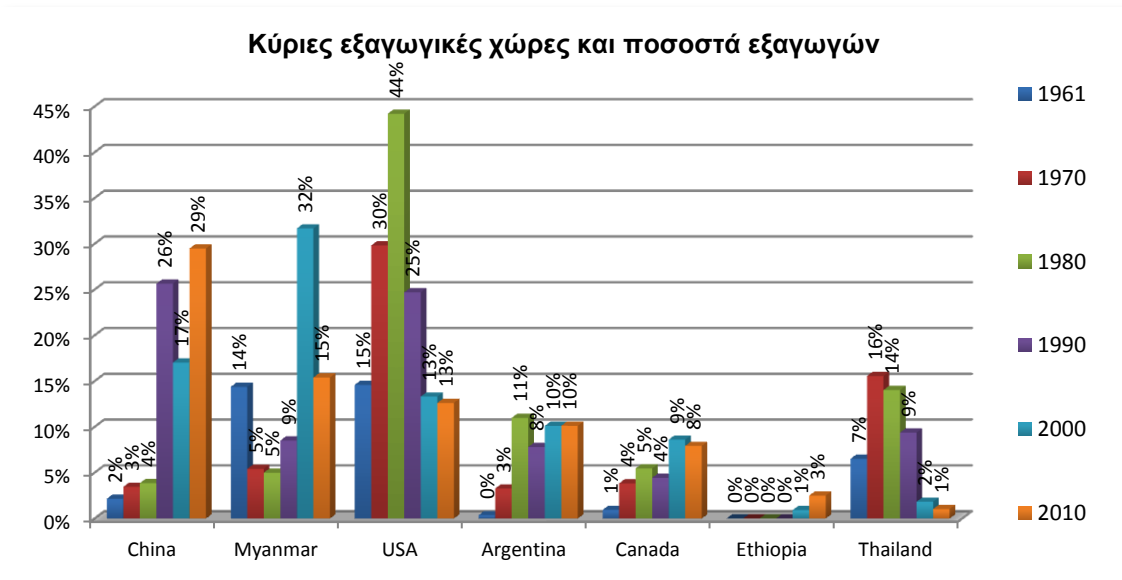
Εικόνα 3.1.3: Ποσοστιαία παραγωγή ξηρών φασολιών ανά χώρα παραγωγής

Οι εξαγωγές των προϊόντων αυτών ακολουθούν στο χρόνο μία ανάλογη σχέση με την παραγωγή με αποτέλεσμα το 2010 να έχουν αυξηθεί κατά 633% σε σχέση με το 1961 και κατά 246% σε σχέση με το 1980.



Εικόνα 3.1.4: Εξέλιξη των εξαγωγικών ποσοτήτων των ξηρών φασολιών παγκοσμίως

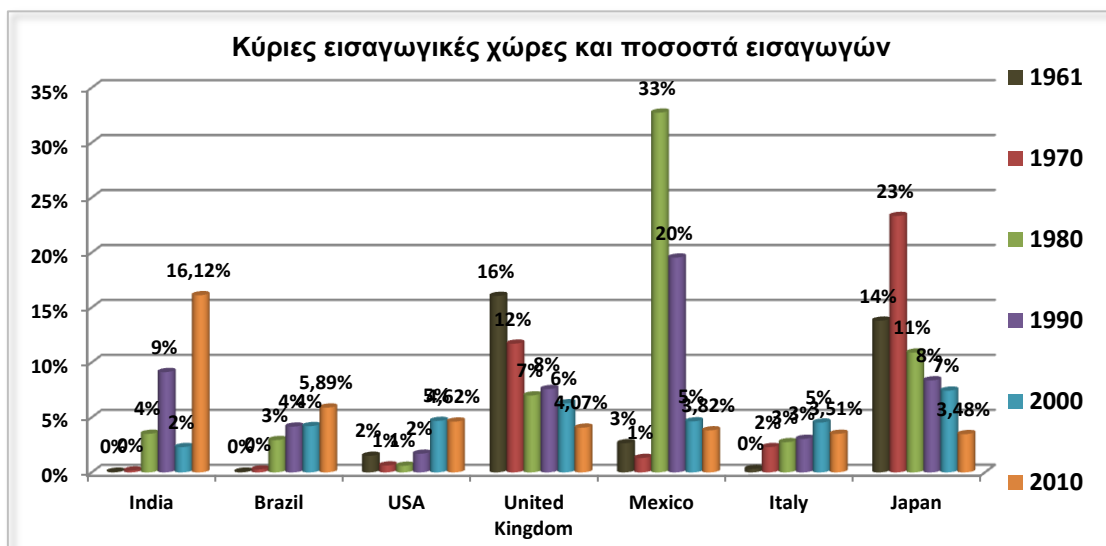
Οι κορυφαίες χώρες εξαγωγής σε ξηρά φασόλια στις μέρες μας είναι η Κίνα, το Μιανμάρ, οι ΗΠΑ, η Αργεντινή, και ο Καναδάς, αντιπροσωπεύοντας το 29%, το 15%, το 13% , το 10% και το 8% των εξαγωγών της υψηλίου αντίστοιχα, οι οποίες ανήλθαν σε πάνω από 2,74 δισεκατομμύρια δολάρια Αμερικής (γράφημα της εικόνας 3.1.5). Η Ταϊλάνδη που αποτελούσε τη δεύτερη μεγαλύτερη εξαγωγική χώρα τις δεκαετίες 1970 και 1980 διαχειρίζεται πλέον μόλις το 1% της παγκόσμιας εξαγωγής καταλαμβάνοντας την 15^η θέση στην διεθνή αγορά.



Εικόνα 3.1.5: Ποσοστά εξαγωγών ανά χώρα εξαγωγής

Το 2010 η Ινδία, η Βραζιλία, οι ΗΠΑ, το Ηνωμένο Βασίλειο, το Μεξικό , η Ιταλία και η Ιαπωνία, η Βενεζουέλα, η Κίνα, η Νότια Αφρική και η Ινδονησία, αντιπροσωπεύουν

αντίστοιχα το 16,12%, 5,89%, 4,62%, 4,07%, 3,82%, 3,51%, 3,48%, 3,36%, 3,20%, 2,85% και 1,95% της παγκόσμιας εισαγωγής το οποίο εκφράζεται στο 52,86% ή \$ 1,635 δισεκατομμύρια δολάρια Αμερικής και στο 56,23% της συνολικής εμπορικής αξίας.



Εικόνα 3.1.6: Ποσοστά εισαγωγών ανά χώρα εισαγωγής

3.2 Εγχώρια Παραγωγή

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση τα όσπρια καλλιεργούνται σε ασήμαντες, για την σπουδαιότητά τους και τα πλεονεκτήματά τους, εκτάσεις που χρόνο με το χρόνο μειώνονται. Τα κτηνοτροφικά ψυχανθή καταλαμβάνουν κάθε χρόνο έκταση περίπου 15 εκατομμυρίων στρεμμάτων με δεσπόζουσα καλλιέργεια αυτή της μηδικής που καταλαμβάνει σημαντικές εκτάσεις στην Ισπανία, την Ιταλία, τη Γαλλία, τη Ρουμανία, την Ουγγαρία και την Πολωνία.

Στην Ελλάδα, σε ότι αφορά την καλλιέργεια των οσπρίων, το σύνολο της καλλιεργούμενης έκτασης ανέρχεται σε 150.000 στρέμματα περίπου, με μέση παραγωγή τους 29.000 τόνους, εκ των οποίων τα φασόλια καλύπτουν το 64% των εκτάσεων και το 73% της συνολικής παραγωγής. (Υπ.Α.Α.Τ., 2007)

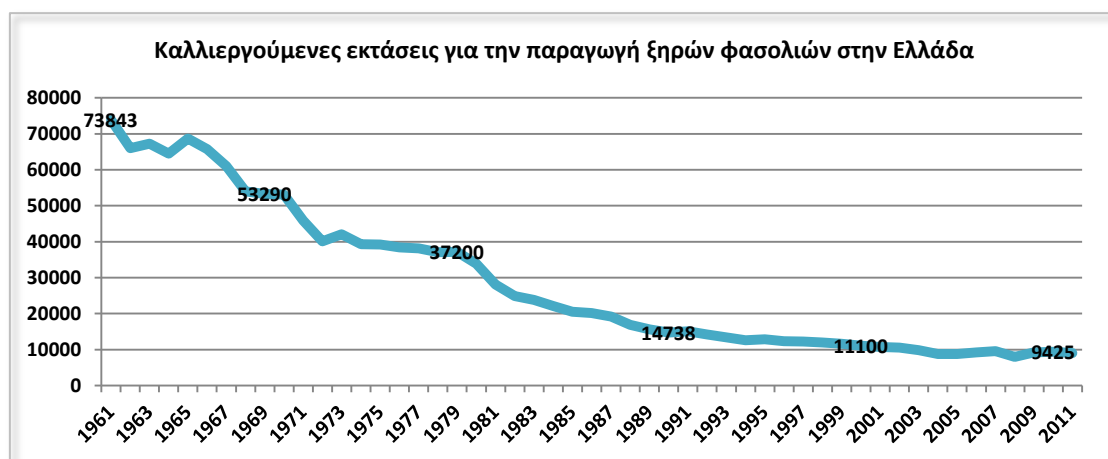
Στη χώρα μας, το φασόλι καλλιεργείται κυρίως ως αμιγής καλλιέργεια και σε περιορισμένη έκταση σε συγκαλλιέργεια με καλαμπόκι. Η μέση απόδοση αρδευόμενης μονοκαλλιέργειας φασολιού στη χώρα μας είναι γύρω στα 200 kg ξηρού σπόρου/στρ., όταν όμως χρησιμοποιηθούν βελτιωμένες ποικιλίες και κατάλληλη τεχνική καλλιέργειας, οι αποδόσεις είναι υψηλότερες. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι στο Νομό Καστοριάς οι αποδόσεις του κοινού φασολιού είναι 150-250 kg/στρ., ενώ οι γίγαντες δίνουν 200-450

kg/στρ. Οι αποδόσεις της συγκαλλιέργειας στη χώρα μας υστερούν σε σχέση με τις αποδόσεις σε μονοκαλλιέργεια. Ενδεικτικά, σε σύστημα συγκαλλιέργειας η μέση απόδοση ξηρού σπόρου ανέρχεται στα 110 kg/στρ. (Παπακώστα – Τασοπούλου, 2005).

Σύμφωνα με τα στοιχεία της FAOSTAT, η Ελλάδα κατείχε το 1961 την 28^η στην παγκόσμια κλίμακα από την άποψη της παραγωγής σε ξηρά φασόλια. Η θέση αυτή από τότε μέχρι σήμερα τείνει συνεχώς φθίνουσα και ενδεικτικά παρατίθενται η κατάταξη της στον πίνακα που ακολουθεί:

Έτος παραγωγής	1961	1970	1980	1990	2000	2011
Θέση στη διεθνή παραγωγή	28 ^η	32 ^η	42 ^η	56 ^η	57 ^η	60 ^η

Στο γράφημα της εικόνας 3.2.1 φαίνεται ότι η καλλιεργούμενη με ξηρά φασόλια έκταση περιορίζεται συνεχώς και από 738.430 στρέμματα που καταλάμβανε το 1961 προσγειώνεται στα 90.620 στρέμματα το 2010, μειώνεται δηλαδή κατά 88%.

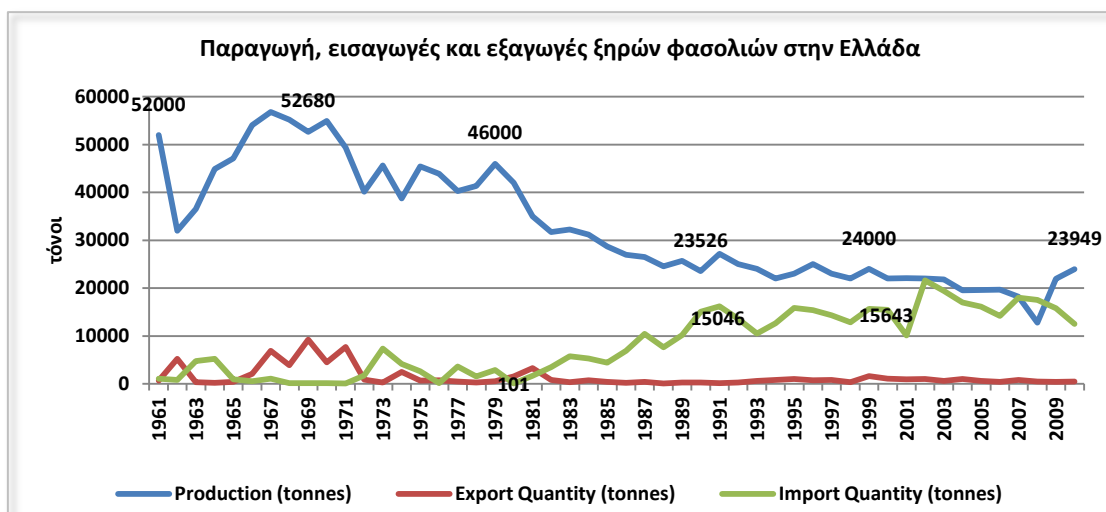


Εικόνα 3.2.1: Εξέλιξη της εγχώριας καλλιεργούμενης έκτασης

Παρόλη την αύξηση της απόδοσης χάρη στην βελτιωμένων καλλιεργητικών τεχνικών που αναπτύχθηκαν τα τελευταία πενήντα χρόνια, η οποία μάλιστα υπερδιπλασιάστηκε, η συνολική παραγωγή φυσικά μειώθηκε, όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα (εικόνα 3.2.2)

Μέχρι το 1980, η Ελλάδα παρουσίαζε μία αυτάρκεια, σε γενικές γραμμές, όσο αφορά στην κάλυψη της εγχώριας αγοράς σε ξηρά φασόλια. Το δεδομένο όμως αυτό αντιστρέφεται μετά το 1980, με αποτέλεσμα την τελευταία δεκαετία να εισάγουμε κατά μέσο όρο το 44% των ξηρών φασολιών που καταναλώνουμε. Οι κύριες χώρες από τις οποίες η Ελλάδα εισάγει τα φασόλια (κυρίως κοινά φασόλια και γίγαντες-ελέφαντες)

είναι οι ΗΠΑ, ο Καναδάς, η Αλβανία και η Αργεντινή. (Γραφείο Γενικού Γραμματέα Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2007)



Εικόνα 3.2.2: Εξέλιξη της παραγωγής, των εισαγωγών και εξαγωγών των ξηρών φασολιών στην Ελλάδα

Σύμφωνα με την έκθεση της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής για το 2006, η καλλιέργεια των φασολιών απαντάται κύρια στην Μακεδονία, η οποία για το έτος 2006 κατέχει το 38% της συνολικής καλλιεργούμενης έκτασης αλλά το 51% της ελληνικής παραγωγής. Έπονται η Πελοπόννησος και Στερεά Ελλάδα με την Εύβοια, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν αντίστοιχα το 18% και 13% της πανελλαδικά καλλιεργούμενης έκτασης και το 17% και 11% των παραγόμενων φασολιών (πίνακας 1).

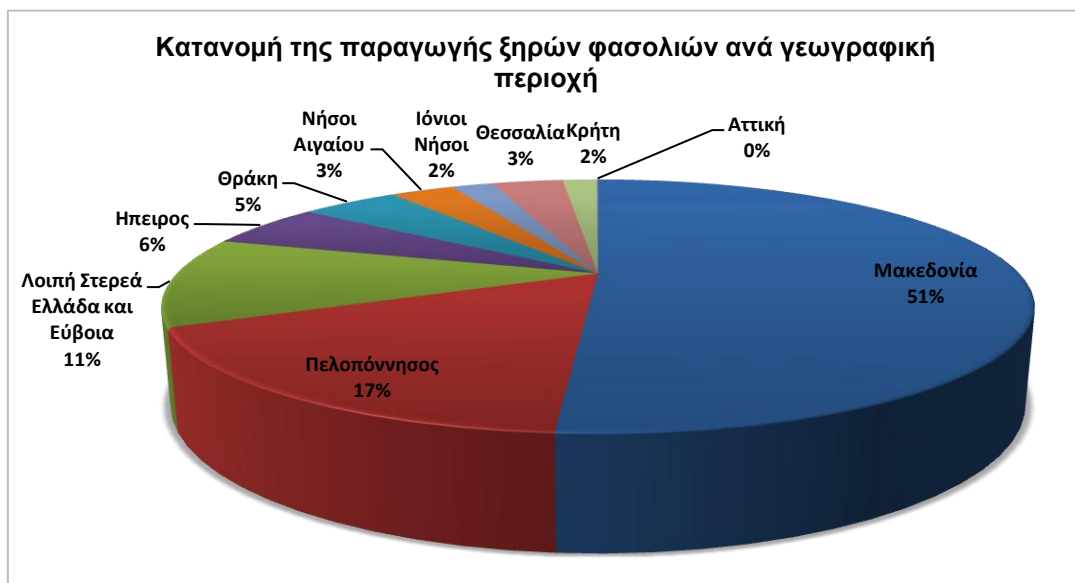
Πίνακας 3.2.1: Εκτάσεις καλλιέργειας φασολιών ανά γεωγραφικό διαμέρισμα το 2006 (Ελληνική Στατιστική Αρχή).

Γεωγραφικό Διαμέρισμα	Εκτάσεις (στρέμματα)	Παραγωγή (τόνους)
Μακεδονία	35.292	10034
Πελοπόννησος	16.869	3340
Λοιπή Στερεά Ελλάδα και Εύβοια	12.154	2247
Ήπειρος	5.790	1094
Θράκη	5.150	911
Νήσοι Αιγαίου	5.054	590
Ιόνιοι Νήσοι	4.772	386
Θεσσαλία	4.311	659
Κρήτη	2.739	316
Αττική	129	14
Σύνολο Ελλάδας	92.260	19.591

Σχηματικά τα στοιχεία του πίνακα 3.2.1 αναπαρίστανται στις εικόνες 3.2.3 και 3.2.4.



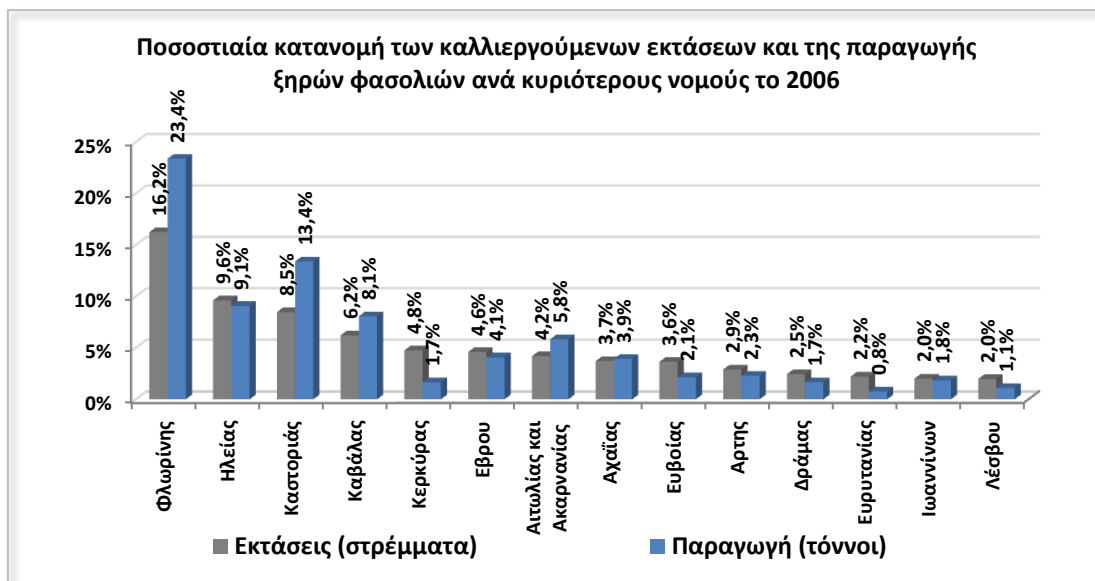
Εικόνα 3.2.3: Κατανομή των καλλιεργητικών εκτάσεων σε ξηρά φασόλια ανά γεωγραφική περιοχή στην Ελλάδα



Εικόνα 3.2.4: Κατανομή της παραγωγής ξηρών φασολιών ανά γεωγραφική περιοχή το 2006 στην Ελλάδα

Βάση των ίδιων στοιχείων διαφαίνεται ότι η κυριότεροι νομοί για την καλλιέργεια αυτού του οσπρίου είναι η Φλώρινα, η Ηλεία, η Καστοριά και η Καβάλα αντιπροσωπεύοντας το 40,6% της συνολικής έκτασης και 53,9% της συνολικής παραγωγής. Τις μεγαλύτερες στρεμματικές αποδόσεις παρουσιάζουν οι νομοί Καστοριά, Φλώρινας, Αιτωλοακαρνανίας, Καβάλας, Σέρρες και Χαλκιδική με αντίστοιχες τιμές 334, 304, 294, 274, 265 και 254 κιλά ανά στρέμμα. Στην εικόνα 11

απεικονίζονται το ποσοστό της καλλιεργούμενης έκτασης και της παραγωγής που έχουν οι 14 κυριότεροι νομοί.



Εικόνα 3.2.5: Καλλιεργούμενες εκτάσεις και παραγωγή ξηρών φασολιών ανά νομό το 2006 στην Ελλάδα

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διέγερση του μορίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες, η κανονική δόνηση έχει την ίδια συχνότητα με την ηλεκτρονική ακτινοβολία. Κάθε είδος ενός χημικού δεσμού σε ένα μόριο έχει διαφορετικές τιμές σταθεράς δύναμης και ανηγμένης μάζας και η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβαίνει σε μία περιοχή συχνοτήτων. Έτσι αν περάσουν από το μόριο διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας θα εμφανιστεί μία σειρά από ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης.

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης (κατά μέγεθος ή κατεύθυνση). Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) βασίζεται στην μέτρηση του μήκους κύματος και την ένταση της απορρόφησης του υπεριώδους φωτός που διέρχεται από ένα δείγμα. Κάθε λειτουργική ομάδα ή χαρακτηριστική δομή ενός μορίου έχει μία μοναδική συχνότητα δόνησης, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων στο δείγμα.

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από την περιοχή του ορατού μέχρι τα μικροκύματα 0,75 – 1000 μm . Οι διεγέρσεις δονήσεων και παραμορφώσεων βρίσκονται στην περιοχή 2,5 -16 μm . Στην πράξη λαμβάνονται φάσματα στην περιοχή 2,5 -25 μm ή 4000-400 cm^{-1} που είναι και η θεμελιώδης περιοχή του υπέρυθρου. Χωρίζεται σε τρεις βασικές περιοχές: Άπω υπέρυθρη (**Far IR**, FIR) (50-1000 μm) , μέσο υπέρυθρη (**Mid IR**, MIR) (2,5-50 μm) και εγγύς υπέρυθρη (**Near IR**, NIR) (0,75-2,5 μm). Συνήθως όμως στο IR αντί του μήκους κύματος ή της συχνότητας χρησιμοποιείται η έννοια του κυματαριθμού ($\bar{\nu}$) ο οποίος ορίζεται σαν το πηλίκο της συχνότητας της ακτινοβολίας προς την ταχύτητα του φωτός ($\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$).

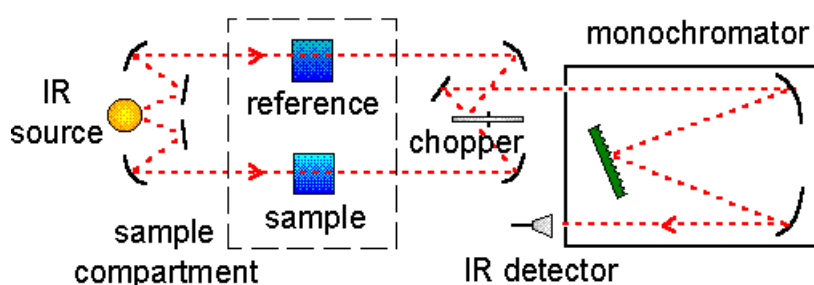
Στην πράξη ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών απορρόφησης είναι διαφορετικός από το θεωρητικό αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό συμβαίνει, είτε επειδή ορισμένες δονήσεις είναι ανενεργές, είτε επειδή δύο δονήσεις έχουν την ίδια ακριβώς συχνότητα λόγω συμμετρίας, είτε γιατί είναι έξω από την περιοχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου και τέλος γιατί δύο δονήσεις διαφέρουν πολύ λίγο μεταξύ τους.

4.2 Φασματοφωτόμετρα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1940 κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τα πρώτα φασματοόμετρα διασποράς για την μελέτη των οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Ένα φασματοόμετρο IR αποτελείται από τρία βασικά συστατικά:

- την πηγή ακτινοβολίας
- τον μονοχρωμάτορα και
- τον ανιχνευτή

Ένα σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοόμετρου διασποράς φαίνεται στο στην εικόνα 4.2.1.



Εικόνα 4.2.1: Σχηματική παράσταση ενός φασματογράφου IR

Πηγή ακτινοβολίας

Μία συνήθης πηγή ακτινοβολίας αποτελείται από ένα αδρανές στερεό που θερμαίνεται ηλεκτρικά σε 1000 έως 1800°C. Τέτοια υλικά είναι το νήμα Nernst (κατασκευάζεται από οξειδία σπανίων γαιών), η λάμπα Globar (κατασκευάζεται από καρβίδιο του πυριτίου), και το νήμα Nichrome (Ni-Cr). Όλες οι πηγές παράγουν συνεχή ακτινοβολία σε όλο την υπέρυθρη περιοχή, αλλά με διαφορετικά ενεργειακά προφίλ ακτινοβολίας.

Στην πράξη χρησιμοποιείται το σύστημα της διπλής δέσμης φωτός από την πηγή, οι οποίες περνούν η μία μέσα από το δείγμα της ουσίας που μελετάται και η άλλη από τον αέρα και καταλήγουν έπειτα στον ανιχνευτή (αφού περάσουν από τον μονοχρωμάτορα και τον «κοφτήρα»). Ο ανιχνευτής λοιπόν δέχεται εναλλασσόμενα μία στιγμή τη μία δέσμη και μία την άλλη, που διανύουν την ίδια απόσταση και η ενέργεια τους έχει μειωθεί εξίσου από τα συστατικά του. Ο λόγος που χρησιμοποιείται η διπλή δέσμη είναι επειδή ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει μόρια O₂, N₂, υγρασία κλπ, τα οποία απορροφούν στην περιοχή υπέρυθρου και για να αποφευχθεί η καταγραφή αυτών των απορροφήσεων στο φάσμα χωρίς την εγκατάσταση συσκευής κενού.

Όταν δεν υπάρχει δείγμα στην πρώτη δέσμη τότε ο ανιχνευτής δέχεται ένα σταθερό συνεχές ρεύμα και ο καταγραφέας χαράζει μια ευθεία γραμμή στο βαθμολογημένο

χαρτί IR. Όταν το δείγμα απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή, τότε ο ανιχνευτής δέχεται ένα ισχυρότερο σήμα από τη δέσμη αναφοράς που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία εναλλασσόμενου ρεύματος. Η ανισότητα των δύο δεσμών φωτός προκαλεί στον ανιχνευτή σήμα εναλλασσόμενου ρεύματος ανάλογο με τη διαφορά των εντάσεων τους και ακολουθείται η καταγραφή του σήματος.

Μονοχρωμάτορας

Ο μονοχρωμάτορας είναι μια συσκευή που χρησιμοποιείται για να αναλύσει ένα ευρύ φάσμα της ακτινοβολίας σε ξεχωριστές λωρίδες φωτός με διαφορετικό (και σαφώς προσδιορισμένο) μήκος κύματος. Αποτελείται από ένα σύστημα λεπτών σχισμών καθρεπτών, γυάλινων πρισμάτων και του φράγματος περίθλασης. Υπάρχουν τουλάχιστον δύο σχισμές στο όλο σύστημα του μονοχρωμάτορα. Οι σχισμές εισαγωγής και εξαγωγής, των οποίων το άνοιγμα μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός. Η μείωση της σχισμής αυξάνει τη διακριτική ικανότητα ή το βαθμό διαχωρισμού του φασματοφωτομέτρου, αλλά συγχρόνως μειώνει την ένταση του φωτός και απαιτείται σημαντική ενίσχυση του σήματος μέσα στον ανιχνευτή. Καθώς το φράγμα περίθλασης περιστρέφεται αργά-αργά (σάρωση του φάσματος), ανακλά δέσμες φωτός με διαφορετικές συχνότητες προς τον ανιχνευτή, που με το θερμοστοιχείο του μετατρέπει την ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια.

Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής (detector) είναι το τμήμα του φασματοφωτομέτρου που δέχεται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης και “ανιχνεύει” ποσοτικά το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα της ουσίας. Τα σημερινά φασματοφωτόμετρα IR χρησιμοποιούν θερμικούς ανιχνευτές, δηλαδή η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετρείται με ένα θερμοστοιχείο ή με το στοιχείο Golay. Επίσης, χρησιμοποιούνται φωτοκύτταρα που μετρούν τη φωτοαγωγιμότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Καθώς οι δύο δέσμες φωτός (μία του δείγματος και μία του δείγματος αναφοράς, που στην περίπτωση του IR είναι η δέσμη φωτός που περνάει μέσα από τον αέρα) πέφτουν εναλλασσόμενες πάνω στον ανιχνευτή, με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου-καθρέπτη κοφτήρα (chopper or rotating sector mirror), το δυναμικό του θερμοστοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο, καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη φωτός. Η περίοδος της αυξομείωσης του δυναμικού είναι ίση με το χρόνο για το δίσκο-καθρέπτη να εκτελέσει

μια πλήρη περιστροφή. Το θερμοστοιχείο βρίσκεται κλεισμένο ερμητικά σε κενό και επικοινωνεί με τη δέσμη μέσω ενός παραθύρου NaCl.

4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Τα φασματόμετρα με μετασχηματισμό **Fourier** έχουν αντικαταστήσει πρόσφατα τα φασματοφωτόμετρα διασποράς εξαιτίας της υψηλής ταχύτητας και ευαισθησίας τους.

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000-650\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Ως «θόρυβος» εννοούνται όλα εκείνα τα σήματα τα οποία καταγράφονται και δεν ανταποκρίνονται σε πραγματικές απορροφήσεις του δείγματος αλλά σε άλλους λόγους. Οι κυριότερες αιτίες που δημιουργούν θόρυβο οφείλονται α) στην κατάσταση του δείγματος, το οποίο όταν είναι σε στερεά κατάσταση ή δεν έχει διαλυθεί πλήρως στο διαλύτη διαχέει μέρος της προσπίπτουσας σε αυτό ακτινοβολίας, β) στην πηγή, γ) στο συμβολόμετρο, δ) στον ανιχνευτή, ε) στην ψηφιοποίηση του αναλογικού σήματος (αποδισμός), στ) στην υψηλή διαχωριστική ικανότητα που έχει ζητηθεί και ζ) σε διάφορους θορύβους ηλεκτρονικής ή τυχαίας φύσης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR υπερνικήθηκε με τη **φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier** (Fourier Transform IR Spectroscopy, FT-IR).

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος. Τα κύρια τμήματα από τα οποία αποτελείται ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR είναι:

- η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας
- το συμβολόμετρο
- η πηγή λέιζερ και
- ο ανιχνευτής

Πηγή ακτινοβολίας

Η πηγή ακτινοβολίας στην περίπτωση του φασματοφωτομέτρου με μετασχηματισμό Fourier, είναι ίδιες με αυτές που περιγράφηκαν για τα φασματοφωτόμετρα διασποράς. Η πλέον γνωστή πηγή ακτινοβολίας για συστήματα μικρού κόστους είναι η λυχνία νικελίου – χρωμίου (Nicrome), με μικρή ισχύ και αερόψυκτη. Αναπτύσσει θερμοκρασία

1200–1250 °C και εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή του μέσο - υπερόθρου. Το μειονέκτημά της είναι ότι έχει μικρή σταθερότητα και σχετικά μικρή περίοδο ζωής.

Πηγή λέιζερ

Η παραγωγή της ακτίνας λέιζερ γίνεται με τη διέγερση ατόμων ηλίου και νέου (HeNe). Ο ρόλος της είναι να ελέγχει και να οδηγεί την προσπίπτουσα ακτινοβολία στο συμβολόμετρο, οποίος την δέχεται ανά μικρά και ακριβή διαστήματα κατά τη διάρκεια της σάρωσης.

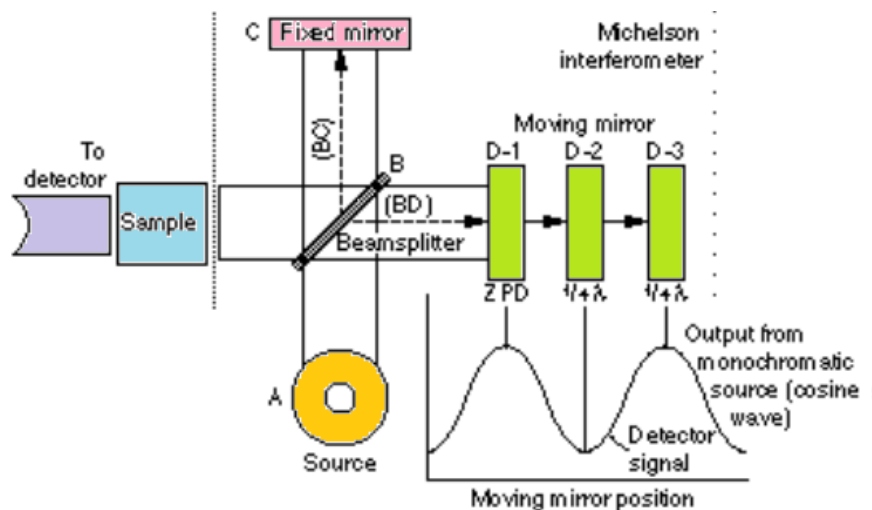
Ανιχνευτής

Οι δύο πιο δημοφιλείς ανιχνευτές για ένα φασματόμετρο FTIR είναι ο DTGS (κατασκευασμένος από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη) και ο MCT (τελλουριούχος υδραργύρου-καδμίου). Ο ανιχνευτής DTGS είναι ένας πυροηλεκτρικός ανιχνευτής που παρέχει ταχεία ανταπόκριση επειδή μετρά τις μεταβολές στη θερμοκρασία και όχι την ίδια τη θερμοκρασία. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού. Οποιαδήποτε διακύμανση της ενέργειας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, λόγω απορρόφησης από το δείγμα, εκφράζεται από τον ανιχνευτή σαν μεταβολή τάσης και σαν τέτοια την στέλνει στη συνέχεια στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Λειτουργεί σε θερμοκρασία δωματίου και είναι αρκετά αποτελεσματικός στην απαλοιφή του «θορύβου».

Ο ανιχνευτής MCT είναι ένας ανιχνευτής φωτονίων που εξαρτάται από την κβαντική φύση της ακτινοβολίας και εμφανίζει επίσης ταχεία ανταπόκριση. Το μειονέκτημά του είναι ότι πρέπει να διατηρηθεί σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77°K) για να είναι αποτελεσματικός. Σε γενικές γραμμές, ο ανιχνευτής MCT είναι γρηγορότερος και πιο ευαίσθητος από τον DTGS.

Συμβολόμετρο

Το συμβολόμετρο αποτελεί την καινοτομία της φασματοσκοπίας υπερόθρου και το οποίο έχει αντικαταστήσει τον μονοχρωμάτορα. Το συμβολόμετρο (interferometer) δύο δεσμών, αρχικά σχεδίασε ο Michelson το 1891. Πολλά άλλα συμβολόμετρα δύο δεσμών έχουν σχεδιαστεί μετά απ' αυτό, τα οποία μπορεί να είναι χρήσιμα για μερικές ιδιαίτερες εφαρμογές. Ωστόσο, η αρχή λειτουργίας των συμβολόμετρων δύο δεσμών είναι παρόμοια. Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή.



Εικόνα 4.3.4.3.1: Σχηματική παράσταση φασμοφωτομέτρου FT-IR

Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης B (beam splitter), ο οποίος είναι φτιαγμένος από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr. Εκεί το 50% της ακτινοβολίας ανακλάται και πέφτει στον καθρέπτη D (moving mirror), ενώ το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή και «χτυπάει» στον καθρέπτη C (fixed mirror). Ο διαχωριστής είναι τοποθετημένος σε γωνία 45° , ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστες οι εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που ανακλάται, όσο και εκείνου που διαπερνά. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στους καθρέπτες και γυρνούν στην πλάκα-διαχωριστή (beam splitter) της δέσμης του φωτός, όπου συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός με κατεύθυνση το δείγμα της ουσίας και μετά στον ανιχνευτή.

Στην περίπτωση μονοχρωματικής δέσμης φωτός, που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα B υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις του από τους καθρέπτες C και D. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν όμως οι αποστάσεις της B από τους C και D είναι πολλαπλάσιοι κατά $(k+1/2)$ - όπου k -ακέραιος- του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στους καθρέπτες, επανέρχονται στην B και εξουδετερώνονται.

Στη μονάδα συμβολομέτρου, ο καθρέπτης D κινείται αργά προς την πλάκα B ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής θα δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω φαινομένου συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες (ν_1, ν_2, \dots κ.λπ) που θα δημιουργήσουν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη

βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως η καταγραφή των σημάτων στον ανιχνευτή γίνεται κάθε 0,001 sec και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε ελάχιστα δευτερόλεπτα και παρουσιάζει κανονικό φάσμα, που έχει αναλυθεί σε 1000 σημεία, έτοιμο για καταγραφή στο βαθμολογημένο φασματογραφικό χαρτί.

4.4 Πλεονεκτήματα της FT-IR

Ένα από τα πλεονέκτημα του FT-IR είναι η ταχύτητά του. Ενώ στη συμβατική μέθοδο κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά, στο συμβολόμετρο όλα τα σημεία εξετάζονται συγχρόνως και μετά διαχωρίζονται με ταχύτατο υπολογισμό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η όλη διαδικασία διαρκεί 10-20 δευτερόλεπτα, και μετά από 20-100 σαρώσεις του φάσματος ο "θόρυβος" έχει μειωθεί σημαντικά ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό.

Ακόμα η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών για το FT-IR στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση των σημείων συγκέντρωσης πληροφοριών για το φάσμα και την απόσταση κίνησης του D και κυμαίνεται από $0,06\text{ cm}^{-1}$ έως 10 cm^{-1} . Συνήθως επιλέγεται να είναι 4 cm^{-1} .

Επίσης η χρήση υπολογιστή στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων και κατά συνέπεια οδηγεί στην καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος. Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπερύθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποιοτικής/ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος.

Η ακτινοβολία που τελικά φτάνει στον ανιχνευτή είναι 75 έως 100 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το συμβατικό φασματοφωτόμετρο, δεδομένου ότι δεν έχει υποστεί διασπορά ή φιλτράρισμα. Έτσι γίνεται «εκμετάλλευση» μεγαλύτερης ποσότητας της ακτινοβολίας της πηγής και το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για ευαίσθητα δείγματα ή σε συγκεκριμένες τεχνικές.

Η χρήση ενός λέιζερ ηλίου νέον ως εσωτερικό πρότυπο αναφοράς σε πολλά συστήματα FTIR παρέχει μια αυτόματη βαθμονόμηση σε μια ακρίβεια καλύτερη από $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Αυτό εξαλείφει την ανάγκη για εξωτερικές βαθμονομήσεις

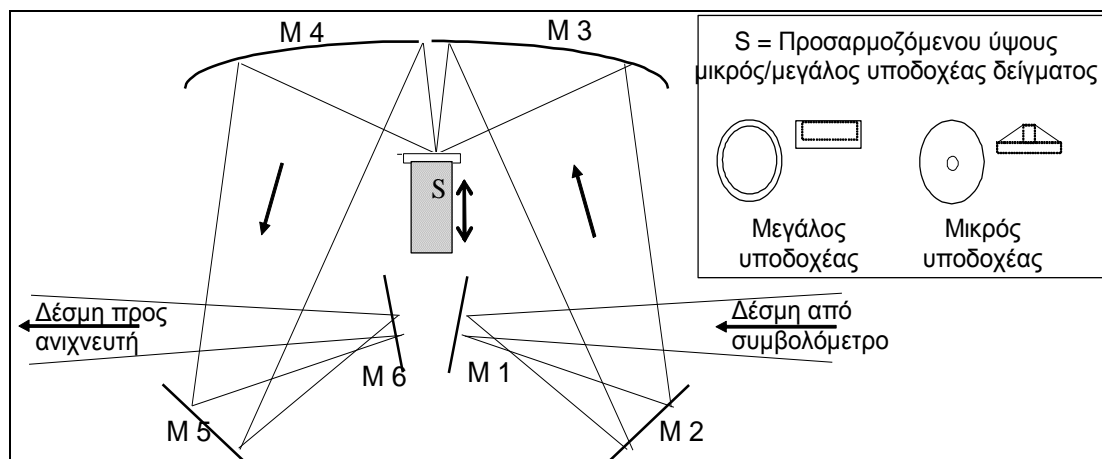
Η υπεροχή των FTIR φασματοφωτόμετρων οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους, που έχουν ως αποτέλεσμα: 1) όλες οι συχνότητες που εκπέμπονται από την πηγή να φθάνουν ταυτόχρονα στον ανιχνευτή 2) ένα μεγάλο εμβαδόν της δέσμης να περνά μέσα από το δείγμα και 3) η θέση του κινούμενου καθρέπτη να προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FT-IR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H_2O και το CO_2 του χώρου του φωτομέτρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν χαμηλής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα.

4.5 Φασματοσκοπία FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – DRIFTS)

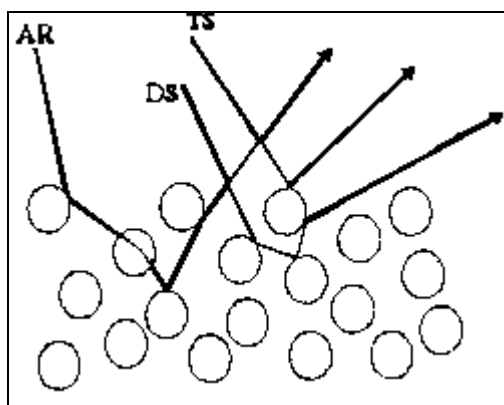
Η τεχνική διάχυτης ανάκλασης χρησιμοποιείται κυρίως για την απόκτηση φασμάτων IR από στερεά δείγματα με την μορφή κόνεων ή από τραχιά στερεή επιφάνεια όπως ο άνθρακας, το χαρτί, και το ύφασμα. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιείται ειδικό εξάρτημα για την υποδοχή του δείγματος (εικόνα 4.5.12). Το εξάρτημα αυτό διαθέτει 6 κάτοπτρα. Τα κάτοπτρα M_1 , M_2 και M_3 εστιάζουν τη δέσμη της ακτινοβολίας που έρχεται από το συμβολόμετρο επάνω στο δείγμα, ενώ τα M_4 , M_5 και M_6 εστιάζουν την ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα προς τον ανιχνευτή. Ο χώρος όπου τοποθετείται το δείγμα (υποδοχέας) μπορεί να είναι δύο μεγεθών. Ο μεγαλύτερος έχει διάμετρο 13 mm και ύψος 2 mm ενώ ο μικρός 3 και 2 mm αντίστοιχα.

Η IR ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του στερεού δείγματος με αποτέλεσμα να συμβούν τρία είδη ανακλάσεων: η απορροφητική, η διαχυτική και η αληθινή ανάκλαση. Από τα τρία αυτά είδη ανάκλασης μόνον η απορροφητική περιέχει πληροφορίες για το δείγμα και η οποία εξαρτάται α) από το μέγεθος των κόκκων του δείγματος, β) τη μετωπική επιφάνεια και την πυκνότητα πακεταρίσματος του δείγματος



Εικόνα 4.5.1: Εξάρτημα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης

στον υποδοχέα γ) το δείκτη διάθλασης του δείγματος καθώς και από δ) τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας επάνω στο δείγμα (εικόνα 4.5.2)



Εικόνα 4.5.2: Τα τρία είδη ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας σε στερεό δείγμα με μορφή σκόνης (AR: απορροφητικά ανακλώμενη, DS: διαχυτικά ανακλώμενη, TS: αληθινά ανακλώμενη)

Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγάλο επικρατεί το φαινόμενο σκέδασης της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά ο θόρυβος και να μειώνεται το ποσό της ακτινοβολίας που διεισδύει μέσα στο δείγμα και συνεπώς μειώνεται και η ένταση των απορροφήσεων. Αντίθετα όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων που απαρτίζουν τη σκόνη, αυξάνεται η ένταση των κορυφών και μειώνεται αισθητά ο θόρυβος. Ιδανικό είναι το μέγεθος το οποίο είναι μικρότερο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Όμως αυτό εξαρτάται από τη φύση του δείγματος και δεν μπορεί αρκετές φορές να επιτευχθεί.

Είναι επιθυμητό η επιφάνεια του δείγματος να εμφανίζει ομαλότητα για να μειώνεται αισθητά ο θόρυβος. Η ομαλότητα εξαρτάται από τη φύση του δείγματος, το μέγεθος

των σωματιδίων και τον τρόπο τοποθέτησης του δείγματος. Τα σιλιπνά όμως υλικά δημιουργούν προβλήματα διότι σημαντικό μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται.

Η πυκνότητα του πακεταρίσματος του δείγματος ουσιαστικά εξαρτάται από την πίεση που ασκείται σε αυτό κατά την τοποθέτησή του στον υποδοχέα. Ουσιαστικές μεταβολές υπάρχουν όταν ασκούνται υπερβολικά μεγάλες πιέσεις, γιατί τότε αλλάζει ο δείκτης διάθλασης του δείγματος.

Ο υποδοχέας του δείγματος ρυθμίζεται κατά μήκος και κατά ύψος. Με τον τρόπο αυτό μεταβάλλεται η γωνία πρόσπτωσης και βελτιστοποιείται η εστίαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο δείγμα. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη μεγιστοποίηση του σήματος IR στην οθόνη του υπολογιστή.

Η μέθοδος DRIFTS χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια γιατί είναι απλή, πάρα πολύ γρήγορη και δεν απαιτεί ουσιαστικά προηγούμενη κατεργασία του δείγματος. Η λήψη των φασμάτων γίνεται είτε με το δείγμα ως έχει είτε με ανάμιξη σε αναλογία συνήθως 1:100 με βρωμιούχο κάλιο ή χλωριούχο κάλιο. Όταν εξετάζονται μίγματα, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην ομογενοποίησή τους.

4.6 Χημειομετρία

Η Χημειομετρία είναι μία στατιστική τεχνική που συσχετίζει ευθέως μέσα από μοντέλα, χαρακτηριστικά ποιότητας ή φυσικοχημικές ιδιότητες με αναλυτικά στοιχεία που δημιουργούνται από όργανα όπως φασματογράφους κατά την διάρκεια παραγωγής σε βιομηχανίες τροφίμων και φαρμάκων. Η ανάπτυξη μοντέλων βασίζεται σε δεδομένα αντιπροσωπευτικά της ποιότητας και των χαρακτηριστικών των προϊόντων. Εφαρμογή τέτοιων μοντέλων πάνω σε νέα αναλυτικά στοιχεία με σκοπό την πρόβλεψη (prediction) και κατηγοριοποίηση (classification) της ποιότητας, γίνεται υπόθεση ρουτίνας. Η χημειομετρική προσέγγιση επιτυγχάνει άμεση και αποτελεσματική εκτίμηση της ποιότητας, αυτοματοποιημένο ποιοτικό έλεγχο και αποδοτικές εργαστηριακές πρακτικές. Οι μόνες απαιτήσεις που υπάρχουν είναι η χρήση καταλλήλου οργάνου καθώς και λογισμικού για ερμηνεία των αναλυτικών στοιχείων. Οι πολυπαραμετρικές μέθοδοι (PCA) που εφαρμόζονται σε τέτοια προβλήματα έχουν στόχο:

- Τον προσδιορισμό υποσυνόλων ομοίων υποκειμένων (clusters) σε ένα σύνολο δειγμάτων
- Την κατάταξη ενός αγνώστου δείγματος σε κάποια από τις ήδη υφιστάμενες κατηγορίες.

Η λογική των μεθόδων προσδιορισμού υποσυνόλων (clusters), σε μία αρχική ομάδα δεδομένων, έγκειται στον συσχετισμό των δειγμάτων εκείνων που έχουν μεταξύ τους τις μικρότερες διαφορές. Έτσι κάθε υποσύνολο είναι μία σχετικά ομοιογενής ομάδα, με τις διαφορές ανάμεσα στα μέλη της να είναι μικρότερες από τις διαφορές των μελών της από τα δείγματα των άλλων ομάδων. Σε αντίθεση με άλλες στατιστικές τεχνικές σύγκρισης δειγμάτων, οι μέθοδοι αυτές δεν απαιτούν την εκ των προτέρων ύπαρξη κάποιας υπόθεσης η οποία ελέγχεται στατιστικά εάν ισχύει. Αποτελούν δηλαδή ένα εργαλείο στο διερευνητικό στάδιο ενός φαινομένου ή μιας σχέσης. Η ανάλυση σε ομάδες έχει σκοπό να διαχωρίσει το σύνολο του πληθυσμού σε φυσικές ομάδες, έτσι ώστε τα μέλη κάθε ομάδας να είναι όσο το δυνατό όμοια μεταξύ τους, ενώ τα μέλη διαφορετικών ομάδων να είναι όσο το δυνατό ανόμοια. Γεωμετρικά αυτό σημαίνει ότι δύο όμοιες παρατηρήσεις θα βρίσκονται σε γειτονικά σημεία, ενώ δύο ανόμοιες σε απομακρυσμένα σημεία.

Η χημειομετρική ανάλυση που παρέχεται από τα αναλυτικά όργανα μπορεί να δώσει τις απαραίτητες πληροφορίες για την προέλευση των τροφίμων. Εάν τα συστατικά έχουν ικανοποιητική διαχωριστική ικανότητα, τότε το σύνολο των συγκεντρώσεων τους θα σχηματίζουν ένα χαρακτηριστικό «δακτυλικό αποτύπωμα» που θα συνδέεται άμεσα με τη γεωγραφική προέλευση του δείγματος. Η χημειομετρία παρέχει τη δυνατότητα να ανιχνευθούν αυτά τα «δακτυλικά αποτυπώματα» και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν ο αριθμός των συστατικών, τα οποία είναι αναγκαία για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης, αυξάνεται. (Luykx D.M.A.M., van Ruth S.M., 2008)

Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί η χημειομετρία μέσω του λογισμικού Discriminant Analysis με τη βοήθεια του οποίου θα επιδιωχθεί η διάκριση μεταξύ των δύο ειδών – κοινού φασολιού και γίγαντα- και βάση της γεωγραφικής προέλευσης του υλικού.

4.7 Η εφαρμογή της FT-IR για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης

Τα τελευταία χρόνια η αγοραστική συμπεριφορά των καταναλωτών έχει εστιαστεί περισσότερο στην αναζήτηση τροφίμων με υψηλότερες ποιοτικές προδιαγραφές. Στα κριτήρια επιλογής τους πολύ συχνά αφορά στην γεωγραφική προέλευσή του προϊόντος. Την αρχική αυτή αίσθηση επιβεβαίωσαν έρευνες που έγιναν στην Βρετανία, την Ελβετία αλλά και στην Ελλάδα (Luykx D.M.A.M., van Ruth S.M., 2008; Βλαχοστέργιος, 2012).

Η ένδειξη της γεωγραφικής προέλευσης επιτρέπει στους παραγωγούς να επιτυγχάνουν συχνά καλύτερη προώθηση των προϊόντων τους. Ψευδής χρήση των γεωγραφικών ενδείξεων από μη εξουσιοδοτημένους παραγωγούς ή έμπορους είναι επιζήμια τόσο για τους καταναλωτές όσο και για τους νόμιμους παραγωγούς (Luykx D.M.A.M., van Ruth S.M., 2008).

Έτσι λοιπόν η ανάπτυξη των νέων και πιο εξελιγμένων τεχνικών για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης των γεωργικών προϊόντων γίνεται όλο και πιο επιτακτική από τους καταναλωτές, τους παραγωγούς, τους εμπόρους και τις διοικητικές αρχές. Μελέτες που πραγματεύονται αυτό το θέμα δημοσιεύονται με όλο και μεγαλύτερο ρυθμό από το 1980 (Luykx D.M.A.M. & van Ruth S.M., 2008).

Μία από τις τεχνικές που εφαρμόζονται ήδη είναι η ανάλυση με FT-IR, η οποία αποτελεί μία γρήγορη, ικανοποιητικά ευαίσθητη και εύκολα εφαρμόσιμη μέθοδος, που την καθιστά ιδανική για αναλύσεις ρουτίνας. Επιπλέον έχει το πλεονέκτημα ότι είναι και χαμηλού σχετικά κόστους (Luykx D.M.A.M. & van Ruth S.M., 2008).

Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής περιοχής σε εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα (S. Caetano et al., 2007), σε τυριά (Karoui et al., 2004) και μέλι (Ruoff et al., 2006). Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί για να την ταξινόμηση ποτών (κρασί, brandy, κ.α) ανάλογα με την ηλικία ωρίμανσής τους (M. Palma & C.G. Barroso, 2002), την ταυτοποίηση και τον διαχωρισμό μεταξύ πρόβειου και κατσικίσιου γάλακτος (C.S. Pappas et al., 2008), την ταυτοποίηση των μανιταριών του γένους *Pleurotus* (Zervakis et al. (2012).

4.8 Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να επιτευχθεί βοτανική και γεωγραφική ταξινόμηση των 61 συνολικών δειγμάτων που υπάρχουν διαθέσιμα, εφαρμόζοντας μία 1) εύκολη στη χρήση, 2) σχετικά οικονομική, 3) γρήγορη και 4) αξιόπιστη μέθοδο.

Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε η τεχνική της Φασματοσκοπίας FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS), σε συνδυασμό με την χημειομετρία, η οποία εκπληρώνει όλους τους παραπάνω όρους και επιπλέον έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πολλές αντίστοιχες αναλύσεις. Επίσης προκειμένου να εξασφαλίζεται ο σύντομος πειραματικός χρόνος, τα δείγματα δεν υπέστησαν καμία επεξεργασία – πέραν της αποφλοιώσης και της κονιοποίησης τους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1 Φυτικό υλικό και προετοιμασία δειγμάτων

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 45 δείγματα ξηρών σπόρων του είδους *Phaseolus vulgaris* (κοινά φασόλια) και 16 του είδους *Phaseolus coccineus* (φασόλια γίγαντες). Επτά από αυτά προσφέρθηκαν από το Ινστιτούτο Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας (ΙΚΦ&Β), 16 από την εταιρεία «3 άλφα», 14 από την εταιρεία «Ματουκόγλου» και άλλα 10 από τις εταιρείες «Τροφίνο», «Ελληνική γη», «Carrefour», «Agrino» και «Agromolt» σε συσκευασμένη μορφή. Επίσης 10 ακόμα δείγματα προήλθαν από συγκεκριμένους τοπικούς παραγωγούς σε χύμα μορφή. Όλα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1.1.

Πίνακας 5.1.1: Δείγματα του κοινού φασολιού και φασολιού γίγαντα, ανά προέλευση, είδος, ποικιλία και κωδικοποίηση.

Κωδικός δείγματος	Είδος	Ποικιλία	Προέλευση	Προμηθευτής
F-03	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες τοπική	Αλβανία	3 άλφα
F-10	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες ελέφαντες Πρεσπών ντόπια	Ελλάδα	3 άλφα
F-12	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες Large White Kidney	Κίνα	3 άλφα
F-20	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Κίνα	Ματουκόγλου
F-21	<i>P. coccineus</i>	Ελέφαντες	Φλώρινα	Ματουκόγλου
F-23	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Καστοριά	Ματουκόγλου
F-24	<i>P. coccineus</i>	Μαύροι Ελέφαντες	Φλώρινα	Ματουκόγλου
F-28	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Εισαγωγής	Carrefour
F-30	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Ελλάδα Πρέσπες	Carrefour/ Τοπικός παραγωγός
F-33	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Λευκώνα Πρεσπών	Τοπικός παραγωγός
F-35	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες Βιολογικά	Εισαγωγής	Trofino
F-38	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Φλώρινα Καστοριά	Ελληνική γη
F-40	<i>P. coccineus</i>	Μαύροι ελάφαντες	Λευκώνας Πρεσπών	Τοπικός παραγωγός
F-43	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Εισαγωγής	3 άλφα
F-44	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Καστοριά	Τοπικός παραγωγός
F-45	<i>P. coccineus</i>	Γίγαντες	Πρέσπες	Τοπικός παραγωγός

Κωδικός δείγματος	Είδος	Ποικιλία	Προέλευση	Προμηθευτής
F-01	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά ALUBIAS	ΑΡΓΕΝΤΙΝΗ	3 άλφα
F-02	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά τοπική	Αλβανία	3 άλφα
F-04	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια Great Northern	Καναδάς	3 άλφα
F-05	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά Τοπική Χρυσούπολης	Ελλάδα	3 άλφα
F-06	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια Great Northern	Ελλάδα	3 άλφα
F-07	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια ψιλά	Αιθιοπίας	Ματουκόγλου
F-08	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Ψιλά Mexican Awash Melka	Αιθιοπία	3 άλφα
F-09	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια ψιλά White flat kidney gali type	Κίνα	3 άλφα
F-11	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μαυρομάτικα τοπική	Μαδαγασκάρη	3 άλφα
F-13	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Καναδάς	Ματουκόγλου
F-14	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μαύρα μέτρια	Καναδάς	Ματουκόγλου
F-15	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια πράσινα	Αυστραλία	Ματουκόγλου
F-16	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά	Φλώρινα	Ματουκόγλου
F-17	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Χρυσούπολη Καβάλα	Ματουκόγλου
F-18	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μπαρμπούνια	Καναδά	Ματουκόγλου
F-19	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Κόκκινα	Καναδά	Ματουκόγλου
F-22	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά	Κίνα	Ματουκόγλου
F-25	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χορόζια	Αργεντινή	Ματουκόγλου
F-26	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μπαρμπούνια Light Speckled Kidney	Κίνα	3 άλφα
F-27	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μπαρμπούνια	Αργεντινή	3 άλφα
F-29	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Εισαγωγής	Ένα&ένα
F-31	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Εισαγωγής	Ελληνική γη
F-32	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μαυρομάτικα	Θήβα	Ελληνική γη
F-34	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Λευκώνα Πρεσπών	Τοπικός παραγωγός
F-36	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Εισαγωγής	Trofino
F-37	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά	Πλατύ Πρασπών	Agrino
F-39	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά	Χρυσούπολης	Ελληνική γη
F-41	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά	Μακεδονία	3 άλφα
F-42	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Εισαγωγής	3 άλφα
F-46	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Πρέσπες	Τοπικός παραγωγός

Κωδικός δείγματος	Είδος	Ποικιλία	Προέλευση	Προμηθευτής
F-47	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Ψιλά	Πρέσπες	Τοπικός παραγωγός
F-48	<i>P. vulgaris</i>	Μαυρομάτικα	Μεσολογγίου	Τοπικός παραγωγός
F-49	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Northron	Αμερική	Τοπικός παραγωγός
F-50	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Πρέβεζα	Τοπικός παραγωγός
F-52	<i>P. vulgaris</i>	Χαμοφάσουλα	Μαντούδι Ευβοίας	Agromolt
F-53	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια	Αμύνταιο	Τοπικός παραγωγός
F-54	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά	Καλάβρυτα	Τοπικός παραγωγός
F-55	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Χονδρά	Σέρρες	Τοπικός παραγωγός
Αριδαία	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Ψιλά		ΙΚΦ&Β
Ηρώ	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια		ΙΚΦ&Β
Λήδα	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Ψιλά		ΙΚΦ&Β
Μυρσίνη	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Ψιλά		ΙΚΦ&Β
Πυργετός	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια		ΙΚΦ&Β
Ραψάνη	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Ψιλά		ΙΚΦ&Β
Σεμέλη	<i>P. vulgaris</i>	Φασόλια Μέτρια		ΙΚΦ&Β

Από κάθε δείγμα επιλέχθηκαν 3-12 ξηροί σπόροι, ανάλογα με το μέγεθός τους, οι οποίοι πρώτα αποφλοιωθήκαν και στην συνέχεια αλεστήκαν. Από τις επτά ποικιλίες που παρείχε το ΙΚΦ&Β, χρησιμοποιήθηκε ένα μόνο φασόλι, λόγω περιορισμού στη διαθέσιμη ποσότητα. Έπειτα όλα τα δείγματα κοσκινίστηκαν, ώστε να ληφθεί μία ομοιόμορφη και λεπτή πούδρα, η οποία τοποθετήθηκε σε ξεχωριστό φιαλίδιο για κάθε δείγμα. Τα επτά δείγματα ΙΚΦ&Β δεν κοσκινίστηκαν, όπως τα υπόλοιπα 54 δείγματα, αλλά η κονιοποίηση τους επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός σφαιρόμυλου για 15 λεπτά. Κάθε φιαλίδιο έφερε μία αριθμηση-κωδικοποίηση, προκειμένου να διευκολυνθεί η πειραματική διαδικασία.

5.2 Φασματοσκοπική μελέτη με FT-IR

Μετά την προετοιμασία των δειγμάτων ακολούθησε η λήψη των υπέρυθρων φασμάτων των δειγμάτων. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Thermo Electron Corporation, μοντέλο Nicolet 6700. Το όργανο είχε πηγή ακτινοβολίας IR λυχνία νικελίου-χρωμίου (NiChrome), πηγή λέιζερ ατόμων ηλίου και νέου (HeNe) και ο ανιχνευτής ήταν θερμικός, κατασκευασμένος από δευτεριωμένη

θειική τριγλυκίνη (Deuterated TriGlycine Sulfate, DTGS). Το φασματοφωτόμετρο ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή με OMNIC 7.3 λογισμικό.

Εφαρμόστηκε η τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS), δεδομένου ότι τα δείγματα ήταν σε στερεή κατάσταση και εξασφάλιζε ταυτόχρονα την ταχύτητα και την ευκολία που απαιτείται στην ανάπτυξη μίας μεθόδου ανάλυσης ρουτίνας. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη του υποβάθρου με βρωμιούχο κάλιο, έτσι ώστε να περιοριστούν οι απορροφήσεις που οφειλόταν κυρίως στο διοξείδιο του άνθρακα του και στην υγρασία του περιβάλλοντος. Τα δείγματα τοποθετούνταν στο κατάλληλο καψίδιο και γινόταν η λήψη των φασμάτων έπειτα από 100 σαρώσεις του δείγματος και με διαχωριστική ικανότητα 4 cm^{-1} .

Όλα τα φάσματα εξομαλύνθηκαν (smooth), διορθώθηκε η απορρόφηση του CO_2 και η βασική τους γραμμή (baseline correct) και κανονικοποιήθηκε η κλίμακά τους (normalize scale) με χρήση του λογισμικού του οργάνου (OMNIC 7.3).



Εικόνα 5.2.1: Φασματοφωτόμετρο Nicolet 6700

5.3 Στατιστική μελέτη φασμάτων – Discriminant

Τα «βελτιωμένα» πλέον φάσματα – όπως περιγράφηκαν παραπάνω- οδηγήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία, η οποία έγινε με χρήση του λογισμικού TQ Analyst Professional Edition (7.2.0.161 Release, Thermo Electron Corp.). Το λογισμικό αυτό βασίζεται στην χημειομετρία, η οποία επιτρέπει να γίνει Διαχωριστική Ανάλυση (Discriminant Analysis) στα δείγματα. Ο διαχωρισμός των δειγμάτων, στην παρούσα εργασία στοχεύει:

- στη βοτανική διαφοροποίηση μεταξύ *P. vulgaris* και *P. Coccineus* και
- στη γεωγραφική διαφοροποίηση ανάμεσα στα δείγματα *P. Vulgaris* και
- στη γεωγραφική διαφοροποίηση ανάμεσα στα δείγματα *P. Coccineus*

Η διαδικασία για την εισαγωγή και επεξεργασία στοιχείων (φασμάτων) στο λογισμικό TQ Analyst περιγράφεται ως εξής:

- 1) Από το λογισμικό TQ Analyst επιλέγουμε «Discriminant Analysis» από το πεδίο Description
- 2) Στην συνέχεια από το πεδίο Pathlength επιλέγουμε «constant», αφού είναι επιθυμητό το μήκος της στατιστικής διαδρομής να είναι σταθερό
- 3) Έπειτα στο πεδίο Classes κατανομάζουμε τις διαφορετικές ομάδες των δειγμάτων σύμφωνα με το διαχωρισμό που επιδιώκεται. Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης επιλέχθηκαν οι ομάδες 1) α) *P. vulgaris* και β) *P. Coccineus* και 2) α) Εισαγωγής και β) Ελληνικά
- 4) Η εισαγωγή των φασμάτων επιτυγχάνεται από το πεδίο Standards και με την εντολή «open standard». Στο σημείο αυτό χαρακτηρίζουμε κάθε δείγμα με την ομάδα στην οποία ανήκει.
- 5) Ακολουθεί η επιλογή της περιοχής του φάσματος βάσει της οποίας θα γίνει η διαχωριστική ανάλυση, από το πεδίο Regions και την εντολή «edit region».
- 6) Τέλος με την εντολή «calibrate» πραγματοποιείται η βαθμονόμηση της μεθόδου και διαπιστώνεται κατά πόσο η διαχωριστική ανάλυση λειτουργεί για τις παραμέτρους που έχουν οριστεί.
- 7) Αν το αποτέλεσμα δεν είναι το επιθυμητό, τότε επιλέγεται διαφορετική περιοχή του φάσματος, για την διερεύνηση διαφοροποιήσεων μεταξύ των δειγμάτων.

5.4 Φάσματα κύριων συνιστωσών

Για την επιλογή της καταλληλότερης περιοχής του φάσματος, που θα μελετηθεί-επεξεργαστεί, καθοριστικά χρήσιμες πληροφορίες παρέχουν τα φάσματα των κύριων συνιστωσών που χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένη διαχωριστική ανάλυση. Κάθε

μέθοδος διαχωριστικής ανάλυσης παράγει φάσματα κύριων συνιστωσών ώστε να περιγράψει το 99,9% της φασματικής μεταβολής σε όλα τα πρότυπα. Αυτά τα φάσματα βοηθούν στο να προσδιοριστεί ο αριθμός των κύριων συνιστωσών που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση. Το λογισμικό TQ Analyst δημιουργεί τουλάχιστον ένα φάσμα κύριας συνιστώσας για κάθε συστατικό ή κατηγορία που προσδιορίζονται σε μία μέθοδο αν είναι περισσότερα από 10, ή τουλάχιστον 10 φάσματα κύριων συνιστωσών αν οι προσδιοριζόμενες κλάσεις είναι λιγότερες από 10.

Το φάσμα κύριας συνιστώσας δείχνει πώς οι φασματικές πληροφορίες σε ένα σύνολο φασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση της μεθόδου, αντιπροσωπεύονται από τις κύριες συνιστώσες, και τι ποσοστό της φασματικής διακύμανσης, κάθε συνιστώσας που περιγράφει.

Το φάσμα της κύριας συνιστώσας είναι το ορθογώνιο φάσμα (φάσμα που αποτελεί μια ανεξάρτητη πηγή διακύμανσης σε ένα σύνολο δεδομένων) που αντιπροσωπεύει το ποσοστό της μεταβλητότητας και περιγράφεται από μία συνιστώσα που μετράται σε ολόκληρο το φασματικό εύρος των προτύπων.

Οι πηγές της διακύμανσης στα φάσματα βαθμονόμησης παράγουν διακριτά χαρακτηριστικά στα φάσματα των κύριων συνιστωσών. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να εμφανίζονται σαν μια φασματική κορυφή ή σαν κορυφή παραγώγου. Ένα θορυβώδες ή ιδιαίτερων χαρακτηριστικών φάσμα κύριας συνιστώσας δείχνει ότι η αντίστοιχη (και κάθε επόμενη με ανάλογα χαρακτηριστικά) κύρια συνιστώσα συμβάλλει ελάχιστα στις πληροφορίες του μοντέλου βαθμονόμησης. Από τα φάσματα των κυρίων συνιστωσών δίνεται ιδιαίτερη βάση στη συχνότητα και την ένταση των απορροφήσεων που εμφανίζονται. Οι περιοχές αυτές θεωρούνται πλέον κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν για την διαχωριστική ανάλυση των δειγμάτων.

5.5 Απόσταση Mahalanobis

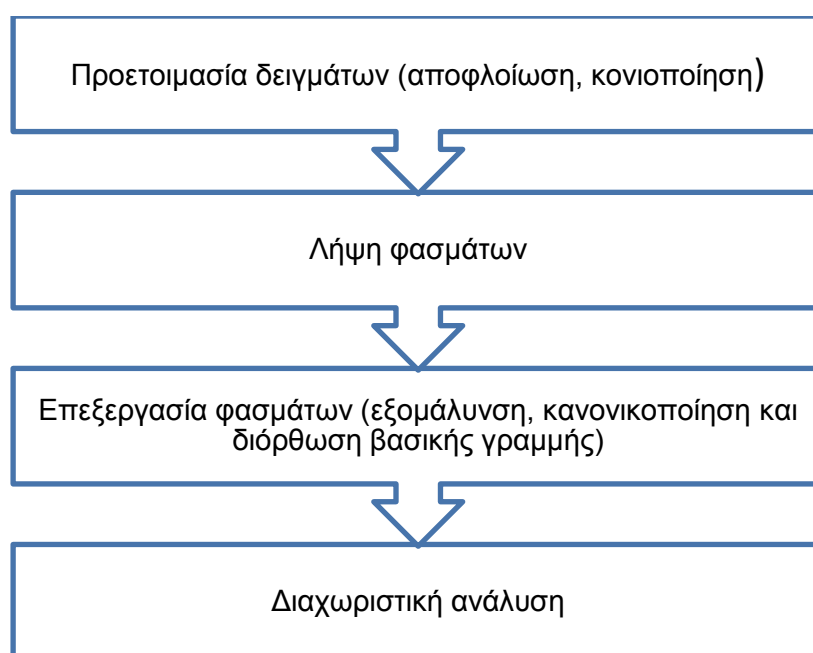
Το ζητούμενο λοιπόν μιας μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης είναι να προσδιορισθούν τυχόν υποσύνολα ομοίων δειγμάτων που υπάρχουν σε ένα αρχικό πληθυσμό χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα το σύνολο της διαθέσιμης πληροφορίας και όχι επιμέρους ιδιότητες των μελών του πληθυσμού αυτού. Η απόσταση Mahalanobis είναι ένα τέτοιο μέγεθος, το οποίο υπολογίζει την απόστασης ενός δείγματος από τον μέσο όρο ενός συνόλου προτύπων σε κάθε κλάση (ομάδα). Ο αλγόριθμος που εκφράζει την απόσταση Mahalanobis δίδεται από την σχέση:

$$D^2 = (X - X_{avg})^T S^{-1} (X - X_{avg})$$

όπου:

D = η απόσταση (ως ποσοστό),
 X = διανυσματικά δεδομένα ($n \times 1$),
 X_{avg} = μέσος όρος διανυσματικών δεδομένων ($n \times 1$),
 S = μήτρα συνδιακύμανσης ($n \times n$),
 $(X - X_{avg})^T$ = δηλώνει την μεταβολή του $(X - X_{avg})$,
 n = ο αριθμός των δεδομένων του X

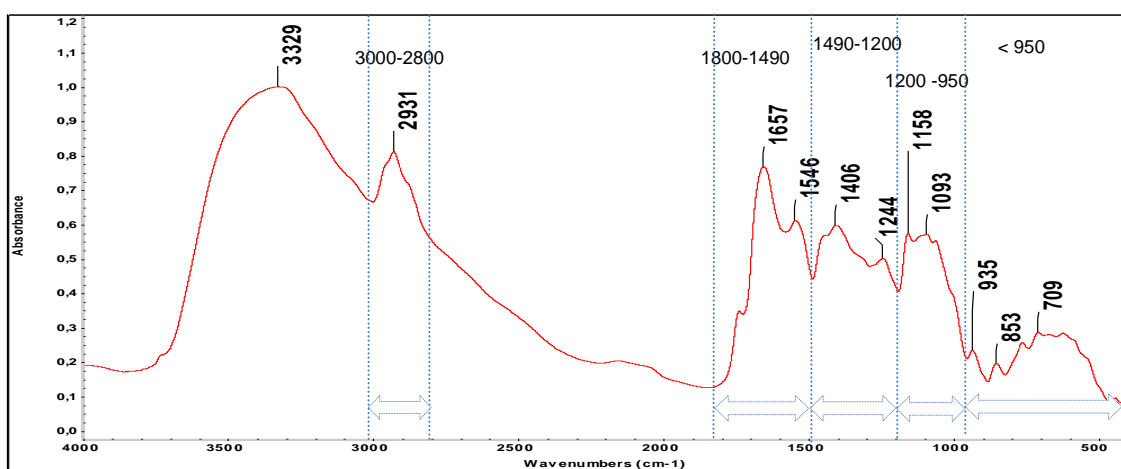
Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας δίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



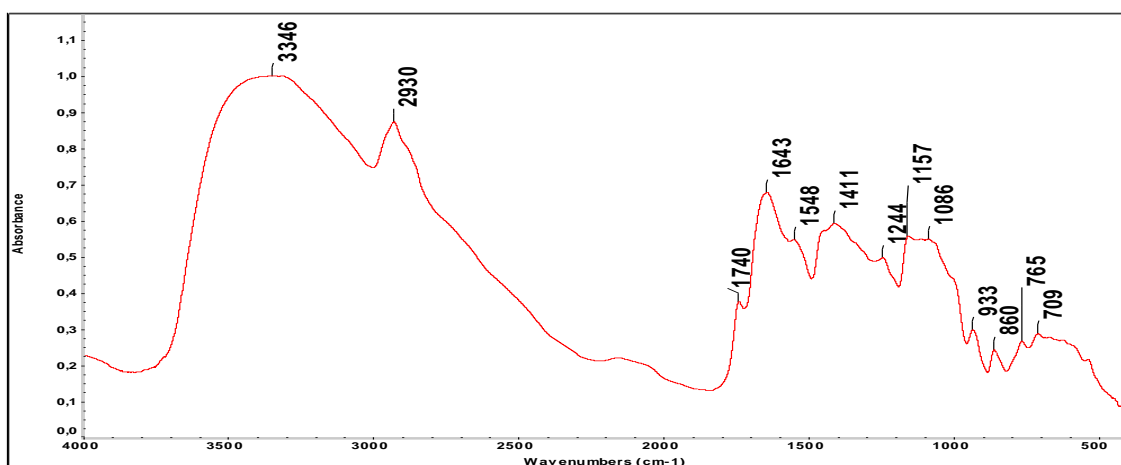
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Φάσματα FT-IR- Κύριες ζώνες απορρόφησης

Από τα 61 δείγματα λήφθηκαν τα αντίστοιχα φάσματα υπερύθρου στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} , τα οποία εξομαλύνθηκαν, έγινε διόρθωση της βασικής τους γραμμής και κανονικοποιήθηκε η κλίμακά τους με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Στις εικόνες 6.1.1 και 6.1.2 παρουσιάζονται από ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης για τα δύο είδη, που μελετούνται, *P. vulgaris* (κοινό φασόλι) και *P. coccineus* (γίγαντες), ενώ όλα τα φάσματα παρατίθενται στο παράρτημα.



Εικόνα 6.1.1: Φάσμα απορρόφησης FT-IR κοινού φασολιού της ποικιλίας "Ηρώ"



Εικόνα 6.1.2: Φάσμα απορρόφησης FT-IR φασολιού γίγαντα Πρεσπών - F23

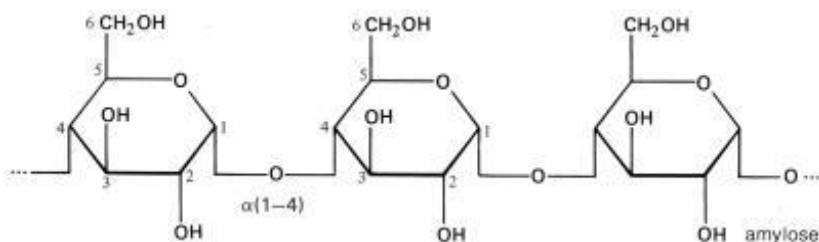
Παρατηρείται ότι οι απορροφήσεις παρατηρούνται στις περιοχές: α) 3600-3000 cm^{-1} , β) 3000-2800 cm^{-1} και γ) κάτω από 1800 cm^{-1} , με πολλές και αλληλο- επικαλυπτόμενες κορυφές.

Για την καλύτερη κατανόηση των ζωνών απορροφήσεων που παρατηρούνται στα φάσματα αυτά, θα εξεταστεί πρώτα ποιες απορροφήσεις αναμένουμε βάση των κυρίαρχων συστατικών που γνωρίζουμε ότι υπάρχουν στα ξηρά φασόλια.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, τα ξηρά σπέρματα των φασολιών περιέχουν πρωταρχικά υδατάνθρακες, έπειτα πρωτεΐνες, σεβαστό ποσοστό σε νερό, λιπίδια και πλήθος άλλων μορίων- όπως βιταμίνες, φυτικές ίνες, κ.α. Εννοείται ότι, όπως σε κάθε βιολογικό δείγμα, υπάρχει η παρουσία DNA και RNA. Αναμένεται λοιπόν στα ληφθέντα φάσματα να αναγνωριστούν κατά κύριο λόγο οι χαρακτηριστικές ομάδες των δομών αυτών.

Χαρακτηριστικές απορροφήσεις των υδατανθράκων στην περιοχή του υπερύθρου 4000-400 cm^{-1} .

Ο κυρίαρχος (70-80%) υδατάνθρακας στα ξηρά φασόλια είναι το άμυλο, το οποίο είναι ένα μείγμα από αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη. Η δομική μονάδα και των δύο αυτών πολυσακχαριτών είναι α- D- γλυκόζη. Στην αμυλόζη, οι δομικές μονάδες συνδέονται κυρίως γραμμικά με α-(1->4) γλυκοζιτικό δεσμό, ενώ στην αμυλοπηκτίνη περιέχονται και α-(1->6) γλυκοζιτικοί δεσμοί δημιουργώντας διακλαδισμένα πολυμερή.



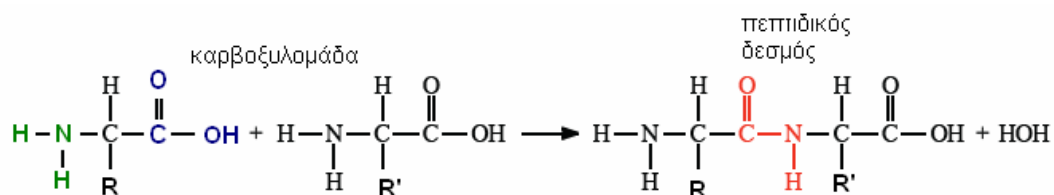
Εκτός από άμυλο περιέχουν και μονοσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες και άλλους πολυσακχαρίτες, όπως είναι οι κυτταρίνες και ημικυτταρίνες. Οι περισσότεροι υδατάνθρακες έχουν ως δομικές μονάδες πεντόζες και εξόζες, οι οποίες μπορούν με διάφορους τύπους γλυκοζιτικών δεσμών και να δημιουργηθούν μικρότερα ή μεγαλύτερα πολυμερή.

Οι περιοχές, στις οποίες εμφανίζονται οι απορροφήσεις των υδατανθράκων μπορούν να χωριστούν σε τέσσερα τμήματα για την καλύτερη μελέτη και ερμηνεία τους. Αυτές είναι: α) 3600-3000 cm^{-1} , εξαιτίας της δόνησης του δεσμού O-H, β) 3000-2800 cm^{-1} , λόγω της δόνησης τάσης του C-H, γ) 1500-800 cm^{-1} και δ) κάτω από 800 cm^{-1} . Οι δύο τελευταίες είναι μέρος της περιοχής του δακτυλικού αποτυπώματος και περιέχουν

πολλές και αλληλοκαλυπτόμενες κορυφές, που είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια και οφείλονται σε δονήσεις της μονάδας του σακχάρου (R. Kizil et al, 2002). Στην περιοχή $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, αναγνωρίζονται: α) οι δονήσεις κάμψης και παραμόρφωσης των δεσμών C-H, στις συχνότητες ($1470- 1415 \text{ cm}^{-1}$), β) οι δονήσεις κάμψης του C-O-H ($1409-1404 \text{ cm}^{-1}$) και η δόνηση κάμψης της πλευρικής αλυσίδας – CH₂OH ($1247-1242 \text{ cm}^{-1}$) (R. Kizil et al, 2002, G. Zervakis, et al, 2012). Οι χαρακτηριστικές δονήσεις των κυρίαρχων μορίων των σακχάρων εμφανίζονται μεταξύ $1200-800 \text{ cm}^{-1}$ και συγκεκριμένα: α) η δόνηση τάσης του γλυκοζιτικού δεσμού C-O-C ($1165- 1130\text{cm}^{-1}$), β) οι δονήσεις τάσης των δεσμών C-C, O-H, C-O, που υπάρχουν στον δακτύλιο και στους υποκαταστάτες του δακτυλίου του σακχάρου με πολλαπλές κορυφές μεταξύ $1122-1035 \text{ cm}^{-1}$, γ) η δόνηση του (1->4) γλυκοζιτικού δεσμού στα 930 cm^{-1} και δ) οι δονήσεις α- και β- ανωμερών (~ 898 και $\sim 845 \text{ cm}^{-1}$) . Οι απορροφήσεις κάτω από τα 800 cm^{-1} , έχουν αποκωδικοποιηθεί σε πολύ μικρότερο βαθμό και αποδίδονται σε σκελετικές δονήσεις του πυρανοζικού δακτυλίου. Μελέτες σε υδατάνθρακες έχουν δείξει ότι εμφανίζονται κύριες κορυφές στα 627 και 581 cm^{-1} καθώς και δευτερεύουσες μεταξύ 560 και 400 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε σκελετικές δονήσεις του πυρανοζικού δακτυλίου. (M. Kacurakova, 2000; G. Zervakis, et al, 2012, R. Kizil et al, 2002)

Χαρακτηριστικές απορροφήσεις των πρωτεϊνών στην υπέρυθρη περιοχή $4000-400\text{cm}^{-1}$

Οι πρωτεΐνες, είναι γραμμικά βιολογικά πολυμερή αποτελούμενα από αμινοξέα. Οι πρωτεΐνες προκύπτουν από το συνδυασμό 20 διαφορετικών αμινοξέων τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με πεπτιδικό δεσμό. Ο πεπτιδικός δεσμός δημιουργείται από την ένωση της αμινομάδας του ενός αμινοξέος με την καρβοξυλομάδα του επόμενου αμινοξέος



Ο πεπτιδικός δεσμός των πρωτεϊνών δίνει εννέα χαρακτηριστικές κορυφές, οι οποίες ονομάζονται αμίδιο A, B και I - VII. Το αμίδιο I αποδίδει την εντονότερη ζώνη απορρόφησης, που οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O (~80 %) και στην εντός του επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-N (~20 %) με μέγιστο κοντά στα 1660 cm^{-1} (M. Carbonaro, 2006; G. Zervakis, et al, 2012; J. Kong and S. Yu, 2007).

Το αμίδιο II προκύπτει από τη δόνηση κάμψης του δεσμού N-H (40-60%) και από τη δόνηση τάσης του δεσμού C-N (18-40 %) με μέγιστη κορυφή ~ 1550 – 1520 cm^{-1} (M. Carbonaro, 2006; G. Zervakis, et al, 2012, 2006; J. Kong and S. Yu, 2007; D. Naumann, 2013).

Το αμίδιο III εμφανίζεται στα ~1320 cm^{-1} , ως αποτέλεσμα των συνδυαστικών δονήσεων της έκτασης του δεσμού C-N, της παραμόρφωσης του δεσμού N-H του αμιδικού δεσμού και των ταλαντώσεων των ομάδων CH_2 (γλυκίνη και προλίνη) (G. Zervakis, et al, 2012; M. Ahmad and S. Benjakul, 2011).

Τα αμίδια III έως VII, αποδίδουν πολύπλοκες ζώνες απορρόφησης και εξαρτώνται από το δυναμικό του πεδίου, τη φύση των πλευρικών αλυσίδων και τους δεσμούς υδρογόνου. Η δόνηση κάμψης του O-C-N, χαρακτηρίζει το αμίδιο IV (625–767 cm^{-1}), ενώ οι εκτός του επιπέδου κάμψεις των δεσμών N-H (αμίδιο V) και C=O (αμίδιο VI) αποδίδουν κορυφές στα 640–800 cm^{-1} και 537–606 cm^{-1} αντίστοιχα. (J. Kong and S. Yu, 2007)

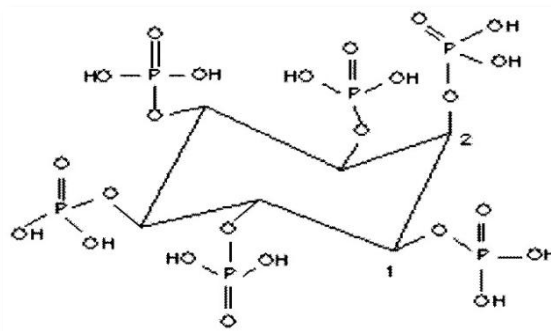
Χαρακτηριστικές απορροφήσεις του DNA και RNA στην υπέρυθρη περιοχή 4000-400 cm^{-1}

Τα δομικά συστατικά του DNA και RNA είναι: α) ένα σάκχαρο (δεοξυριβόζη ή ριβόζη), β) τέσσερις βάσεις (αδανίνη, κυτρίνη, γουανίνη, θυμίνη ή ουρακίλη) γ) φωσφοδιεστερικές ομάδες τα σάκχαρα στο πολυμερές μόριο. Οι απορροφήσεις του DNA ομαδοποιούνται βασικά σε τέσσερις περιοχές του φάσματος: α) 1800-1500 cm^{-1} , όπου χαρακτηρίζονται από τις δονήσεις τάσεις των διπλών δεσμών C=N, C=O και C=C, που υπάρχουν στις βάσεις, β) 1500-1250 cm^{-1} , οφειλόμενες στις πεντόζες, γ) 1250-1000 cm^{-1} , λόγω των αντισυμμετρικών (~1250-1220 cm^{-1}) και συμμετρικών (1085-1090 cm^{-1}) τάσεων των φωσφοδιεστερικών δεσμών και δ) κάτω από τα 1000 cm^{-1} , εξαιτίας των συνδυαστικών δονήσεων των φωσφοδιεστερικών ομάδων και των σακχάρων. (A. W. Parker and S. J. Quinn, 2013; Zervakis, et al, 2012).

Χαρακτηριστικές απορροφήσεις άλλων μορίων στην υπέρυθρη περιοχή 4000-400 cm^{-1}

1) Εκτός των προαναφερθέντων βιομορίων, είναι γνωστό ότι στα ξηρά φασόλια περιέχεται και φυτικό οξύ ή μυο-ινοσιτόλη ή εξαφωσφορική InsP6, το οποίο αποτελείται από τον δακτύλιο της ινοσιτόλης, υποτατεστημένο με έξι φωσφορικές ομάδες όπως απεικονίζεται στην εικόνα 6.1.1. Η πιο χαρακτηριστική απορρόφησης του, εμφανίζεται στις συχνότητες 2300 -2200 cm^{-1} , ως μία μικρή σε ένταση αλλά φαρδιά κορυφή, εξαιτίας της δόνησης τάσης του δεσμού –O-H, της ομάδας O=P-OH (Nakanishi, 1977).

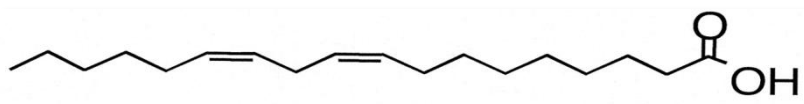
Επίσης στην περιοχή $1200-900\text{ cm}^{-1}$, εμφανίζονται τέσσερις κορυφές: 1170 cm^{-1} , 1124 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} και 970 cm^{-1} εξαιτίας των δονήσεων των δεσμών $\text{P}=\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ και $-\text{PO}_3$, αντίστοιχα. Ισχυρότερη από τις τέσσερις είναι στα 1070 cm^{-1} (Ishiguro T. et al, 2003).



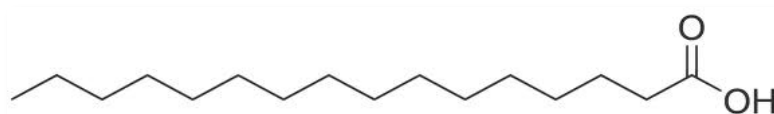
Εικόνα 6.1.1: Μόριο του φυτικού οξέος

2) Επίσης ένα άλλο σημαντικό μόριο που απαντάται είναι το νερό, αφού αποτελεί περίπου το 10% του βάρους των ξηρών φασολιών. Εξαιτίας των δονήσεων τάσης των δεσμών $\text{O}-\text{H}$, υπάρχει έντονη και φαρδιά κορυφή στα $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ και οι δονήσεις κάμψης δίνουν μία ασθενέστερη συγκριτικά αλλά αισθητή απορρόφηση στα $1646-1632\text{ cm}^{-1}$ (Pappas C. et al, 2002).

3) Τα λιπίδια που είναι παρόντα στα ξηρά φασόλια αποτελούν μέχρι το 3% του βάρους τους με κυρίαρχους αντιπροσώπους το λινολαϊκό, το παλμιτικό και λινολενικό οξύ. Οι κυριότερες απορροφήσεις στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι στα περίπου 3000 cm^{-1} , λόγω των δονήσεων τάσης $\text{C}-\text{H}$ των *cis* διπλών δεσμών και οι αντίστοιχες αντισυμμετρικές και συμμετρικές τάσεις των $\text{C}-\text{H}$, εμφανίζονται στα 2924 cm^{-1} και 2854 cm^{-1} , αντίστοιχα. Η δόνηση τάσης του καρβονυλίου $\text{C}=\text{O}$ παρουσιάζει κορυφή στα 1745 cm^{-1} . Στις συχνότητες 1462 cm^{-1} και 1377 cm^{-1} , συντονίζονται οι δονήσεις κάμψης των δεσμών $\text{C}-\text{H}$ των CH_2 και CH_3 , συγκεκριμένα η ψαλιδωτή κάμψη της ομάδας $>\text{CH}_2$ και η συμμετρική κάμψη της HCH αντίστοιχα. Ο δεσμός $\text{C}-\text{O}$ δίνει σήμα στα $1125-1095\text{ cm}^{-1}$ και κάτω από την συχνότητα των 1000 cm^{-1} εμφανίζονται αλληλοκαλυπτόμενες κορυφές εξαιτίας των άλλων μορφών δονήσεων της ομάδας $(\text{CH}_2)_n$ (Javidnia K., 2013).



Εικόνα 6.1.2: Λινολαϊκό οξύ



Εικόνα 6.1.3: Παλμιτικό οξύ

Μέχρι τώρα παρουσιάστηκαν βασικές δονήσεις των αντιπροσωπευτικότερων βιομορίων που παρουσιάζονται στα ξηρά φασόλια και σε στην περίπτωση ενός καθαρού μορίου μπορούν να αποδοθούν οι κορυφές σε συγκεκριμένους δεσμούς, συνθήκη που δεν υδφίσταται στα δείγματα που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Αναμένεται λοιπόν κάθε κορυφή να μην οφείλεται σε μία συγκεκριμένη δόνηση ενός δεσμού ή ομάδας αλλά να είναι συνάρτηση πολλών και διαφορετικών δονήσεων, και ιδιαίτερα στην περιοχή κάτω από τα 1600 με 1500 cm^{-1} , που είναι και η περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος.

Πίνακας 6.1.1: Συχνότητες απορρόφησης στην περιοχή του υπερύθρου των κυριότερων ομάδων

Συχνότητα απορρόφησης (cm^{-1})	Απόδοση
3600- 3200	O–H (ισχυρή) των υδροξυλομάδων, N–H (αμίδιο A, B)
3000 -2800	C-H (ισχυρή) δόνησης τάσης
2300-2200	δόνηση τάσης O–H της ομάδας O=P-OH (φυτικό οξύ)
~1740	>C=O (ισχυρή) των εστέρων
1700-1500	C=N, C=O και C=C δόνηση τάσης Κάμψη πουρινικού και πυριμιδινικού δακτυλίου DNA
~1660	Αμίδιο I
1550–1520	Αμίδιο II
1646-1632	Δόνηση κάμψης του H ₂ O
1470-1415	C-H δονήσεις κάμψης και παραμόρφωσης
1409-1404	C-O-H δονήσεις κάμψης
1328–1240	Αμίδιο III
1247-1242	–CH ₂ OH δόνηση κάμψης της πλευρικής αλυσίδας
1250–1220	PO ₂ ⁻ αντισυμμετρική δόνηση φωσφοδιεστερικού δεσμού
~1170	P=O, φυτικού οξέος
1165-1130	C-O-C η δόνηση τάσης του γλυκοζιτικού δεσμού
1122-1035	C-C, C-O-H, C-O, δονήσεις τάσης των δεσμών του δακτυλίου του σακχάρου με πολλαπλές κορυφές
1090–1085	PO ₂ ⁻ συμμετρική δόνηση φωσφοδιεστερικού δεσμού
1070	C-O-P
930 ~898 και ~845	Δόνηση της (1->4) γλυκοζιτικού δεσμού δονήσεις α- και β- ανωμερών
>800 cm^{-1}	Σκελετικές δονήσεις του πυρανοζικού δακτυλίου
800-640	Αμίδιο V (O-C-N)
767-625	Αμίδιο IV NH
606-537	Αμίδιο VI (C=O)

Στον πίνακα 6.1.1 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικότερες απορροφήσεις των ομάδων που αναμένονται στα ξηρά φασόλια και στον 6.1.2 γίνεται προσπάθεια ερμηνείας των κυριότερων κορυφών που σημειώθηκαν μεταξύ των 61 φασμάτων των αντίστοιχων δειγμάτων

Πίνακας 6.1.2: Απόδοση των κυριότερων κορυφών των ληφθέντων φασμάτων

Συχνότητα απορρόφησης (cm ⁻¹)	Απόδοση
3479-3303	Δόνηση τάσης των –OH και N-H
2937-2930	Δόνηση τάσης των C-H
2300-2200	O=P-OH δόνηση τάσης (φυτικό οξύ)
1742-1739	Τάση καρβονυλίου (εστέρες)
1664-1642	Αμίδιο I: τάση καρβονυλίου και κάμψη C-N Διπλοί δεσμοί C=C, C=N, C=O Παραμόρφωση N-H, Δόνηση κάμψης του H ₂ O
1562-1543	Αμίδιο II: κάμψη N-H Κάμψη πουρινικού και πυριμιδινικού δακτυλίου DNA
1414-1404	Δόνηση τάσης και παραμόρφωσης C-H Δονήσεις κάμψης C-O-H
1247-1242	Κάμψη πλευρικής αλυσίδας CH ₂ OH Ασύμμετρη τάση του φωσφοδιεστερικού PO ₂ ⁻ (εστέρες)
1169-1153	C-O-C η δόνηση τάσης του γλυκοζιτικού δεσμού
1097-1080	PO ₂ ⁻ συμμετρική δόνηση φωσφοδιεστερικού δεσμού Δόνηση κάμψης C-O-H
933-936	Δόνηση της (1->4) γλυκοζιτικού δεσμού
850-861	α- και β-ανωμερή

6.2 Στατιστική επεξεργασία των φασμάτων FT-IR των οσπρίων

6.2.1 Διαχωριστική ανάλυση για την βοτανική διαφοροποίηση μεταξύ *P. Vulgaris* και *P. Coccineus*

Τα συνολικά 61 φάσματα των αντίστοιχων 61 δειγμάτων (πίνακας 5.1.1) εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να υποστούν διαχωριστική ανάλυση (Discriminant Analysis) βάση του είδους τους *P. Vulgaris* και *P. Coccineus*. Οι φασματικές περιοχές που επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

1^η επιλογή: 1800 -1488 cm⁻¹: Σε αυτήν περιοχή τους φάσματος είναι γνωστό ότι εμφανίζονται ισχυρές απορροφήσεις στα ~1740 cm⁻¹, εξαιτίας της τάσης του καρβονυλίου, που αφορούν κυρίως εστέρες. Σε μικρότερη συχνότητα (1600-1690 cm⁻¹) αλλά με μεγάλη ένταση εμφανίζεται η απορρόφηση του αμιδίου I, η οποία οφείλεται κυρίως στις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O και σε μικρότερο βαθμό στην εντός του επιπέδου δόνηση κάμψης του δεσμού C-N. Στα ~1550 cm⁻¹ εμφανίζεται η κορυφή του αμιδίου II, από τη δόνηση κάμψης του δεσμού N-H και από τη δόνηση τάσης του δεσμού C-N. Οι δύο αυτές απορροφήσεις είναι σημαντικές ενδείξεις της ύπαρξης πρωτεϊνών, όπως αναμένεται άλλωστε. Μεταξύ 1700-1500 cm⁻¹, επίσης απορροφούν οι πέντε βάσεις: ουρακίλη, θυμίνη, γουανίνη, αδερίνη και κυτοσίνη, που αποτελούν συστατικά του γενετικού υλικού (DNA, RNA), εξαιτίας της δονήσεων εντός του επιπέδου και της δόνησης τάσης των διπλών δεσμών (C=C, C=N) που περιέχουν. Οι δονήσεις τάσεις των διπλών δεσμών, δεν εμφανίζονται μόνο στους πουρινικούς και πυριμιδινικούς δακτυλίους, αλλά και σε πλήθος άλλα μακρομόρια (όπως λιπίδια) και μικρότερα μόρια, οι οποίες ενισχύουν το σήμα στην περιοχή. Δυστυχώς κοντά στα 1640 cm⁻¹, αποδίδουν και τα μόρια του νερού τη δεύτερη συμμετρική δόνηση τάσης που υφίστανται. Το γεγονός αυτό μπορεί να καλύπτει τις κορυφές άλλων χαρακτηριστικών ομάδων, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνει την αποκάλυψη των διαφοροποιήσεων, που είναι και το ζητούμενο της παρούσας εργασίας.

2^η επιλογή: 1800-1194 cm⁻¹. Κάτω από την συχνότητα των 1488 cm⁻¹, εμφανίζονται οι απορροφήσεις των δονήσεων κάμψεων C-H. Αυτό αφορά στην ασύμμετρη και συμμετρική δόνηση κάμψης της - CH₃ με μέτριας έντασης κορυφής στα 1470-1430 cm⁻¹ και 1385-1370 cm⁻¹ αντίστοιχα, αλλά και στην ψαλιδωτή συμμετρική κάμψη της >CH₂ στα ~1440-1480 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές αποτελούν σήματα όλων των οργανικών και ενώσεων και συνεπώς δεν παραπέμπουν σε κάποιο συγκεκριμένο βιομόριο. Επίσης στην περιοχή εμφανίζονται απορροφήσεις λόγω των δονήσεων κάμψεων των δεσμών C-O-H (~1340- 1410 cm⁻¹) και στην εκτός του επιπέδου δόνηση

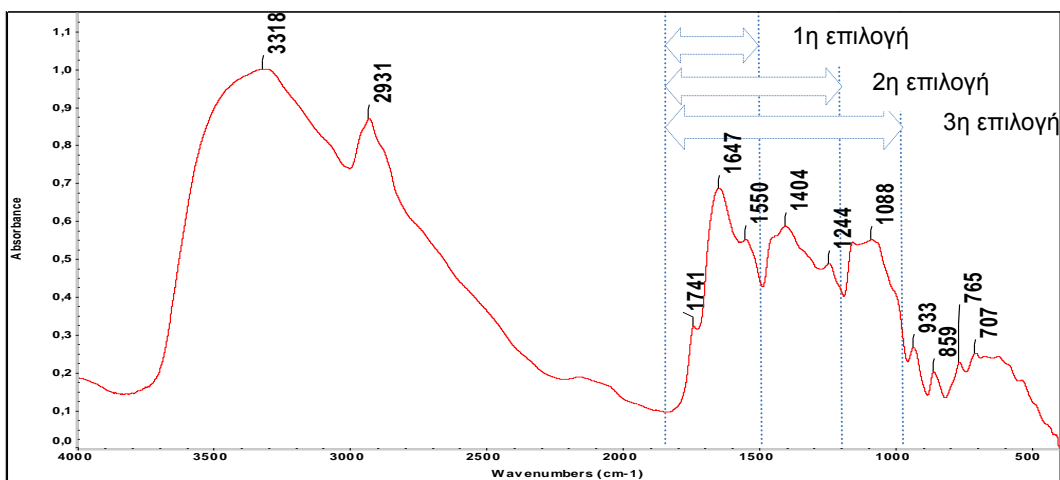
της ομάδας $-CH_2OH$ κοντά 1242 cm^{-1} . Οι δύο αυτές απορροφήσεις οφείλονται στην πλευρική ομάδα των σακχάρων τα οποία αποτελούν συστατικό των υδατανθράκων αλλά και του γενετικού υλικού. Στα $1240-1310\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται η απορρόφηση του αμιδίου III ως ασθενή κορυφή και είναι χαρακτηριστική ένδειξη της ύπαρξης των πρωτεϊνών. Σημαντική απορρόφηση για την συγκεκριμένη περιοχή, αποτελεί η αντισυμμετρική δόνηση του φωσφοδιεστερικού δεσμού, η οποία δίνει μία ισχυρή απορρόφηση στα $1220-1250\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδεται στους φωσφοδιεστερικούς δεσμούς, που περιέχονται στο DNA και RNA.

3^η επιλογή: $1800-954\text{ cm}^{-1}$. Από τα $1190-954\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται, επιπλέον των όσων ήδη αναφέρθηκαν, και η συμμετρική δόνηση των φωσφοδιεστερικών ομάδων με ισχυρή απορρόφηση στα $1085-1091\text{ cm}^{-1}$ αλλά και οι δονήσεις τάσης των γλυκοζιτικών δεσμών C-O-C ($1160-1130\text{ cm}^{-1}$) και των C-O, C-O-H, C-C των δακτυλίων των σακχάρων στα $1035-1122\text{ cm}^{-1}$. Με άλλα λόγια οι κορυφές οφείλονται κυρίως στα σάκχαρα των υδατανθράκων και ακολούθως στο DNA.

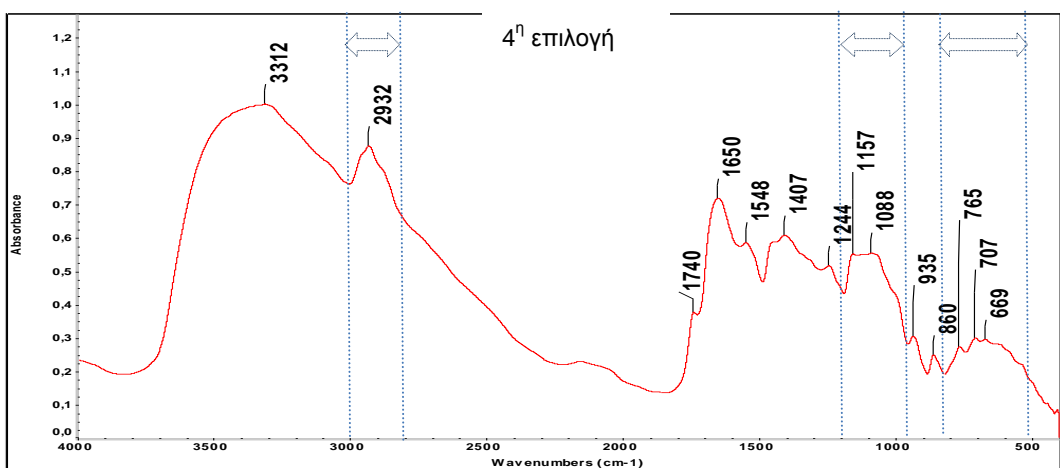
4^η επιλογή: οι περιοχές $3003-2820$ και $1190-954$ και $817-505\text{ cm}^{-1}$. Η πρώτη περιοχή μεταξύ 3003 και 2820 cm^{-1} αναφέρεται στις δονήσεις τάσης-συμμετρικές και ασύμμετρες- μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου, οι οποίες ενυπάρχουν σε όλα τα βιομόρια, όπως υδατάνθρακες, DNA, πρωτεΐνες, λιπίδια. Επειδή οι απορροφήσεις εξαρτώνται όχι μόνο από τη δόνηση ή παραμόρφωση ενός συγκεκριμένου δεσμού αλλά και από τα γειτονικά προς αυτόν άτομα ή ομάδες καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις και την τελική στερεοδιάταξη του μορίου, υπάρχει περίπτωση κάτω από την «ομπρέλα» της μέγιστης κορυφής να «κρύβονται» τέτοιες πληροφορίες, οι οποίες να οδηγήσουν στην διαφοροποίηση των δειγμάτων. Η δεύτερη περιοχή $1194-954\text{ cm}^{-1}$, έχει συζητηθεί ήδη παραπάνω και αφορά κυρίως στα σάκχαρα και φωσφοδιεστερικούς δεσμούς. Η τρίτη περιοχή, είναι η πιο δύσκολη να αποκρυπτογραφηθεί και ιδιαίτερα στα δείγματα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, όπου το πλήθος των μορίων είναι θεωρητικώς άπειρα. Ωστόσο μελέτες σε υδατάνθρακες έχουν δείξει ότι εμφανίζονται κύριες κορυφές στα 627 και 581 cm^{-1} καθώς και δευτερεύουσες μεταξύ 560 και 400 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε σκελετικές δονήσεις του πυρανοζικού δακτυλίου. Επίσης, στα $625-767\text{ cm}^{-1}$ και $640-800$ αποδίδονται αντίστοιχα σε απορροφήσεις του αμιδίου IV και V και αφορούν στις δονήσεις εκτός επιπέδου των δεσμών NH και C=O. Τέλος είναι γνωστό ότι στην περιοχή αυτή εμφανίζουν κορυφές και οι αρωματικές ενώσεις.

Στις εικόνες 6.2.1 και 6.2.2, παρουσιάζονται από ένα τυπικό φάσμα που ελήφθησαν από δείγμα φασολιού γίγαντα (δείγμα F20) και κοινού φασολιού (δείγμα F08). Επίσης

στο πρώτο φάσμα έχουν σχεδιαστεί οι τρεις πρώτες επιλογές της ανάλυσης και στο δεύτερο φάσμα απεικονίζεται η τέταρτη επιλογή, χάρην ευκρίνειας.



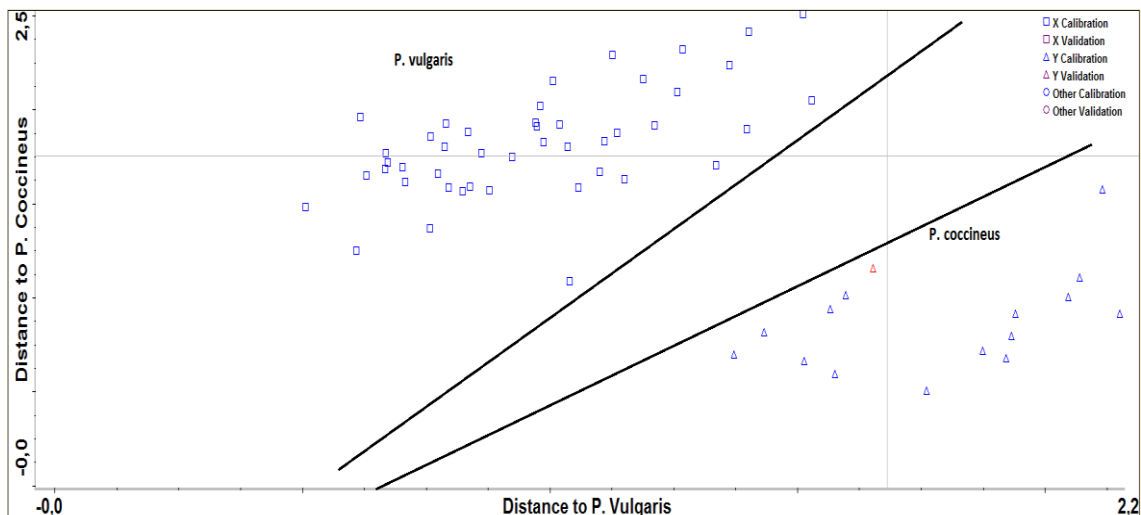
Εικόνα 6.2.1: *P. coccineus* - China- Matoukoglou- F20



Εικόνα 6.2.2: *P. vulgaris*- Mexican Awash Melka- Ethiopia-3alfa- small-F08

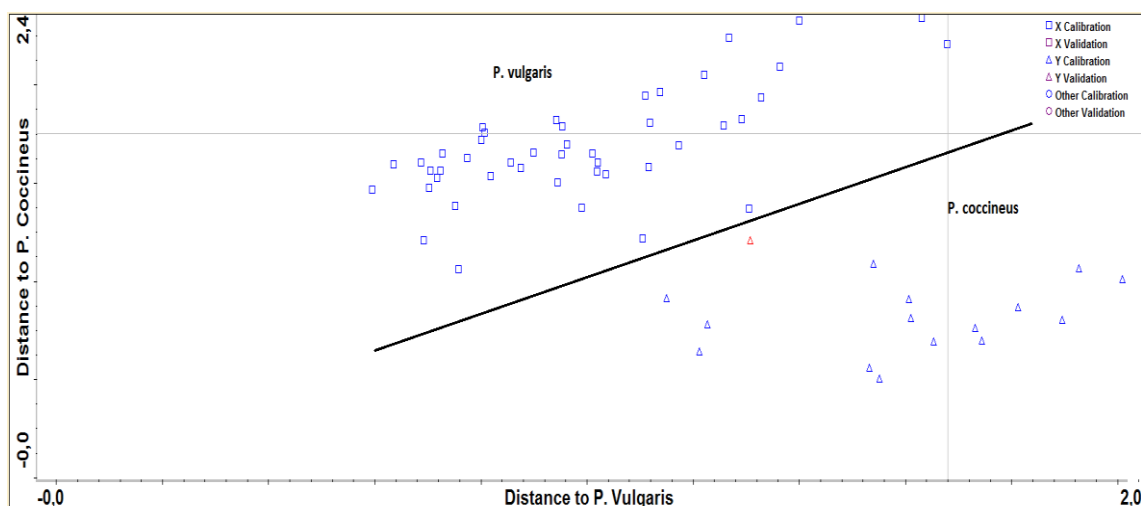
Αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης για την βοτανική διαφοροποίηση μεταξύ P. Vulgaris και P. Coccineus

1) Στην πρώτη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε και αφορούσε τις συχνότητες από 1800 έως 1488 cm^{-1} , χρησιμοποιήθηκαν 14 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Όπως γίνεται φανερό από την εικόνα 6.2.3, τα 16 δείγματα του είδους *P. Coccineus* (γίγαντες) διαχωρίστηκαν πλήρως από τα 45 δείγματα του είδους *P. Vulgaris* (κοινά φασόλια)



Εικόνα 6.2.3: Διαχωρισμός μεταξύ των ειδών *P. Coccineus* και *P. vulgaris* στην περιοχή 1800-1488 cm^{-1}

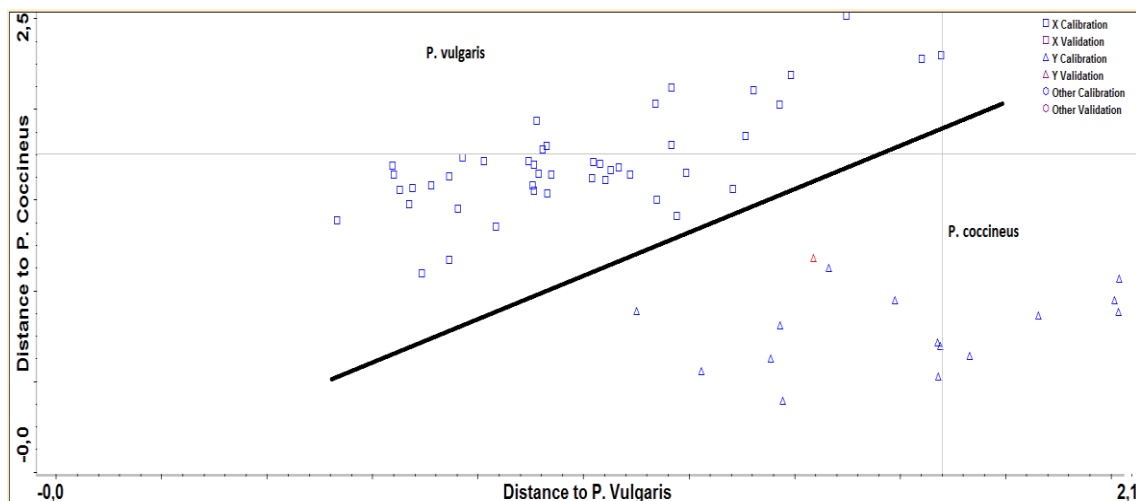
2) Στην δεύτερη περιοχή, από 1800- 1194 cm^{-1} , χρησιμοποιήθηκαν επίσης 14 κύριες συνιστώσες, οι οποίες αναφέρονται πάνω από το 99,9% της φασματικής μεταβολής της περιοχής που επιλέχθηκε. Στην εικόνα 6.2.4, φαίνεται ότι η διαχωριστική ανάλυση επιτεύχθηκε και σε αυτή την περίπτωση. Συγκρίνοντας τις εικόνες 6.2.3 και 6.2.4 γίνεται φανερό ότι η φασματική περιοχή 1190-954 cm^{-1} μάλλον δυσχεραίνει τον διαχωρισμό των δειγμάτων ανά είδος. Έτσι παρόλα που προστέθηκαν δεδομένα που αφορούσαν στις απορροφήσεις του αμιδίου II, της αντισυμμετρικής δόνησης του φωσφοδιεστερικού δεσμού, των δονήσεων των δεσμών O-H, της ομάδας $-\text{CH}_2\text{OH}$ και C-H ο διαχωρισμός έγινε δυσκολότερος.



Εικόνα 6.2.4: Διαχωρισμός μεταξύ των ειδών *P. Coccineus* και *P. vulgaris* στην περιοχή 1800-1194 cm^{-1}

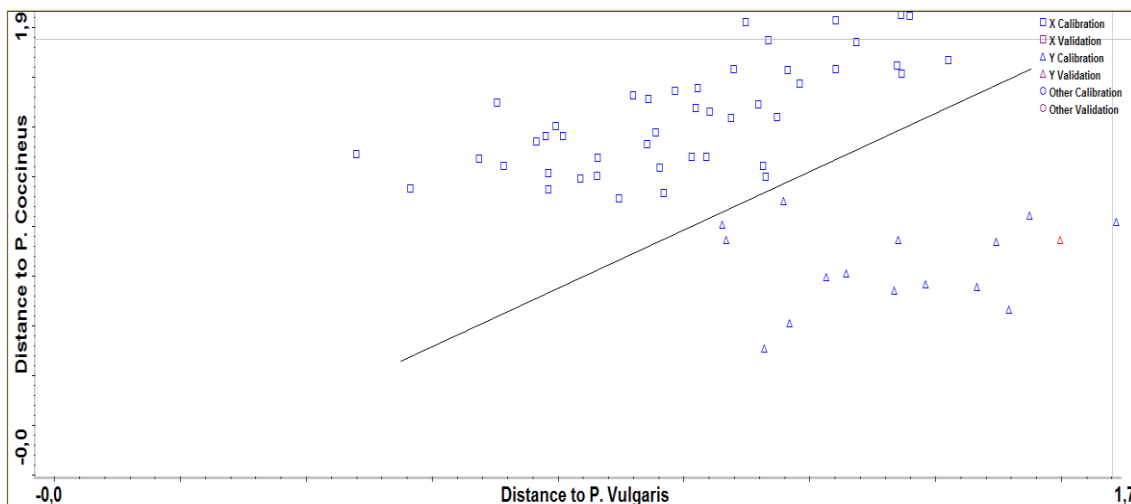
3) Η τρίτη περιοχή 1800-954 cm^{-1} , έγινε ανάλυση των δειγμάτων στην περιοχή του φάσματος, χρησιμοποιώντας επίσης 14 κύριες συνιστώσες με ποσοστό μεταβολής

πάνω από 99%. Ο διαχωρισμός ήταν δυνατός και σε αυτή την περιοχή, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.2.5. Συγκρίνοντας τα τρία αυτά αποτελέσματα, συμπεραίνεται ότι η πρόσθεση της περιοχής $1190-854\text{ cm}^{-1}$ στην ανάλυση των δειγμάτων είχε ως αποτέλεσμα να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός σε σχέση με την περιοχή $1800-1190\text{ cm}^{-1}$ και εφάμιλλος σχεδόν με αυτόν της περιοχής $1800-1488\text{ cm}^{-1}$. Με άλλα λόγια η ύπαρξη των σακχάρων στην περιοχή αυτή (δονήσεις τάσης των δεσμών C-O, C-C) και των φωσφοδιεστερικών ομάδων λειτουργούν θετικά για τον επιθυμητό διαχωρισμό.



Εικόνα 6.2.5: Διαχωρισμός μεταξύ των ειδών *P. Cocchineus* και *P. vulgaris* στην περιοχή $1800-954\text{ cm}^{-1}$

4) Η τέταρτη επιλογή για την διαχωριστική ανάλυση των δειγμάτων βάση του είδους τους, αφορούσε στις επιλογές τριών φασματικών περιοχών. Επιλέχθηκαν οι φασματικές $3003-2819\text{ cm}^{-1}$ και $1190-954\text{ cm}^{-1}$ παράλληλα με την πρώτη παράγωγο της περιοχής $817 - 505\text{ cm}^{-1}$. Χρησιμοποιήθηκαν 20 κύριες συνιστώσες, που περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής και ο διαχωρισμός υπήρξε επιτυχής, όπως απεικονίζονται στην εικόνα 6.2.6. Συγκρίνοντας το αποτέλεσμα αυτό με τα άλλα τρία, παρατηρείται ότι ο διαχωρισμός αν και επιτυχής δεν είναι ισάξιος με εκείνους που προέκυψαν με τις φασματικές περιοχές που περιγράφηκαν παραπάνω. Ήδη σχολιάστηκε ότι η περιοχή $1190-954\text{ cm}^{-1}$, μάλλον δυσκολεύει τον διαχωρισμό. Σε αυτό έρχεται να προστεθεί η περιοχή $817-505\text{ cm}^{-1}$, στην οποία εκ των πραγμάτων απορροφούν και πολύ μικρά μόρια τα οποία δεν προσδιορίζονται εύκολα και η περιοχή $3003-2819\text{ cm}^{-1}$, που αφορά επίσης πλήθος οργανικών ενώσεων. Το συνολικό αποτέλεσμα δεν είναι απογοητευτικό αλλά ούτε και το βέλτιστο. Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι ο συγκεκριμένος συνδυασμός των περιοχών επιλέχθηκε με αφορμή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων του είδους *P. Vulgaris* σε ξένα και εισαγωγής.



Εικόνα 6.2.6: Διαχωρισμός μεταξύ των ειδών *P. Coccineus* και *P. vulgaris* στην συνδυαστική περιοχή $3003-2800\text{ cm}^{-1}$ και $1190-954\text{ cm}^{-1}$ και $817-505\text{ cm}^{-1}$

5) Αν και δεν καταγράφονται τα αποτελέσματα στην παρούσα εργασία, η ανάλυση έγινε και σε άλλες φασματικές περιοχές:

α) $1800-819\text{ cm}^{-1}$, με σκοπό να συμπεριληφθούν οι 1->4 και 1->6 γλυκοζιτικοί δεσμοί, αλλά το αποτέλεσμα ήταν τρία δείγματα να μην διαχωριστούν σωστά.

β) Το ίδιο αποτέλεσμα υπήρξε και για την περιοχή $1190-954\text{ cm}^{-1}$, επειδή όπως φάνηκε στην εικόνα 6.2.4 ενίσχυε τον διαχωρισμό, αλλά από μόνη της προφανώς δεν περικλείει αρκετές πληροφορίες για έναν ικανοποιητικό διαχωρισμό.

γ) Ανάλυση έγινε και στην περιοχή $1723-1488\text{ cm}^{-1}$, και το αποτέλεσμα ήταν λίγο χειρότερο από αυτό της περιοχής $1800-1488\text{ cm}^{-1}$. Το γεγονός που δείχνει ότι το εστερικό καρβονύλιο δεν παίζει σημαντικό ρόλο στη διαφοροποίηση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

δ) Επίσης η διαχωριστική ανάλυση στις περιοχές $1488-1189\text{ cm}^{-1}$, $1488-954\text{ cm}^{-1}$ και $1488-819\text{ cm}^{-1}$, δεν διαχώρισαν σωστά δύο δείγματα στις δύο πρώτες περιοχές αντίστοιχα και ένα στην τρίτη περιοχή. Το γεγονός αυτό σηματοδοτεί τη σημαντικότητα της περιοχής $1800-1488\text{ cm}^{-1}$.

ε) Τέλος πραγματοποιήθηκε διαχωριστική ανάλυση και στις περιοχές $3920-818\text{ cm}^{-1}$ και $3000-818\text{ cm}^{-1}$, στις οποίες η διαφοροποίηση ήταν πλήρης και σαφής.

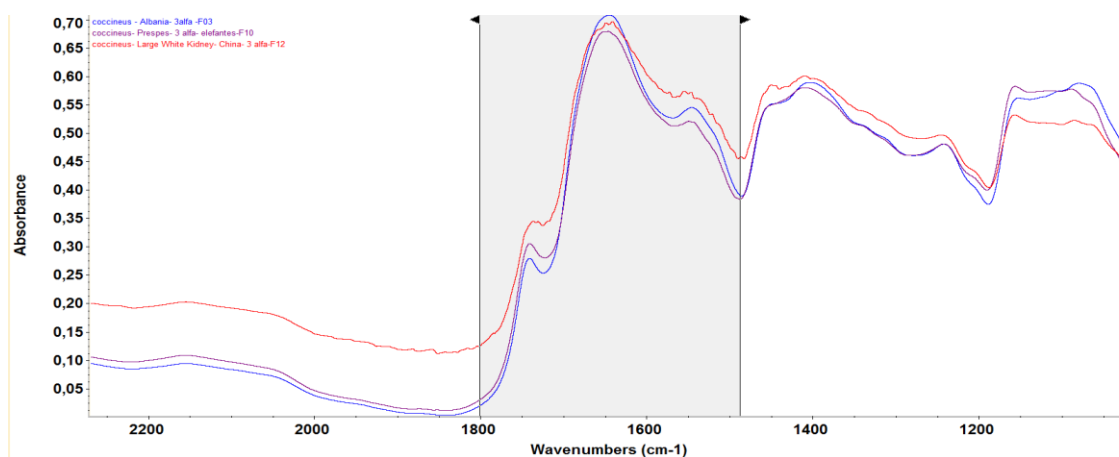
Το συμπέρασμα, που συνάγεται είναι ότι η διαχωριστική ανάλυση των 16 δειγμάτων του είδους *P. Coccineus* από τα 45 του είδους *P. Vulgaris* ήταν επιτυχής σε πολλές περιοχές του φάσματος και ακόμα και σε ολόκληρη την περιοχή, γεγονός που είναι ιδιαίτερα βολικό και χρήσιμο για την πρακτική εφαρμογή της μεθόδου. Επίσης συμπεραίνεται ότι η φασματική περιοχή $1800-1488\text{ cm}^{-1}$ -που χαρακτηρίζεται από τις απορροφήσεις του καρβονυλίου, των αμιδίου I και II, των πουρινικών και πυριμιδινικών βάσεων και των διπλών δεσμών- παίζει καθοριστικό ρόλο στη βέλτιστη

διαφοροποίηση. Οι υπόλοιπες περιοχές μπορούν να προστίθενται, χωρίς να αλλάζουν ουσιαστικά το αποτέλεσμα ως προς την κατηγοριοποίηση αλλά το επηρεάζουν ως προς την σαφήνιά του. Στην συνέχεια θα ακολουθήσει αναλυτική περιγραφή των αποτελεσμάτων που αφορούν σε αυτήν περιοχή.

Αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαχωριστικής ανάλυσης των φασολιών P. Coccineus και P. Vulgaris στην 1η επιλογή του φάσματος

Στη συνέχεια θα περιγραφούν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που υπήρξαν κατά την ανάλυση των συνολικά 61 δειγμάτων προς επίτευξη του διαχωρισμού τους ανά είδος, στην περιοχή του φάσματος 1800-1488 cm^{-1} .

Στην εικόνα 6.2.7, φαίνεται η περιοχή του φάσματος που μελετήθηκε ως προς τη διαχωριστική ικανότητα των δύο ειδών.



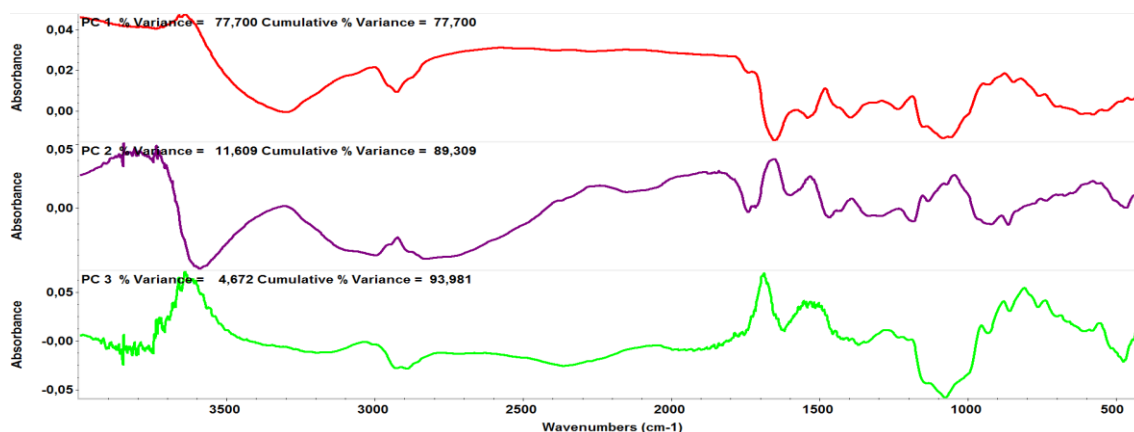
Εικόνα 6.2.7: Εικόνα από την περιοχή του φάσματος 1800-1488 cm^{-1}

Τα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες (κλάσεις): P. Vulgaris, που είναι τα κοινά φασόλια και P. Coccineus που είναι τα φασόλια γίγαντες. Η ανάλυση έγινε με τη χρήση 14 κύριων συνιστωσών όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.2.1. Στην στήλη Full Spectrum Contribution φαίνεται η συμβολή του φάσματος των κύριων συνιστωσών στη μέθοδο, δηλαδή το ποσοστό του συνόλου της φασματικής μεταβολής που περιγράφει, ενώ στην στήλη Analysis Region Contribution φαίνεται το ποσοστό της φασματικής μεταβολής που περιγράφει μόνο στην περιοχή που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί. Είναι επιθυμητό το ποσοστό της φασματικής μεταβολής να είναι πάνω από το 99%, γεγονός που συμβαίνει για τις κύριες συνιστώσες μετά την 8^η.

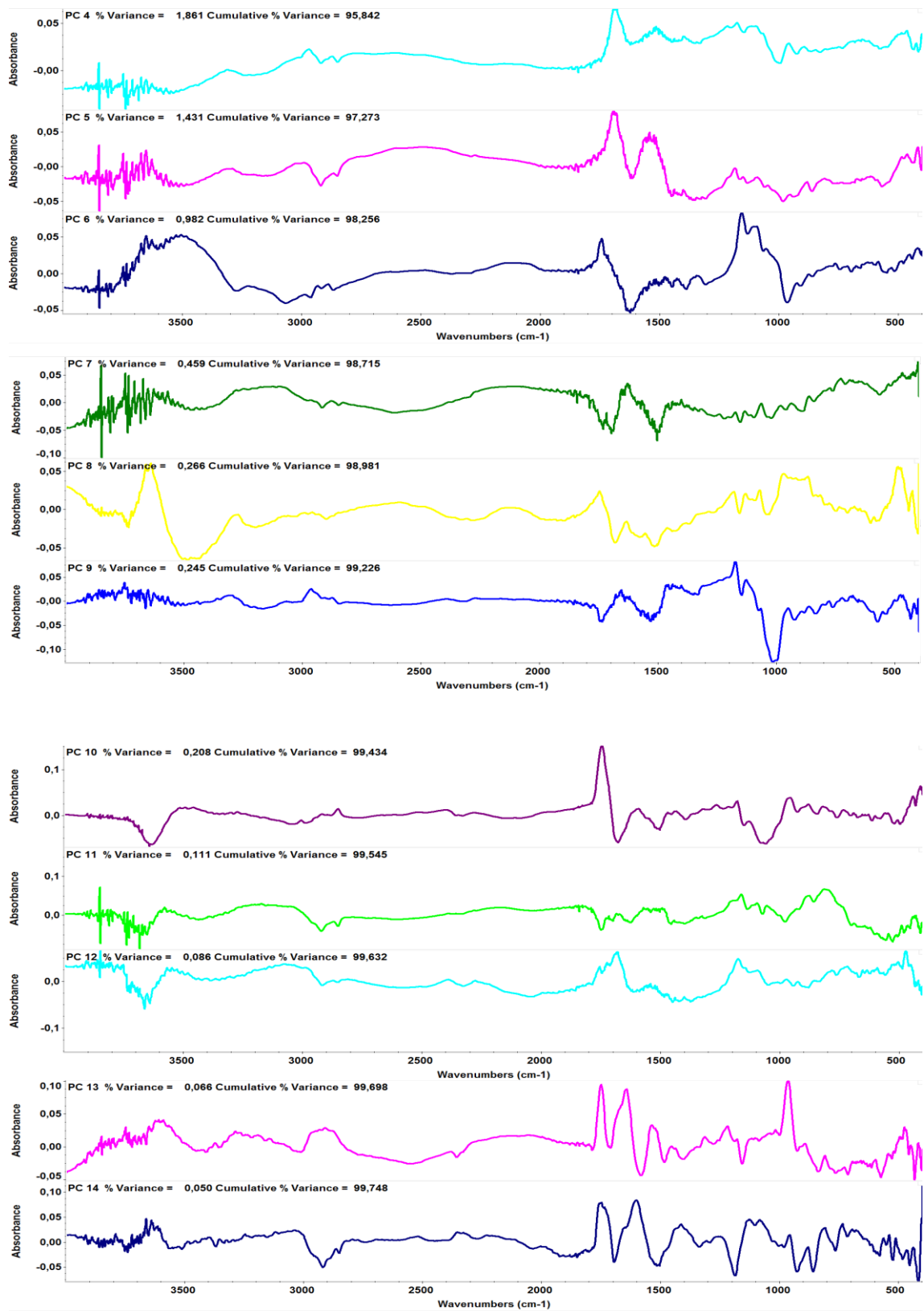
Πίνακας 6.2.1: Κύριες συνιστώσες στην περιοχή 1800-1488 cm^{-1}

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	77,7000	48,8476
2	89,3091	90,7920
3	93,9808	95,6469
4	95,8420	97,5151
5	97,2732	98,8291
6	98,2557	99,3236
7	98,7149	99,6630
8	98,9810	99,7893
9	99,2258	99,8764
10	99,4338	99,9111
11	99,5451	99,9388
12	99,6315	99,9562
13	99,6977	99,9682

Οι 14 κύριες συνιστώσες παρουσιάζονται στην συνέχεια στις εικόνες 6.2.8 και 6.2.9. Γίνεται φανερό ότι εμφανίζουν τις πιο έντονες διαφοροποιήσεις στην περιοχή ~ 1700 - 1500 cm^{-1} και ακολουθεί η περιοχή 1200 - 1000 cm^{-1} . Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα όσα έχουν μέχρι τώρα σχολιαστεί.



Εικόνα 6.2.8: Φάσματα των κύριων συνιστωσών 1, 2 και 3 που χρησιμοποιήθηκαν στην διαχωριστική ανάλυση μεταξύ των ειδών του φασιολίου (1800 - 1488 cm^{-1})



Εικόνα 6.2.9: Φάσματα των κύριων συνιστωσών 4 έως 14 που χρησιμοποιήθηκαν στη διαχωριστική ανάλυση μεταξύ των ειδών του φασολιού (1800-1488 cm⁻¹)

Το αποτέλεσμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ήταν ο πλήρης διαχωρισμός και οι αποστάσεις που μετρήθηκαν δίνονται στον ακόλουθο πίνακα 6.2.2:

Πίνακας 6.2.2: Αποτελέσματα και μετρήσεις της διαχωριστικής ανάλυσης μεταξύ των ειδών του φασολιού

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
1	coccineus - Albania- 3alfa - F03	P. Coccineus	P. Coccineus	1,1564	1,6532
2	coccineus- Prespes- 3 alfa- elephants-F10	P. Coccineus	P. Coccineus	0,8000	1,932
3	coccineus- Large White Kidney- China- 3 alfa-F12	P. Coccineus	P. Coccineus	0,9425	1,5669
4	coccineus- China- Matoukoglou- F20	P. Coccineus	P. Coccineus	0,6999	1,372
5	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants- F21	P. Coccineus	P. Coccineus	0,5077	1,7613
6	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	P. Coccineus	P. Coccineus	0,7166	1,8739
7	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants-F24	P. Coccineus	P. Coccineus	0,9176	1,9404
8	coccineus- Eisagogis- Carrefour- F28	P. Coccineus	P. Coccineus	1,0165	1,5977
9	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	P. Coccineus	P. Coccineus	1,0049	2,0467
10	coccineus- Lefkona Prespes- F33	P. Coccineus	P. Coccineus	1,1068	2,0700
11	coccineus-Bio- Eisagogis- Trofino-F35	P. Coccineus	P. Coccineus	0,9153	2,1506
12	coccineus- Florina & Kastoria-Elliniki gi-F38	P. Coccineus	P. Coccineus	1,5795	2,1158
13	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants- F40	P. Coccineus	P. Coccineus	0,8186	1,4329
14	coccineus- eisagogis- 3 alfa- F43	P. Coccineus	P. Coccineus	0,6663	1,5131
15	coccineus- Kastoria- F44	P. Coccineus	P. Coccineus	0,5961	1,5756
16	coccineus- Prespes- F45	P. Coccineus	P. Coccineus	0,6786	1,9215
17	Aridaia	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,3621	2,2395
18	vulgaris ALUBIA -Argentina F01	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,4013	2,4150
19	vulgaris -Albania- 3 alfa- Large - F02	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,0996	1,6696
20	vulgaris - Great Northern - Canada - Medium -F04	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7021	1,6958

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
21	vulgaris - Chrisoupoli-3alfa-Large- F05	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,6683	1,7724
22	vulgaris Great Northern - Greece- 3 alfa- medium- F06	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,0058	2,1541
23	vulgaris- Ethiopia- Matoukoglou-small- F07	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,1259	2,2923
24	vulgaris- Mexican Awash Melka- Ethiopia-3alfa-small-F08	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,8336	1,8816
25	vulgaris - White flat kidney tali type- China- 3 alfa-large	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,8613	1,7689
26	vulgaris - Madagascar- 3 alfa- mavromatika-F11	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,0572	1,5864
27	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium-F13	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7895	1,9289
28	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium black beans-F14	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,0190	1,9225
29	vulgaris- Australia- Matoukoglou- small green beans-F15	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,5103	2,5088
30	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,6717	1,7204
31	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7077	1,6163
32	vulgaris- Canada- Matoukoglou- barbunia-F18	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,6671	1,6877
33	vulgaris- Canada- Matoukoglou- red beans- F19	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7949	1,5895
34	vulgaris - China- Matoukoglou- Large- F22	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,8228	1,5696
35	vulgaris- Argentina- Matoukoglou- Chorozi- F25	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,8377	1,5919
36	vulgaris- Light Speckled Kidney- China- 3 alfa- barbunia-F26	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,6166	1,9629
37	vulgaris- Argentina- 3 alfa- barbunia-F27	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7875	1,8046
38	vulgaris-Eisagogis- Ena&Ena- medium-F29	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,6087	1,2517

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
39	vulgaris- Eisagogis- Elliniki gi- medium-F31	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,0396	1,0888
40	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,397	1,8963
41	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,1101	1,8328
42	vulgaris- Eisagogis-Trofino- medium-F36	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,035	1,8068
43	vulgaris- Plati Prespes- Agrino- large-F37	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,1879	2,1625
44	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,1502	1,6342
45	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7566	1,3701
46	vulgaris - Eisagogis- 3 alfa- medium-F42	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7730	1,6609
47	vulgaris- Prespes- medium- F46	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,5062	1,4816
48	vulgaris- Prespes- small- F47	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,8769	1,5733
49	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,9873	1,8274
50	vulgaris- America- Northron-F49	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,9705	1,9339
51	vulgaris- Preveza- medium- F50	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,6294	1,653
52	vulgaris-Mantoudi- Agromolt- Chamofasoula- F52	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,9236	1,7481
53	vulgaris- Aminteo- medium- F53	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,7586	1,8567
54	vulgaris- Kalavrita- large- F54	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,9803	2,0216
55	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,136	1,8784
56	Iro	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,2104	1,9181
57	Lida	P. Vulgaris	P. Vulgaris	0,9728	1,9111
58	Myrsini	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,2564	2,094
59	Pyrgetos	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,5291	2,0503
60	Rapsani	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,2681	2,3252
61	Semeli	P. Vulgaris	P. Vulgaris	1,3358	1,7078

Στην συνέχεια παρατίθενται και τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν τις αποστάσεις από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2.

Πίνακας 6.2.3: Αποστάσεις από το 1ο και 2ο κύριο συστατικό κατά την διαχωριστική ανάλυση μεταξύ *P. vulgaris* και *P. coccineus*

Index	Spectrum Title	PC1 Score	PC2 Score
1	coccineus - Albania- 3alfa -F03	-0,43571	-0,31483
2	coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantas-F10	-0,25485	-0,48314
3	coccineus- Large White Kidney- China- 3 alfa-F12	0,14323	0,06650
4	coccineus- China- Matoukoglou- F20	0,03014	-0,14505
5	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants-F21	0,13823	-0,18011
6	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	0,32247	-0,09424
7	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants-F24	0,28211	-0,43891
8	coccineus- Eisagogis- Carrefour- F28	-0,00067	-0,42239
9	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	0,30764	-0,18046
10	coccineus- Lefkona Prespes- F33	-0,03361	-0,2194
11	coccineus-Bio- Eisagogis- Trofino-F35	0,00012	-0,36446
12	coccineus- Florina & Kastoria-Elliniki gi-F38	0,06927	0,07174
13	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants-F40	0,16644	-0,33251
14	coccineus- eisagogis- 3 alfa- F43	0,12735	-0,10719
15	coccineus- Kastoria- F44	0,13290	-0,09814
16	coccineus- Prespes- F45	0,16126	-0,23317
17	Aridaia	-0,59190	0,75289
18	vulgaris ALUBIA -Argentina F01	-0,28930	0,07191
19	vulgaris -Albania- 3 alfa- Large - F02	0,18573	-0,08546
20	vulgaris - Great Northern - Canada - Medium -F04	-0,30222	-0,23628
21	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa-Large- F05	-0,25124	-0,11058
22	vulgaris Great Northern - Greece- 3 alfa- medium-F06	-0,18374	-0,18723
23	vulgaris- Ethiopia-Matoukoglou-small- F07	-0,51016	-0,10759
24	vulgaris- Mexican Awash Melka- Ethiopia-3alfa-small-F08	0,29342	0,34866
25	vulgaris - White flat kidney tali type- China- 3 alfa-large	0,13326	0,24623
26	vulgaris - Madagascar- 3 alfa- mavromatika-F11	0,18562	0,13419
27	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium-F13	0,18496	-0,10374
28	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium black beans-F14	-0,17122	-0,04988
29	vulgaris- Australia- Matoukoglou- small green beans-F15	0,80881	0,49286

Index	Spectrum Title	PC1 Score	PC2 Score
30	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	0,02926	-0,00555
31	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	0,22449	0,00059
32	vulgaris- Canada-Matoukoglou- barbunia-F18	0,09189	-0,17462
33	vulgaris- Canada- Matoukoglou- red beans-F19	0,03864	-0,21534
34	vulgaris - China- Matoukoglou- Large- F22	0,1329	-0,05582
35	vulgaris- Argentina- Matoukoglou- Choroza-F25	-0,28489	-0,25916
36	vulgaris- Light Speckled Kidney- China- 3 alfa- barbunia-F26	0,19950	0,10561
37	vulgaris- Argentina- 3 alfa- barbunia-F27	-0,19899	-0,15162
38	vulgaris-Eisagogis- Ena&Ena- medium-F29	0,22943	0,03055
39	vulgaris- Eisagogis- Elliniki gi- medium-F31	-0,28537	-0,27918
40	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	0,26138	0,20209
41	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	-0,08673	-0,07288
42	vulgaris- Eisagogis-Trofino- medium-F36	0,10666	-0,03513
43	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	-0,12504	0,03368
44	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	-0,37574	0,07169
45	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	0,22447	0,11106
46	vulgaris - Eisagogis- 3 alfa- medium-F42	-0,13983	-0,06702
47	vulgaris- Prespes- medium-F46	0,15842	-0,00466
48	vulgaris- Prespes- small- F47	-0,22258	0,06435
49	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	0,44235	0,13627
50	vulgaris- America- Northron-F49	-0,11808	0,06431
51	vulgaris- Preveza- medium-F50	-0,18818	-0,16722
52	vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula-F52	0,32320	-0,01161
53	vulgaris- Aminteo- medium-F53	0,27069	0,22446
54	vulgaris- Kalavrita- large-F54	0,23406	0,35910
55	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	0,28359	0,12313
56	Iro	0,03905	0,50406
57	Lyda	-0,32561	0,31397
58	Myrsini	-0,36424	0,30654
59	Pyrgetos	-0,41278	0,59118
60	Rapsani	-0,41017	0,28817
61	Semeli	-0,40010	0,27880

6.3 Διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες (είδος *P. Coccineus*) σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»

Επόμενο βήμα ήταν η προσπάθεια διαχωρισμού των 16 δειγμάτων του είδους *P. Coccineus* σε ελληνικά και εισαγόμενα. Σύμφωνα με τις πληροφορίες των προμηθευτών, έξι από αυτά είναι εισαγόμενα και 10 ελληνικής παραγωγής. Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι και τα δέκα εγχώρια δείγματα έχουν προέλθει από την περιοχή των Πρεσπών. Όλα τα δείγματα εισήχθησαν στο λογισμικό TQ Analyst, για την περαιτέρω επεξεργασία και παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3.1.

Πίνακας 6.3.1: Δείγματα φασολιών γίγαντες για την διαχωριστική ανάλυση σε εγχώρια και ξένη παραγωγής

Index	Title	Usage	Class
1	coccineus - Albania- 3alfa -F03	Calibration	NOT Greek
2	coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantas-F10	Calibration	Greek
3	coccineus- Large White Kidney- China- 3 alfa- F12	Calibration	NOT Greek
4	coccineus- China- Matoukoglou- F20	Calibration	NOT Greek
5	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants- F21	Calibration	Greek
6	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	Calibration	Greek
7	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants-F24	Calibration	Greek
8	coccineus- Eisagogis- Carrefour- F28	Calibration	NOT Greek
9	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	Calibration	Greek
10	coccineus- Lefkona Prespes- F33	Calibration	Greek
11	coccineus-Bio- Eisagogis- Trofino-F35	Calibration	NOT Greek
12	coccineus- Florina & Kastoria-Elliniki gi-F38	Calibration	Greek
13	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants- F40	Calibration	Greek
14	coccineus- eisagogis- 3 alfa- F43	Calibration	NOT Greek
15	coccineus- Kastoria- F44	Calibration	Greek
16	coccineus- Prespes- F45	Calibration	Greek

Και σε αυτή την περιοχή επιλέχθηκαν αρκετές φασματικές περιοχές, προς ανάλυση. Συγκεκριμένα:

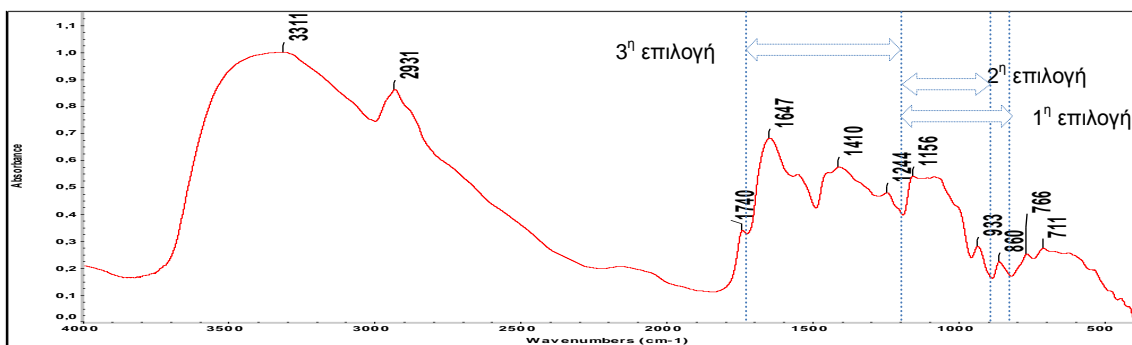
1^η επιλογή: 1190-820 cm⁻¹. Στην περιοχή αυτή του φάσματος εμφανίζονται οι απορροφήσεις που οφείλονται στη συμμετρική δόνηση των φωσφοδιεστερικών ομάδων με ισχυρή απορρόφηση στα 1085-1091 cm⁻¹ αλλά και οι δονήσεις τάσης των δεσμών C-O-C των σακχάρων κοντά στα 1163 cm⁻¹. Επιπλέον συμπεριλαμβάνονται και οι δύο κορυφές στα ~930 cm⁻¹ και 860 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στις δομές των σακχάρων. Άρα οι κορυφές στην περιοχή αυτή αποδίδονται κυρίως στα σάκχαρα των υδατανθράκων και ακολούθως στο DNA.

2^η επιλογή: 1190-881 cm⁻¹: Η περιοχή αυτή περιέχει τις απορροφήσεις των ομάδων που περιγράφηκαν για την περιοχή 1190- 820 cm⁻¹, στερείται όμως τις χαρακτηριστικές ομάδες που συντονίζονται στα 860 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στις ιδιαίτερες διαμορφώσεις των σακχάρων.

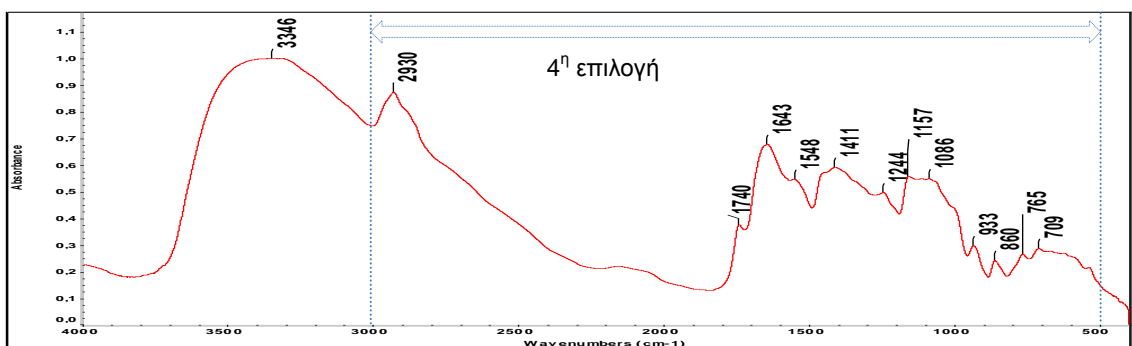
3^η επιλογή: 1723-1189 cm⁻¹: Εδώ αναμένονται οι απορροφήσεις των αμιδίων I, II και III, όπως έχουν ήδη περιγραφεί. Οι τρεις αυτές απορροφήσεις είναι σημαντικές ενδείξεις της ύπαρξης πρωτεϊνών. Μεταξύ 1700-1500 cm⁻¹, επίσης απορροφούν οι πέντε βάσεις, που υπάρχουν στα μόρια DNA και RNA. Σημαντική απορρόφηση δίνει η αντισυμμετρική δόνηση (1220-1250 cm⁻¹) των φωσφοδιεστερικών δεσμών, Στην ίδια περιοχή (1700-1500 cm⁻¹) απορροφούν οι διπλοί δεσμοί (C=C, C=N). Εμφανίζονται οι απορροφήσεις των δονήσεων κάμψεων C-H αλλά λόγω των δονήσεων κάμψεων των δεσμών C-O-H και στην εκτός του επιπέδου δόνηση της ομάδας -CH₂OH. Οι δύο αυτές απορροφήσεις οφείλονται στα σάκχαρα τα οποία αποτελούν κυρίως μέρος των υδατανθράκων αλλά και του γενετικού υλικού.

4^η επιλογή: 3003-510 cm⁻¹: Η περιοχή αυτή του φάσματος περιέχει όλες τις απορροφήσεις που οφείλονται σε όλες τις μορφές των δονήσεων του σκελετού των γραμμικών μακρομορίων μέχρι όλων των χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών μορίων. Δεν συμπεριλαμβάνονται οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις του υδροξυλίου.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται δύο τυπικά φάσματα από τα 16 συνολικά που αναφέρονται στα φασόλια γίγαντες και οι περιοχές που επιλέχθηκαν για την ανάλυση (εικόνες 6.3.1 και 6.3.2)



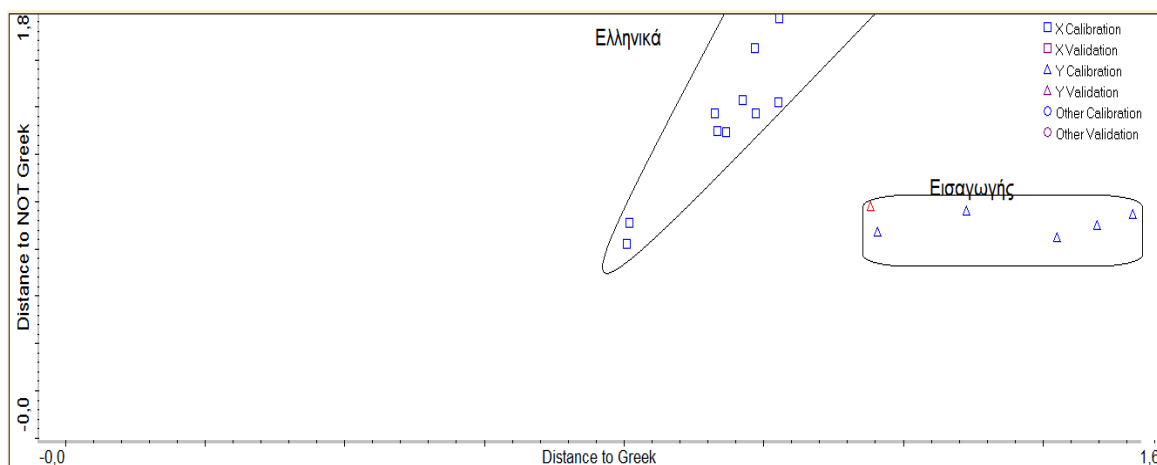
Εικόνα 6.3.1: coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants-F21



Εικόνα 6.3.2: coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23

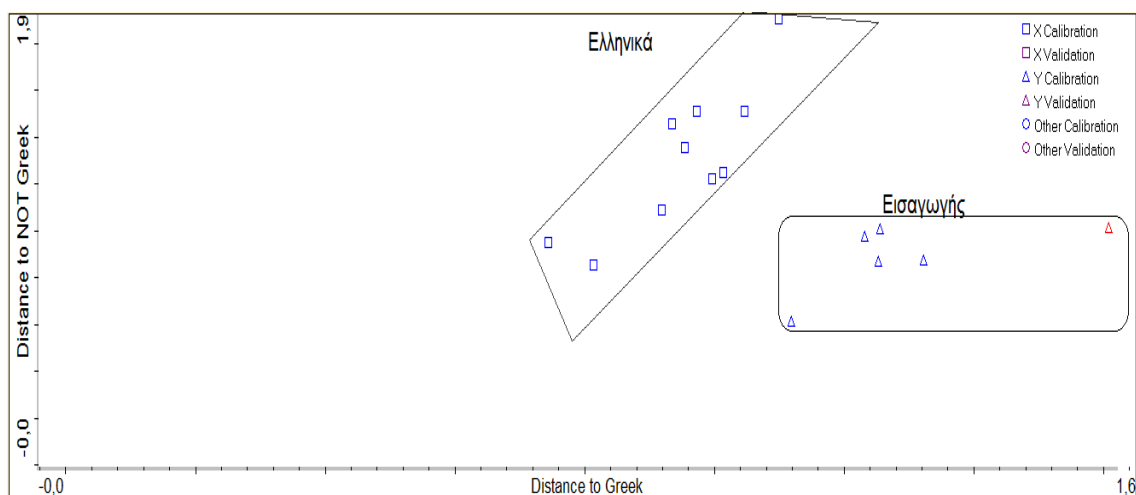
Αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης των φασολιών γίγαντες σε «ελληνικά» και «εισαγόμενα»

1) Η διαχωριστική ανάλυση στην περιοχή $1190-820\text{ cm}^{-1}$, είχε ως αποτέλεσμα τον πλήρη διαχωρισμό των φασολιών γίγαντες σε ελληνικά και εισαγωγής όπως γίνεται φανερό και από την εικόνα 6.3.3. Χρησιμοποιήθηκαν 12 κύριες συνιστώσες. Η περιοχή αυτή του φάσματος που αφορά κυρίως στις απορροφήσεις των ομάδων που εμφανίζονται τόσο στους μονοσακχαρίτες όσο και στους ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες.



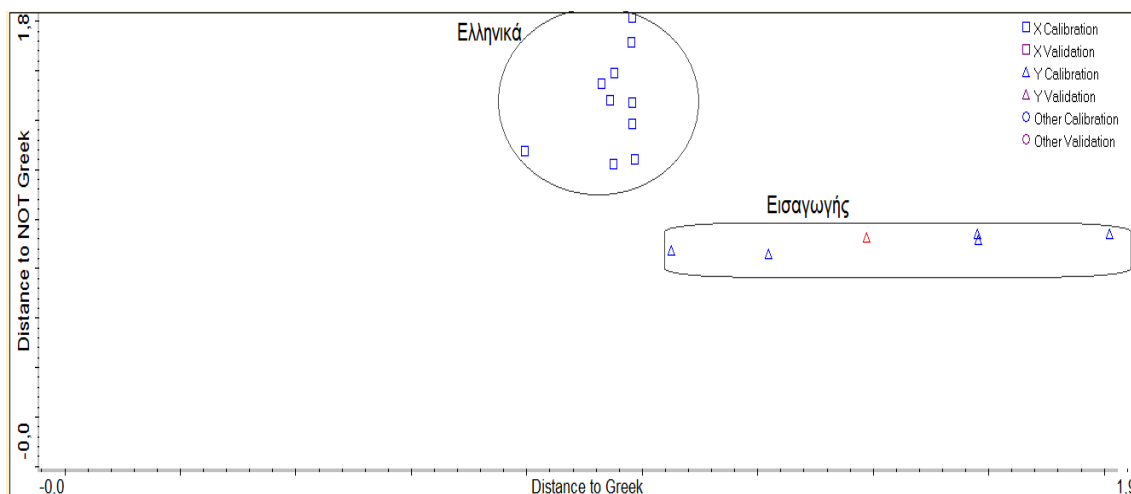
Εικόνα 6.3.3: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης μεταξύ ελληνικών και εισαγόμενων φασολιών του είδους *P. coccineus* στην περιοχή του φάσματος $1190-820\text{ cm}^{-1}$

2) Για την διαχωριστική ανάλυση στην περιοχή $1190-880\text{ cm}^{-1}$, χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες και ο διαχωρισμός ήταν πλήρης, όπως φαίνεται και από την εικόνα 6.3.4. Παρόλα αυτά, ο διαχωρισμός αυτός μάλλον υπολείπεται από εκείνον της περιοχής $1190-820\text{ cm}^{-1}$. Το γεγονός αυτό τονίζει την σημαντικότητα των διαμορφώσεων των δακτυλίων των σακχάρων στην διαχωριστική ανάλυση, καθώς οι απορροφήσεις τους φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο.



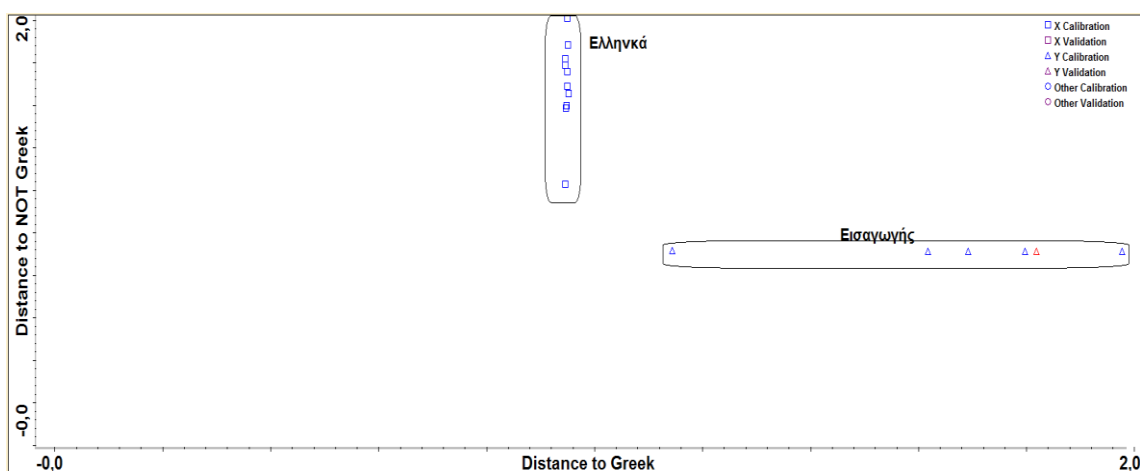
Εικόνα 6.3.4: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης μεταξύ ελληνικών και εισαγόμενων φασολιών του είδους *P. coccineus* στην περιοχή του φάσματος $1190-880\text{ cm}^{-1}$

3) Η ανάλυση στην περιοχή $1723-1189\text{ cm}^{-1}$, έγινε με την χρήση 13 κυρίων συνιστωσών και το αποτέλεσμα εμφανίζεται στην εικόνα 6.3.5. Ο διαχωρισμός αν και πλήρης και σε αυτή την περίπτωση, είναι δύσκολο να χαρακτηριστεί ποιοτικά σε σχέση με τους δύο προηγούμενους. Λαμβάνοντας, όμως, υπόψη δύο παραμέτρους: 1) ότι απαιτεί περισσότερες κύριες συνιστώσες (13 έναντι 10 και 12) σε σχέση με τις δύο προηγούμενες και 2) ότι οι διαφορές των αποστάσεων των δειγμάτων μεταξύ των δύο κατηγοριών είναι μικρότερες σε αυτήν την περίπτωση, θεωρείται μάλλον υποδεέστερο – συγκριτικά πάντα- το αποτέλεσμα. Η φασματική περιοχή αυτή χαρακτηρίζεται από τις απορροφήσεις των αμιδίων I, II και III, των διπλών δεσμών, τις κάμπεις C-H και την αντισυμμετρική δόνηση των φωσφοδιεστερικών ομάδων, που παραπέμπουν κυρίως σε πρωτεΐνες και DNA. Από την σύγκριση των τριών αποτελεσμάτων γίνεται φανερό ότι η περιοχή των πολυσακχαριτών ($1200-800\text{ cm}^{-1}$) παίζει μάλλον σημαντικότερο ρόλο σε σχέση με αυτή των πρωτεϊνών και DNA.



Εικόνα 6.3.5: : Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης μεταξύ ελληνικών και εισαγόμενων φασολιών του είδους *P. coccineus* στην περιοχή του φάσματος 1723-1189 cm^{-1}

4) Στην φασματική περιοχή 3003-510 cm^{-1} , επιτεύχθηκε πλήρης διαχωρισμός των δειγμάτων με την χρήση 20 κύριων συνιστωσών. Το αποτέλεσμα που απεικονίζεται στην εικόνα 6.3.6, συνηγορεί μάλλον στο γεγονός ότι δεν αποτελεί την καλύτερη κατηγοριοποίηση των δειγμάτων σε σχέση με τις προηγούμενες τρεις. Η χρήση ουσιαστικά επιπλέον της περιοχής των δονήσεων τάσεων C-H, και της περιοχής κάτω από τα 820 cm^{-1} , φαίνεται ότι αφαιρεί από την ποιότητα της διαχωριστικής ανάλυσης. Παρόλα αυτά δεν πρέπει να υποτιμάται το γεγονός ότι η επιλογή ολόκληρης σχεδόν της περιοχής του φάσματος έχει το πλεονέκτημα της ευκολίας της εφαρμογής της μεθόδου.



Εικόνα 6.3.6: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης μεταξύ ελληνικών και εισαγόμενων φασολιών του είδους *P. coccineus* στην περιοχή του φάσματος 3003-503 cm^{-1}

5) Επιπλέον αναφέρεται ότι πραγματοποιήθηκε διαχωριστική ανάλυση και στις περιοχές 1800-1488 cm^{-1} και 1723-1488 cm^{-1} έδωσε ένα και δύο αντίστοιχα λάθος

διαχωρισμένα δείγματα. Ακόμα, σημειώνεται ότι η προσπάθεια διαχωρισμού των δειγμάτων στην περιοχή $1488-820\text{ cm}^{-1}$, επέφερε τον απόλυτο και σαφή διαχωρισμό των δειγμάτων.

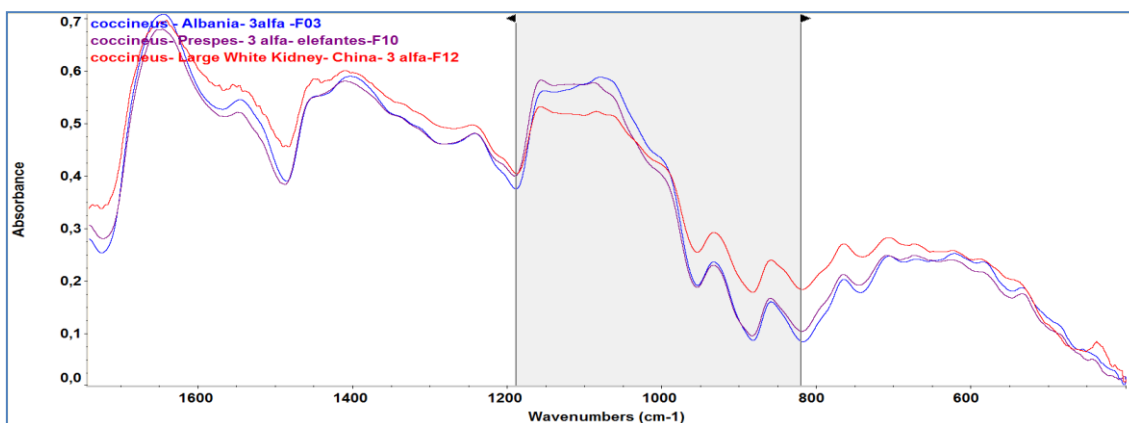
Συμπερασματικά αναφέρεται ότι η κατηγοροποίηση των δειγμάτων του είδους *P. coccineus*, ήταν μία εύκολη υπόθεση ιδιαίτερα στην περιοχή κάτω από τη συχνότητα των 1723 cm^{-1} . Καλύτερος διαχωρισμός, ίσως, επιτεύχθηκε στην περιοχή $1190-820\text{ cm}^{-1}$, η οποία θεωρείται ότι περιλαμβάνει τον μεγαλύτερο όγκο των πληροφοριών που προέρχονται από δομές και δεσμούς που υπάρχουν στα σάκχαρα.

Σε αντίθεση με τη βοτανική διαφοροποίηση, φαίνεται περισσότερο να καθορίζει θετικά την κατηγοριοποίηση η περιοχή κάτω από τα 1488 cm^{-1} παρά στις συχνότητες $1800-1488\text{ cm}^{-1}$. Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν τα κυριότερα χαρακτηριστικά της διαχωριστικής ανάλυσης της περίπτωσης αυτής.

Από τα 16 συνολικά δείγματα του φασολιού γίγαντα, δέκα ήταν εγχώριας παραγωγής και 6 προήλθαν από εισαγωγή, όπως έχει αναφερθεί στον πίνακα 6.3.1.

*Αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαχωριστικής ανάλυσης των φασολιών *P. Coccineus* και *P. Vulgaris* στην 1^η επιλογή του φάσματος $1190-820\text{ cm}^{-1}$*

Στην εικόνα 6.3.7, παρουσιάζεται η φασματική περιοχή $1190-820\text{ cm}^{-1}$, που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό του είδους *P. coccineus* σε «ελληνικά» και «εισαγόμενα»



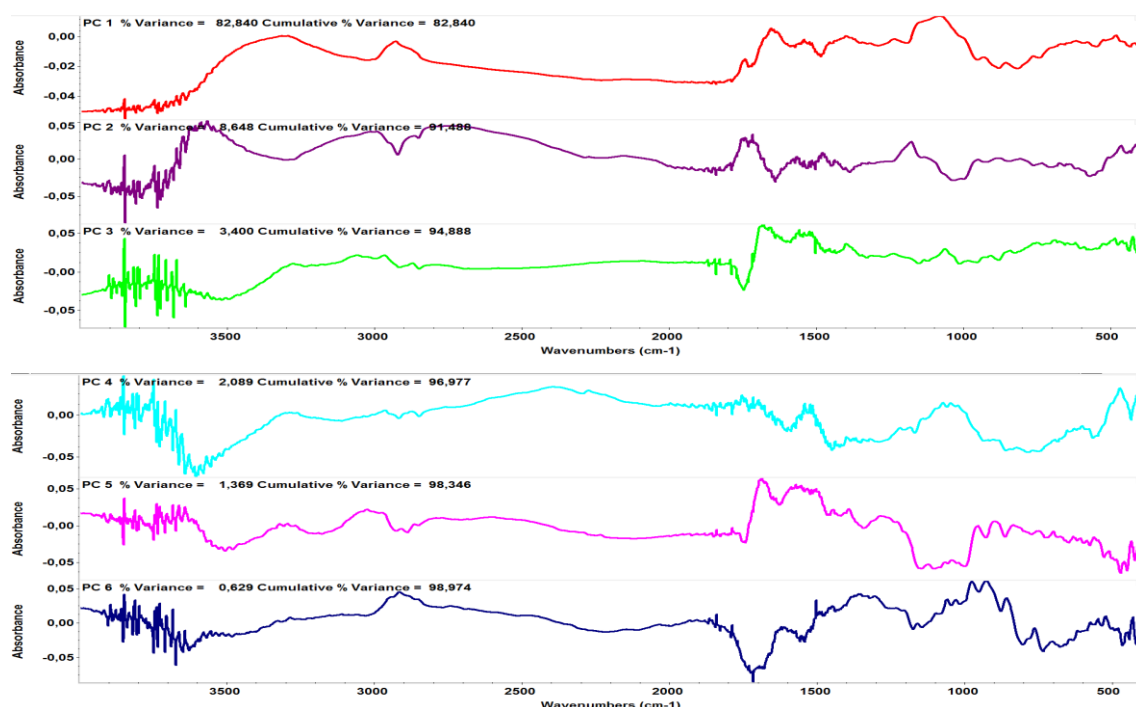
Εικόνα 6.3.7: Η φασματική περιοχή $1190-820\text{ cm}^{-1}$, που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό του είδους *P. coccineus* σε «ελληνικά» και «εισαγόμενα»

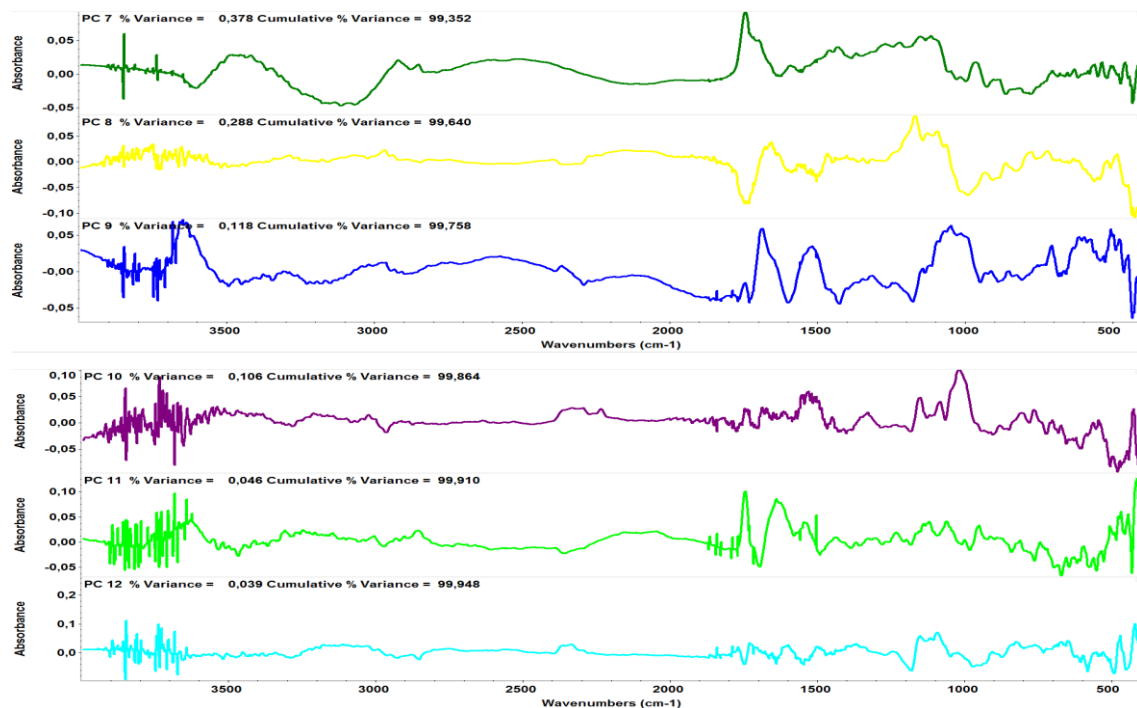
Στον πίνακα που ακολουθεί, αναφέρονται οι κύριες συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν στην μέθοδο αυτή και παρατηρείται ότι ποσοστό της φασματικής ανάλυσης είναι πάνω από 99%, τόσο στην φασματική περιοχή που επιλέχθηκε όσο και στο σύνολο του φάσματος.

Πίνακας 6.3.2: Κύριες συνιστώσες για την διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	82,8396	73,1692
2	91,4878	90,5835
3	94,8880	96,1538
4	96,9767	98,5064
5	98,3456	99,2630
6	98,9743	99,5451
7	99,3524	99,7053
8	99,6399	99,8008
9	99,7579	99,8825
10	99,8642	99,9166
11	99,9097	99,9389

Ακολουθεί η παραβολή των φασμάτων των 12 κυρίων συνιστωσών (εικόνα 6.3.8), όπου στις συνιστώσες 1, 6, 9 και παρατηρούνται οι πιο έντονες διαφοροποιήσεις για στο εύρος συχνοτήτων 1200- 800 cm^{-1} . Επίσης διαφοροποιήσεις παρατηρούνται και στην περιοχή 1700-1500 cm^{-1} στις συνιστώσες 3, 7, 8 και 9. Τέλος διαφοροποιήσεις παρατηρούνται και $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$. Οι διαφοροποιήσεις αυτές συμφωνούν με τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.





Εικόνα 6.3.8: Φάσματα κύριων συνιστωσών στη διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες

Τα αποτελέσματα της ομαδοποίησης και οι αποστάσεις που μετρήθηκαν χάρη σε αυτή τη μέθοδο δίνονται στον παρακάτω πίνακα 6.3.3:

Πίνακας 6.3.3: Αποτελέσματα και αποστάσεις κατά τη διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες σε «εισαγωγής» και «ελληνικά»

A/A	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
1	coccineus - Albania- 3alfa - F03	NOT Greek	NOT Greek	0,9494	1,5292
2	coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantas-F10	Greek	Greek	0,9467	1,2937
3	coccineus- Large White Kidney- China- 3 alfa-F12	NOT Greek	NOT Greek	0,983	1,1527
4	coccineus- China- Matoukoglou- F20	NOT Greek	NOT Greek	0,9023	1,4779
5	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants-F21	Greek	Greek	0,9867	1,651
6	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	Greek	Greek	0,9889	1,3754
7	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants-F24	Greek	Greek	0,9301	1,3749
8	coccineus- Carrefour- F28	NOT Greek	NOT Greek	0,8489	1,4206
9	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	Greek	Greek	0,9698	1,4277
10	coccineus- Lefkona Prespes- F33	Greek	Greek	1,0225	1,7746

A/A	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
11	coccineus-Bio- Eisagogis- Trofino-F35	NOT Greek	NOT Greek	0,9604	1,2904
12	coccineus- Florina & Kastoria- Elliniki gi-F38	Greek	Greek	1,0206	1,4193
13	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants-F40	Greek	Greek	0,9334	1,2978
14	coccineus- eisagogis- 3 alfa- F43	NOT Greek	NOT Greek	0,8744	1,1638
15	coccineus- Kastoria- F44	Greek	Greek	0,8035	0,8217
16	coccineus- Prespes- F45	Greek	Greek	0,8082	0,913

Οι αποστάσεις των εξεταζόμενων δειγμάτων από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2 δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.3.4: Αποστάσεις από το 1ο και 2ο κύριο συστατικό κατά την διαχωριστική ανάλυση των φασολιών γίγαντες σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»

Index	Spectrum Title	PC1 Score	PC2 Score
1	coccineus - Albania- 3alfa -F03	-0,45332	0,12224
2	coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantas-F10	-0,42068	-0,04007
3	coccineus- Large White Kidney- China- 3 alfa- F12	0,35199	0,03444
4	coccineus- China- Matoukoglou- F20	-0,00960	0,00092
5	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants- F21	0,16310	0,05881
6	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	0,26634	0,22198
7	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants-F24	0,12945	-0,07647
8	coccineus- Eisagogis- Carrefour- F28	-0,00229	-0,13066
9	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	0,03543	-0,28590
10	coccineus- Lefkona Prespes- F33	-0,29146	-0,01883
11	coccineus-Bio- Eisagogis- Trofino-F35	-0,20306	0,10564
12	coccineus- Florina & Kastoria-Elliniki gi-F38	-0,00834	-0,05233
13	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants-F40	-0,00601	0,10530
14	coccineus- eisagogis- 3 alfa- F43	0,17203	-0,06551
15	coccineus- Kastoria- F44	0,12203	-0,04816
16	coccineus- Prespes- F45	0,15438	0,06860

6.4 Διαχωριστική ανάλυση των κοινών φασολιών (είδος *P. Vulgaris*) σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»

Από τα 45 διαθέσιμα δείγματα του είδους *P. Vulgaris*, τα 24 αποτελούσαν ελληνικής παραγωγής ενώ τα 21 είχαν εισαχθεί από άλλες χώρες ως εξής: 5 δείγματα από τον Καναδά, 3 δείγματα από την Κίνα, 2 δείγματα από την Αιθιοπία, 2 δείγματα από την Αργεντινή και από ένα δείγμα προέρχονταν από την Αλβανία, τη Μαδαγασκάρη, την Αυστραλία και την Αμερική. Επίσης για τρία δείγματα δεν ήταν γνωστές οι χώρες προέλευσης αλλά παρέιχαν μόνο την πληροφορία ότι ήταν εισαγωγής.

Και τα 45 φάσματα των αντίστοιχων δειγμάτων εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να ταξινομηθούν σε «ελληνικά» και «εισαγωγής», σύμφωνα με τον πίνακα 6.4.1.

Πίνακας 6.4.1: Δείγματα κοινών φασολιών για τη διαχωριστική ανάλυση σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»

Index	Title	Usage	Class
1.	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa-Large- F05	Calibration	Greek
2.	vulgaris -Great Northern - Greece- 3 alfa-medium-F06	Calibration	Greek
3.	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	Calibration	Greek
4.	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	Calibration	Greek
5.	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	Calibration	Greek
6.	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	Calibration	Greek
7.	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	Calibration	Greek
8.	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	Calibration	Greek
9.	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	Calibration	Greek
10.	vulgaris- Prespes- medium-F46	Calibration	Greek
11.	vulgaris- Prespes- small- F47	Calibration	Greek
12.	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	Calibration	Greek
13.	vulgaris- Preveza- medium-F50	Calibration	Greek
14.	vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula-F52	Calibration	Greek
15.	vulgaris- Aminteo- medium-F53	Calibration	Greek
16.	vulgaris- Kalavrita- large-F54	Calibration	Greek
17.	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	Calibration	Greek
18.	Aridaia	Calibration	Greek
19.	Iro	Calibration	Greek
20.	Lida	Calibration	Greek

Index	Title	Usage	Class
21.	Myrsini	Calibration	Greek
22.	Pyrgetos	Calibration	Greek
23.	Rapsani	Calibration	Greek
24.	Semeli	Calibration	Greek
25.	vulgaris ALUBIA -Argentina F01	Calibration	NOT Greek
26.	vulgaris -Albania- 3 alfa- Large - F02	Calibration	NOT Greek
27.	vulgaris - Great Northern - Canada - Medium -F04	Calibration	NOT Greek
28.	vulgaris- Ethiopia-Matoukoglou-small- F07	Calibration	NOT Greek
29.	vulgaris- Mexican Awash Melka- Ethiopia-3alfa-small-F08	Calibration	NOT Greek
30.	vulgaris - White flat kidney tali type- China- 3 alfa-large F09	Calibration	NOT Greek
31.	vulgaris - Madagascar- 3 alfa- mavromatika-F11	Calibration	NOT Greek
32.	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium-F13	Calibration	NOT Greek
33.	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium black beans-F14	Calibration	NOT Greek
34.	vulgaris- Australia- Matoukoglou- small green beans-F15	Calibration	NOT Greek
35.	vulgaris- Canada-Matoukoglou- barbunia-F18	Calibration	NOT Greek
36.	vulgaris- Canada- Matoukoglou- red beans-F19	Calibration	NOT Greek
37.	vulgaris - China- Matoukoglou- Large- F22	Calibration	NOT Greek
38.	vulgaris- Argentina- Matoukoglou- Chorozia-F25	Calibration	NOT Greek
39.	vulgaris- Light Speckled Kidney- China- 3 alfa-barbunia-F26	Calibration	NOT Greek
40.	vulgaris- Argentina- 3 alfa- barbunia-F27	Calibration	NOT Greek
41.	vulgaris-Eisagogis- Ena&Ena- medium-F29	Calibration	NOT Greek
42.	vulgaris- Eisagogis- Elliniki gi- medium-F31	Calibration	NOT Greek
43.	vulgaris- Eisagogis-Trofino- medium-F36	Calibration	NOT Greek
44.	vulgaris - Eisagogis- 3 alfa- medium-F42	Calibration	NOT Greek
45.	vulgaris- America- Northron-F49	Calibration	NOT Greek

Για την διαφοροποίηση των δειγμάτων σε δύο ομάδες «ελληνικά» και «εισαγόμενα» επιλέχθηκαν πολλές περιοχές του φάσματος καθώς και συνδυασμοί αυτών. Ωστόσο θα παρουσιαστούν που θεωρούνται ότι επέτυχαν τα βέλτιστα αποτελέσματα.

1^η επιλογή: (3003-2829 cm⁻¹) και (1189-954 cm⁻¹) και (819-513 cm⁻¹). Συγκεκριμένα εφαρμόστηκε η πρώτη παράγωγος της περιοχής 3003-2829 cm⁻¹ σε

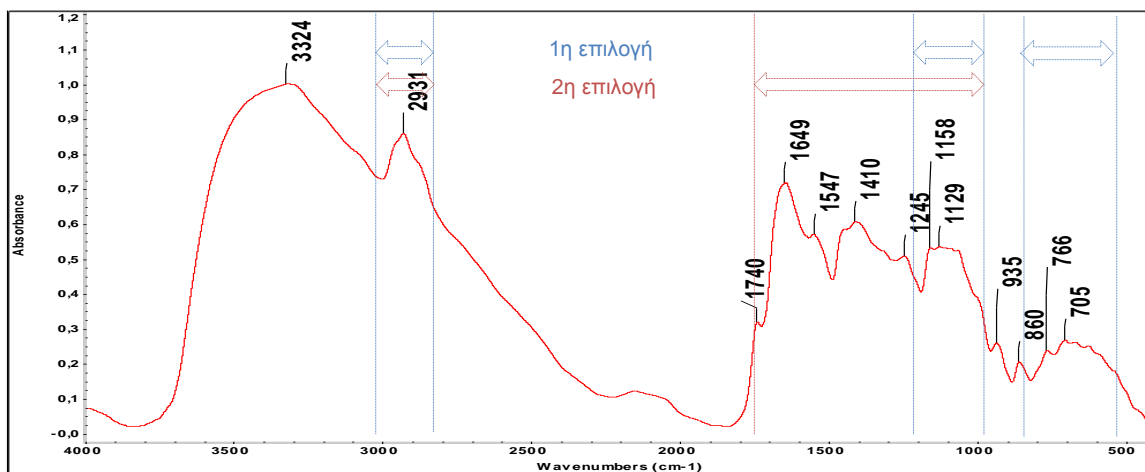
συνδυασμό με της φασματικές περιοχές $1189-954\text{ cm}^{-1}$ και $819-513\text{ cm}^{-1}$. Σε αυτές εμφανίζονται απορροφήσεις που οφείλονται εκτός από τις δονήσεις τάσης του C-H, σε χαρακτηριστικές ομάδες και δεσμούς που αποδίδονται στα σάκχαρα των υδατανθράκων και της συμμετρικής τάσης του φωσφοδιεστερικού δεσμού. Επίσης στην περιοχή $819-513\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται κορυφές λόγω των σκελετικών δονήσεων του πυρανοζικού δακτυλίου και των αμιδίων IV και V.

2^η επιλογή: ($3003-2829\text{ cm}^{-1}$) και ($1724-954\text{ cm}^{-1}$). Στην περίπτωση αυτή επιλέχθηκε ευρύτερο μέρος του φάσματος το οποίο αναφέρεται στην ύπαρξη των αμιδίων I, II και III, του φωσφοδιεστερικού δεσμού (αντισυμμετρική δόνηση), των διπλών δεσμών και σακχάρων.

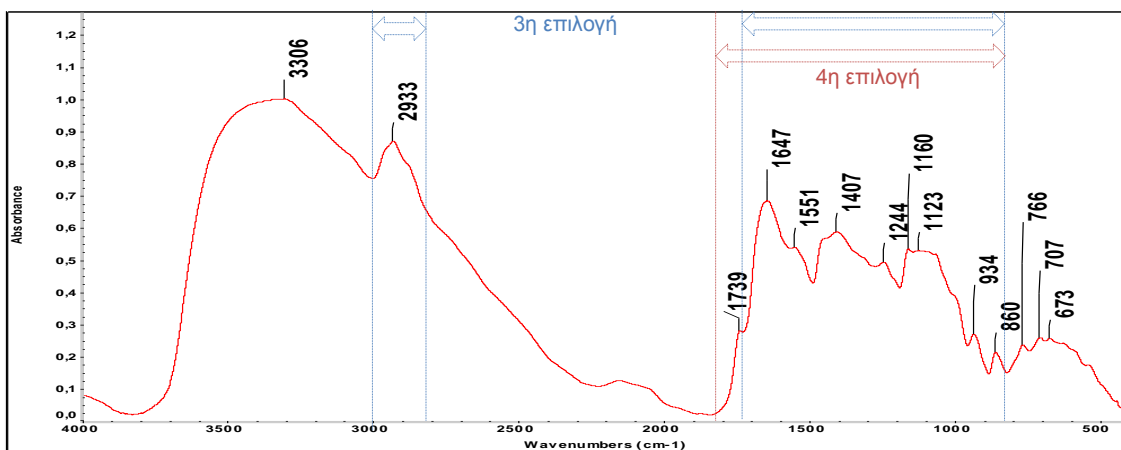
3^η επιλογή: $3003-2829\text{ cm}^{-1}$ και $1724-820\text{ cm}^{-1}$. Οι απορροφήσεις των περιοχών αυτών αφορούν στις δομές που έχουν ήδη περιγραφεί στη δεύτερη επιλογή και επιπλέον περιλαμβάνουν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις που οφείλονται στις διαμορφώσεις των α- και β- ανωμερών.

4^η επιλογή: $1820-820\text{ cm}^{-1}$. Εδώ παρουσιάζονται όλες οι σημαντικότερες απορροφήσεις των πρωτεϊνών, του DNA και των υδατανθράκων και απουσιάζουν οι δονήσεις τάσεις των C-H.

Στις εικόνες 6.4.1 και 6.4.2 παρουσιάζονται δύο τυπικά φάσματα κοινών φασολιών και οι περιοχές που αφορούν στις παραπάνω επιλογές.



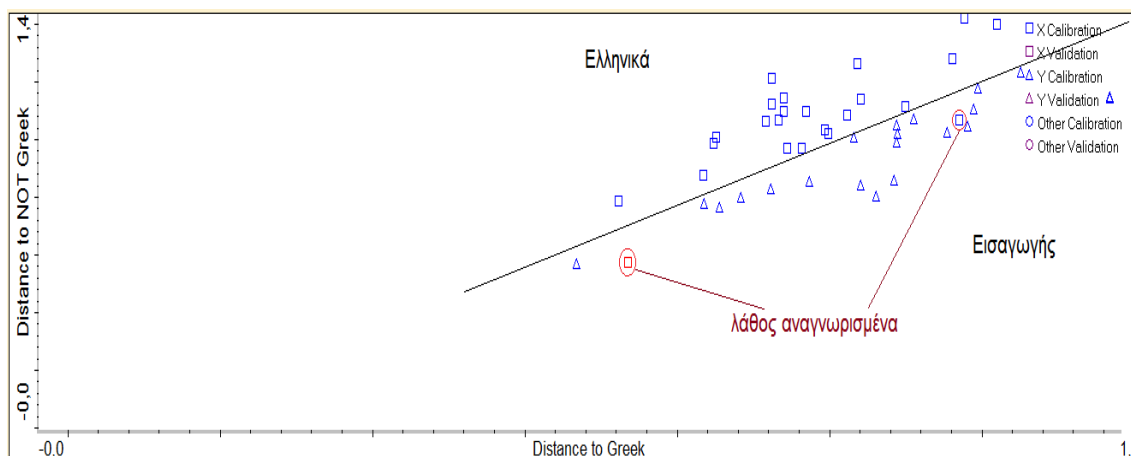
Εικόνα 6.4.1: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος vulgaris- Prespes- small- F47



Εικόνα 6.4.2: P. vulgaris- Argentina- Matoukoglou- Chorozia-F25

Αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης των κοινών φασολιών σε «ελληνικά» ή «εισαγόμενα»

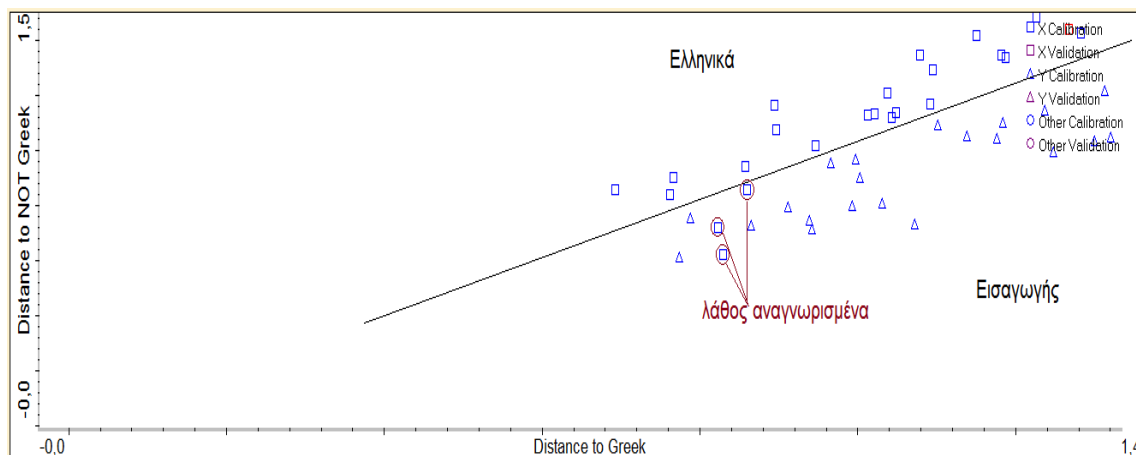
1) Ο διαχωρισμός για την πρώτη επιλογή (η πρώτη παράγωγος της περιοχής 3003-2829 cm^{-1} σε συνδυασμό με της φασματικές περιοχές 1189-954 cm^{-1} και 819-513 cm^{-1} έγινε με τη χρήση 22 κύριων συνιστωσών και το αποτέλεσμα δίνεται στην εικόνα 6.4.3 Σε αυτήν φαίνεται ότι δύο δείγματα, τα F06 και F17 αναγνωρίστηκαν ως εισαγόμενα. Η επιτυχία της μεθόδου ανέρχεται 96%.



Εικόνα 6.4.3: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των κοινών φασολιών κατά τον συνδυασμό των περιοχών 3003-2829 και 1190-954 και 819-513 cm^{-1}

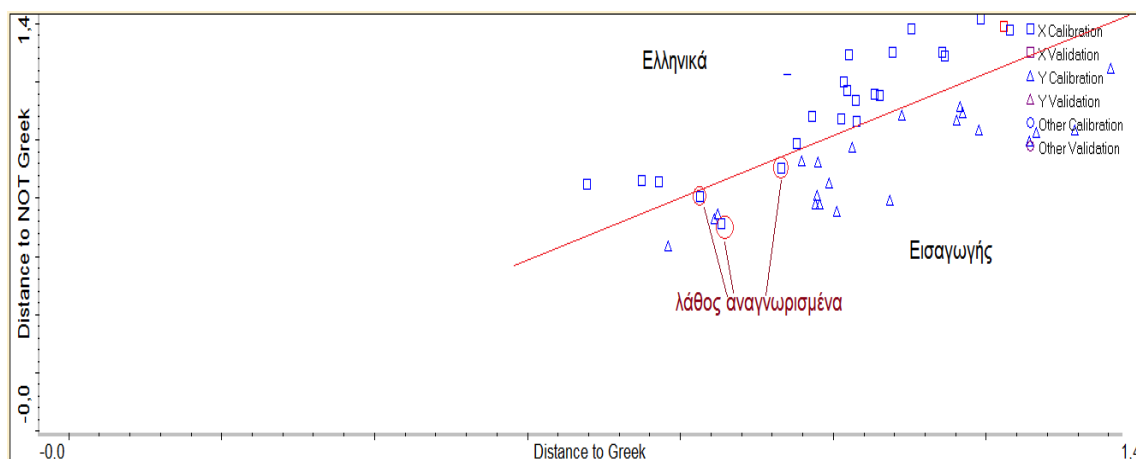
2) Με την δεύτερη επιλογή των φασματικών περιοχών 3003- 2829 cm^{-1} και 1724-954 cm^{-1} δεν κατορθώθηκε ο διαχωρισμός σε τρία δείγματα F16, F17 και F48, όπως δείχνει και η εικόνα 6.4.4. Επίσης φαίνεται ότι η μελέτη σε ευρύτερη περιοχή δεν απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα καθώς οι πληροφορίες που εμπεριέχονται - απορροφήσεις των αμιδίων I, II και III, των διπλών δεσμών, των φωσφοδιεστερικών δεσμών – δεν βοήθησαν περαιτέρω την ανάλυση. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν

23 κύριες συνιστώσες, οι οποίες εκφράζουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής.



Εικόνα 6.4.4: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των κοινών φασολιών κατά τον συνδυασμό των περιοχών 3003-2829 και 1724-954 cm^{-1}

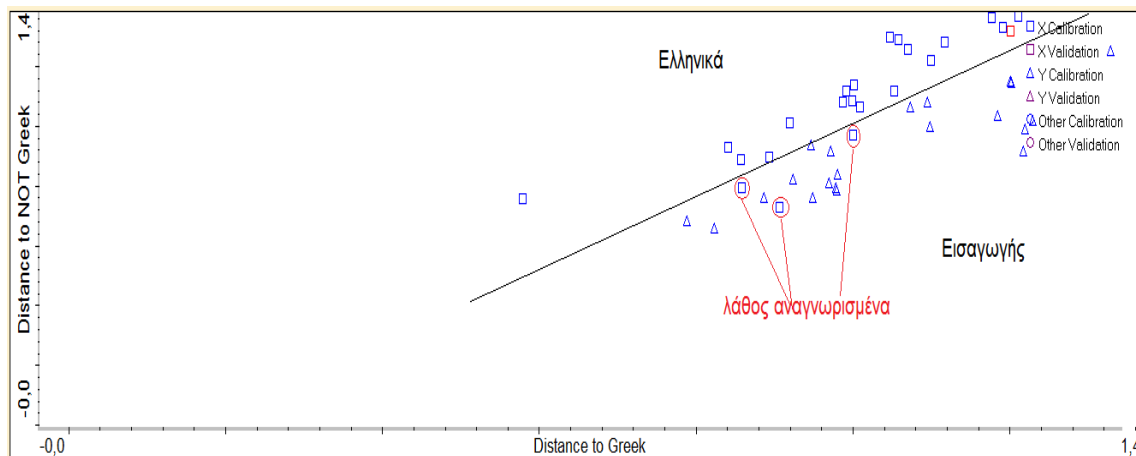
3) Το αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης στην περιοχή $3003-2829 \text{ cm}^{-1}$ σε συνδυασμό με την $1724-820 \text{ cm}^{-1}$ δίνεται στην εικόνα 6.4.5, όπου επίσης τρία δείγματα – ίδια με τα αμέσως προηγούμενα- δεν αναγνωστήκαν σωστά. Χρησιμοποιήθηκαν 23 κύριες συνιστώσες. Το συμπέρασμα αυτής της μελέτης είναι ότι οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στις διαμορφώσεις των ανωμερών βελτίωσαν ποιοτικά το αποτέλεσμα αλλά δεν το ανέτρεψαν.



Εικόνα 6.4.5: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των κοινών φασολιών κατά τον συνδυασμό των περιοχών 3003-2829 και 1724-820 cm^{-1}

4) Η τελευταία επιλογή αυτής μελέτης αφορούσε στην επιλογή μίας μόνο περιοχής ($1820-820 \text{ cm}^{-1}$) έγινε με τη συμμετοχή 25 κύριων συνιστωσών και το αποτέλεσμα, όπως γίνεται φανερό και από την εικόνα 6.4.6 είναι η μη σωστή ομαδοποίηση τριών

δειγμάτων: F16, F17 και F48, τα οποία είναι ελληνικά και αναγνωρίστηκαν ως εισαγωγής.



Εικόνα 6.4.6: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των κοινών φασολιών στην περιοχή 1820-820 cm⁻¹

Μετά την ολοκλήρωση της μελέτης διαχωρισμού των δειγμάτων του κοινού φασολιού ως προς την εγχώρια ή μη παραγωγή τους, είναι δυνατόν ισχυριστεί κανείς ότι καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα επιτεύχθηκε με την πρώτη επιλογή των τριών περιοχών του φάσματος. Φαίνεται ότι περιοχή 819-513 περιέχει σημαντικές πληροφορίες που συμβάλλουν θετικά στην ενίσχυση της διαφοροποίησης σε συνδυασμό με τις απορροφήσεις οφειλόμενες στα σάκχαρα και των τάσεων του δεσμού άνθρακα – υδρογόνου.

Το γενικότερο συμπέρασμα αυτής της διαχωριστικής ανάλυσης είναι ότι ο διαχωρισμός των 45 δειγμάτων κοινού φασολιού παρουσιάστηκε δυσκολότερος σε σχέση με αυτών των φασολιών γίγαντες. Ένας από τους λόγους που πιθανόν να οφείλεται αυτό το γεγονός είναι ότι τα διαθέσιμα δείγματα αφορούσαν σ' ένα μεγαλύτερο εύρος ποικιλιών αλλά και περισσότερες γεωγραφικές περιοχές σε σύγκριση με τα φασόλια γίγαντες. Οπότε η παραμετροποίηση καθίσταται πολύπλοκότερη και συνεπώς η κατηγοροποίηση δυσκολότερη.

Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι τα δείγματα που δεν διαχωρίστηκαν σωστά ήταν σε όλες τις περιπτώσεις «ελληνικά» τα οποία αναγνωρίστηκαν ως «εισαγωγής», ενώ το αντίθετο δεν συνέβει σε καμία ανάλυση. Επίσης το F17 αναγνωρίστηκε λάθος και στις τέσσερις επιλογές (που αναφέρθηκαν ανωτέρω) και το F16 αναγνωρίστηκε λάθος σε τρεις επιλογές (2^η, 3^η και 4^η επιλογή).

Στην συνέχεια παρατίθενται τα κύρια χαρακτηριστικά της ανάλυσης αυτής, προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός των δειγμάτων σε «ελληνικά» και

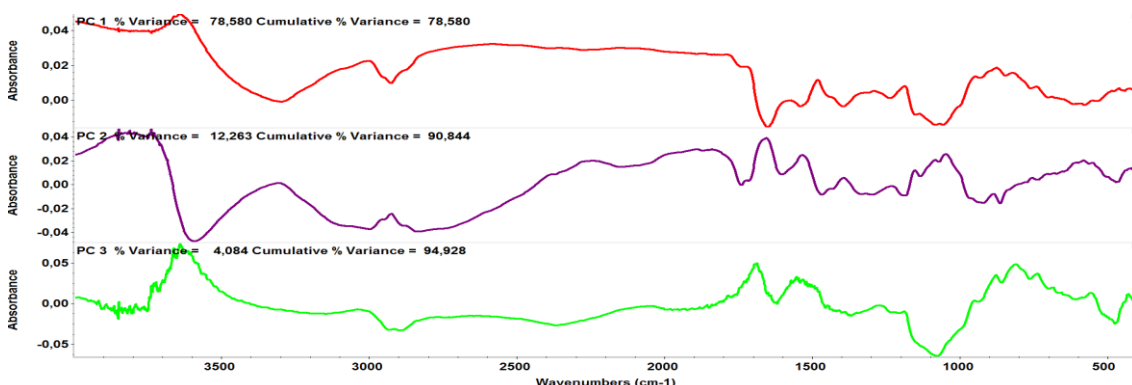
«εισαγόμενα», στην πρώτη επιλογή που αφορούσε τον συνδυασμό τριών περιοχών ($3003-2829\text{ cm}^{-1}$) και ($1189-954\text{ cm}^{-1}$) και ($819-513\text{ cm}^{-1}$).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί κατά την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν 22 κύριες συνιστώσες οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής τόσο στην συνολική περιοχή του φάσματος όσο και στις επιλεγμένες περιοχές (πίνακας 6.4.2)

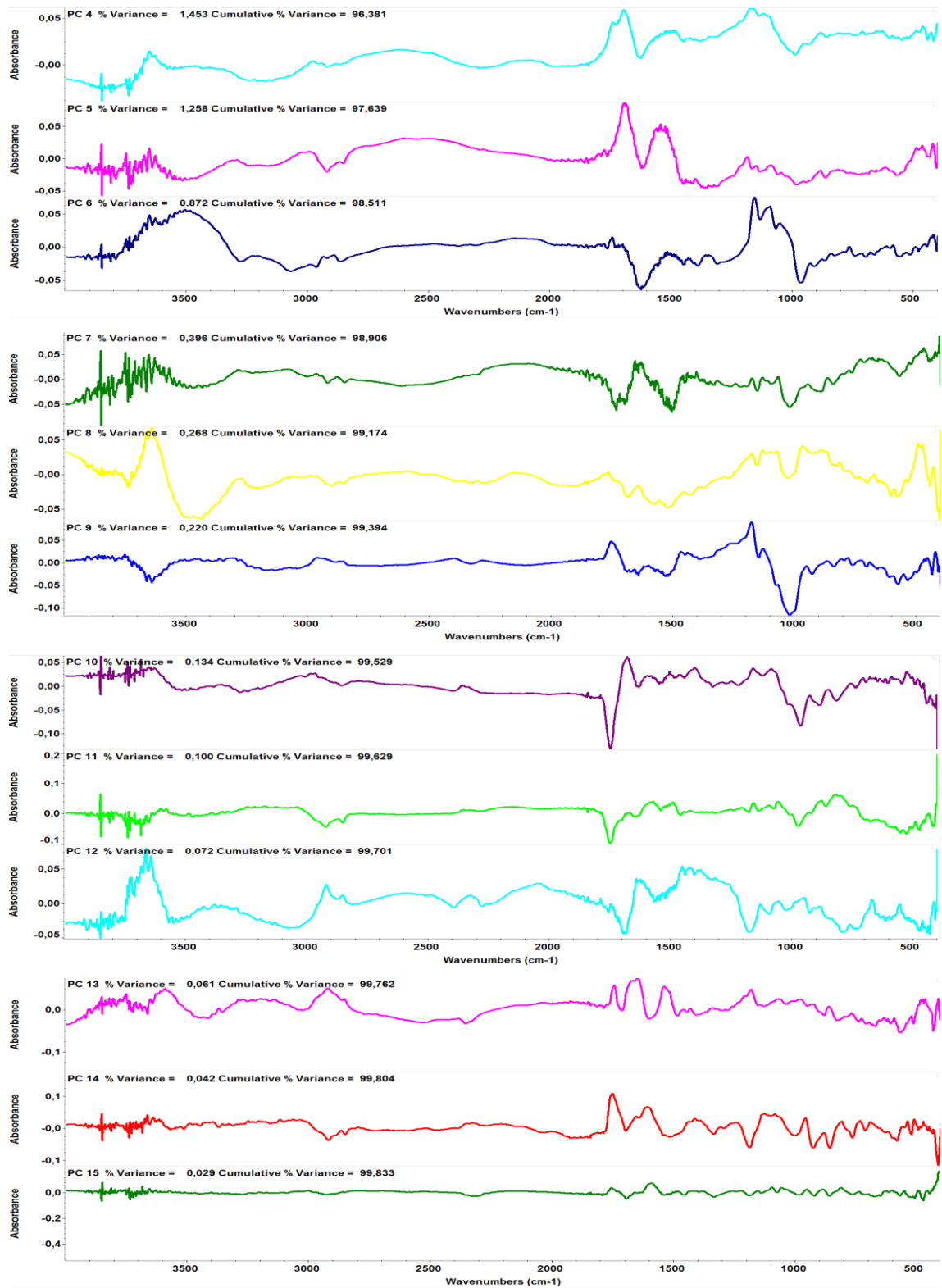
Πίνακας 6.4.2: Κύριες συνιστώσες κατά το διαχωρισμό των κοινών φασολιών σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution	Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	78,5805	61,2599	12	99,7009	99,7555
2	90,8439	83,4323	13	99,7618	99,7984
3	94,9275	90,7778	14	99,8042	99,8337
4	96,3808	96,6397	15	99,8334	99,8595
5	97,6388	98,1418	16	99,8641	99,8802
6	98,5107	98,6594	17	99,8824	99,8949
7	98,9064	99,0335	18	99,9001	99,9072
8	99,1739	99,4027	19	99,915	99,9179
9	99,3943	99,5373	20	99,926	99,927
10	99,5287	99,6161	21	99,9365	99,9347
11	99,6285	99,6898			

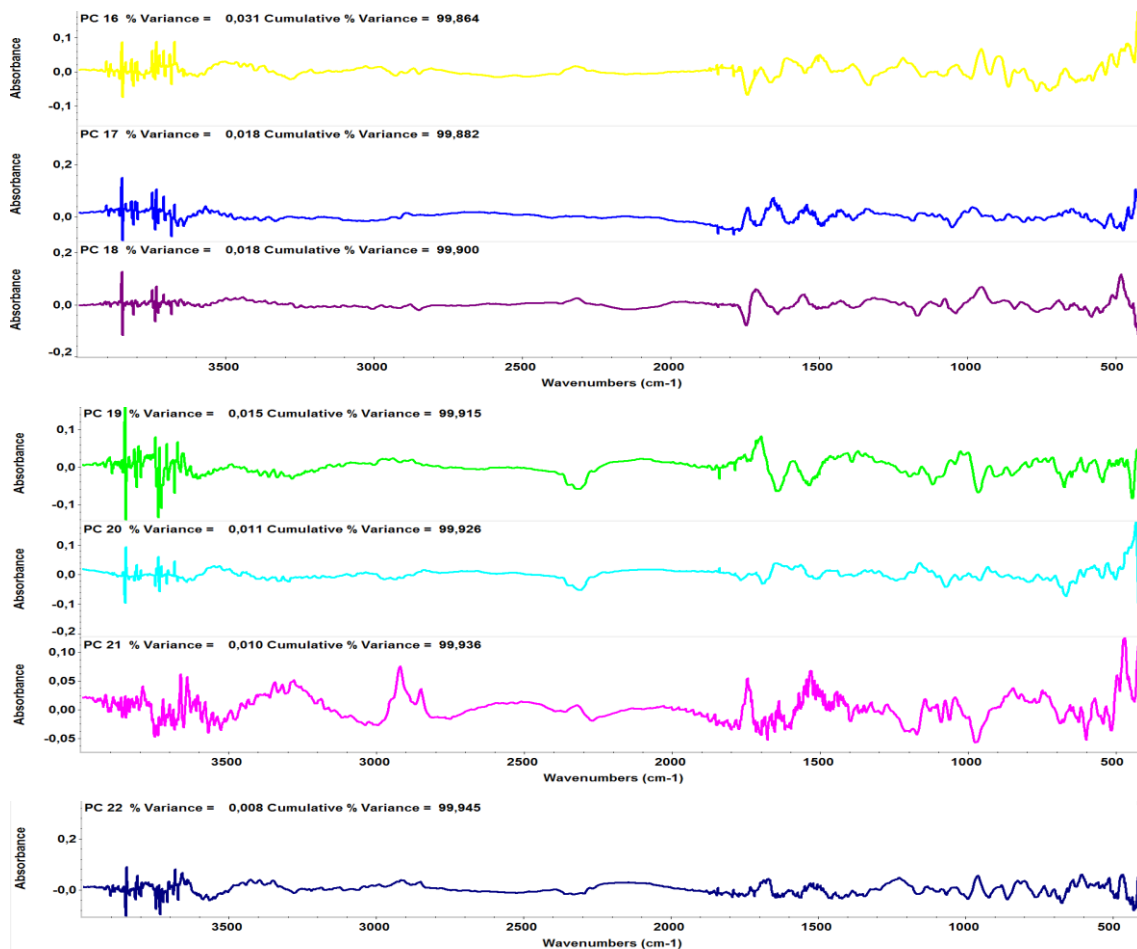
Στην συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα και των 22 κυρίων συνιστωσών, που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση (εικόνες 6.4.7 και 6.4.8)



Εικόνα 6.4.7: Φάσματα κυρίων συνιστωσών 1 έως 3, που χρησιμοποιήθηκαν στην διαχωριστική ανάλυση των κοινών φασολιών στις περιοχές $3003-2829\text{ cm}^{-1}$ και $1190-954\text{ cm}^{-1}$ και $819-513\text{ cm}^{-1}$



Εικόνα 6.4.8: Φάσματα κυρίων συνιστωσών 4 έως 15, που χρησιμοποιήθηκαν στην διαχωριστική ανάλυση των κοινών φασολιών στις περιοχές 3003-2829 και 1190-954 και 819-513 cm⁻¹



Εικόνα 6.4.9: Φάσματα κυρίων συνιστωσών 16 έως 22, που χρησιμοποιήθηκαν στην διαχωριστική ανάλυση των κοινών φασολιών στις περιοχές 3003-2829 και 1190-954 και 819-513 cm^{-1}

Τις πιο έντονες φασματικές μεταβολές στην περιοχή κάτω από τα 800 cm^{-1} , παρουσιάζουν οι συνιστώσες 1, 3, 14, 18 και 21. Η περιοχή $1189-954 \text{ cm}^{-1}$, εκφράζεται από μικρότερες συνιστώσες κυρίως, όπως 1, 3, 4, 6 και 9. Η περιοχή 3003-2829 γνωρίζει τις μεγαλύτερες μεταβολές στις συνιστώσες 1, 12, 13 και 21. Η απαίτηση στην ανάλυση μικρότερου αριθμού συνιστωσών, υποδεικνύει την ευκολία με την οποία ανιχνεύονται και χρησιμοποιούνται οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων δύο ή περισσότερων κατηγοριών. Τέλος σημειώνεται ότι έντονα σήματα δίνονται και στην περιοχή $1700-1500 \text{ cm}^{-1}$.

Στον πίνακα 6.4.3 δίνονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης και οι αποστάσεις του κάθε δείγματος και για τις δύο κατηγορίες (ελληνικά και εισαγωγής). Δύο δείγματα αναγνωρίστηκαν λάθος και είναι τα F06 και F17, τα οποία αντί για «ελληνικά» κατατάχθηκαν ως «εισαγόμενα».

Πίνακας 6.4.3:Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των κοινών φασολιών σε «ελληνικά» και «εισαγωγής» και οι αποστάσεις μεταξύ των δύο κατηγοριών

A/A	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
1.	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa- Large- F05	Greek	Greek	0,9691	1,0973
2.	vulgaris Great Northern - Greece- 3 alfa- medium-F06	Greek	<> NOT Greek	1,0686	1,17
3.	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	Greek	Greek	0,9986	1,0209
4.	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	Greek	<> NOT Greek	0,5745	0,7349
5.	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	Greek	Greek	1,0991	1,1159
6.	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	Greek	Greek	0,924	1,1234
7.	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	Greek	Greek	0,8507	1,0096
8.	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	Greek	Greek	1,2196	1,4012
9.	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	Greek	Greek	0,7224	0,788
10.	vulgaris- Prespes- medium-F46	Greek	Greek	0,8472	0,9878
11.	vulgaris- Prespes- small- F47	Greek	Greek	0,9637	0,968
12.	vulgaris- Mesologi- mavromatika- F48	Greek	Greek	0,9442	0,9688
13.	vulgaris- Preveza- medium-F50	Greek	Greek	0,8344	0,8744
14.	vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula-F52	Greek	Greek	0,9403	1,1422
15.	vulgaris- Aminteo- medium-F53	Greek	Greek	0,94	1,0994
16.	vulgaris- Kalavrita- large-F54	Greek	Greek	1,041	1,1381
17.	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	Greek	Greek	1,0225	1,0863
18.	Aridaia	Greek	Greek	0,9941	1,0334
19.	Iro	Greek	Greek	0,9241	1,2142
20.	Lyda	Greek	Greek	1,1769	1,4213
21.	Myrsini	Greek	Greek	0,9325	1,0668
22.	Pyrgetos	Greek	Greek	1,1606	1,2793
23.	Rapsani	Greek	Greek	1,0366	1,2644
24.	Semeli	Greek	Greek	0,9161	1,0633
25.	vulgaris ALUBIA -Argentina F01	NOT Greek	NOT Greek	1,0728	1,1102
26.	vulgaris -Albania- 3 alfa- Large - F02	NOT Greek	NOT Greek	1,148	1,3674
27.	vulgaris - Great Northern - Canada - Medium -F04	NOT Greek	NOT Greek	0,8014	0,884
28.	vulgaris- Ethiopia-Matoukoglou- small- F07	NOT Greek	NOT Greek	1,0237	1,1541

A /A	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Distance
29.	vulgaris- Mexican Awash Melka-Ethiopia-3alfa- small-F08	NOT Greek	NOT Greek	1,051	1,0878
30.	vulgaris - White flat kidney tali type- China- 3 alfa- large	NOT Greek	NOT Greek	0,9916	1,0884
31.	vulgaris - Madagascar- 3 alfa-mavromatika-F11	NOT Greek	NOT Greek	1,0196	1,0888
32.	vulgaris- Canada- Matoukoglou-medium-F13	NOT Greek	NOT Greek	0,8596	1,0849
33.	vulgaris- Canada- Matoukoglou-medium black beans-F14	NOT Greek	NOT Greek	1,1079	1,1892
34.	vulgaris- Australia- Matoukoglou-small green beans-F15	NOT Greek	NOT Greek	1,1775	1,195
35.	vulgaris- Canada-Matoukoglou-barbunia-F18	NOT Greek	NOT Greek	0,5684	0,6682
36.	vulgaris- Canada- Matoukoglou-red beans-F19	NOT Greek	NOT Greek	0,8023	1,0615
37.	vulgaris - China- Matoukoglou-Large- F22	NOT Greek	NOT Greek	0,8405	1,0403
38.	vulgaris- Argentina- Matoukoglou-Chorozia-F25	NOT Greek	NOT Greek	0,8315	0,9224
39.	vulgaris- Light Speckled Kidney-China- 3 alfa- barbunia-F26	NOT Greek	NOT Greek	1,0076	1,0317
40.	vulgaris- Argentina- 3 alfa-barbunia-F27	NOT Greek	NOT Greek	1,1431	1,3682
41.	vulgaris-Eisagogis- Ena&Ena-medium-F29	NOT Greek	NOT Greek	0,8555	0,9737
42.	vulgaris- Eisagogis- Elliniki gi-medium-F31	NOT Greek	NOT Greek	1,2354	1,2513
43.	vulgaris- Eisagogis-Trofino-medium-F36	NOT Greek	NOT Greek	1,0464	1,1818
44.	vulgaris - Eisagogis- 3 alfa-medium-F42	NOT Greek	NOT Greek	0,767	0,856
45.	vulgaris- America- Northron-F49	NOT Greek	NOT Greek	0,7773	0,8352

Στον πίνακα 6.4.4 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των δειγμάτων από την 1^η και 2^η κύρια συνιστώσα.

Πίνακας 6.4.4:Αποστάσεις των δειγμάτων κοινών φασολιών από τις κύριες συνιστώσες 1 και 2, κατά τη διαχωριστική ανάλυση σε «ελληνικά» και «εισαγωγής»

Index	Spectrum Title	PC1 Score	PC2 Score
1.	vulgaris ALUBIA -Argentina F01	0,23949	-0,11938
2.	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa-Large- F05	-0,37673	0,04732
3.	vulgaris Great Northern - Greece- 3 alfa-medium-F06	-0,07914	-0,08906

Index	Spectrum Title	PC1 Score	PC2 Score
4.	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	0,08719	0,03668
5.	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	0,19027	0,02473
6.	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	0,19365	0,13141
7.	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	-0,29626	-0,05869
8.	vulgaris- Eisagogis-Trofino- medium-F36	0,11241	0,22701
9.	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	-0,29794	0,03207
10.	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	0,11887	-0,23516
11.	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	0,17283	-0,15195
12.	vulgaris- Prespes- medium-F46	0,05274	-0,05741
13.	vulgaris- Prespes- small- F47	0,02580	0,10098
14.	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	0,50923	-0,01328
15.	vulgaris- Preveza- medium-F50	0,00531	0,26841
16.	vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula-F52	-0,10661	-0,37561
17.	vulgaris- Aminteo- medium-F53	0,10423	-0,03789
18.	vulgaris- Kalavrita- large-F54	0,44941	-0,15332
19.	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	0,35375	-0,27583
20.	Aridaia	-0,39977	-0,04698
21.	Iro	-0,22648	-0,23915
22.	Lida	-0,05468	-0,1304
23.	Myrsini	-0,97687	-0,1006
24.	Pyrgetos	0,41204	-0,01878
25.	Rapsani	-0,66893	-0,13701
26.	Semeli	-0,43851	-0,05086
27.	vulgaris -Albania- 3 alfa- Large - F02	0,23276	0,17925
28.	vulgaris - Great Northern - Canada - Medium - F04	-0,26462	0,03622
29.	vulgaris- Ethiopia-Matoukoglou-small- F07	-0,44976	-0,00744
30.	vulgaris- Mexican Awash Melka- Ethiopia-3alfa-small-F08	-0,09881	-0,41084
31.	vulgaris - White flat kidney tali type- China- 3 alfa- large	-0,19245	-0,11228
32.	vulgaris - Madagascar- 3 alfa- mavromatika-F11	0,06604	0,09946

Index	Spectrum Title	PC1 Score	PC2 Score
33.	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium-F13	0,01117	0,01451
34.	vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium black beans-F14	-0,07778	0,10434
35.	vulgaris- Australia- Matoukoglou- small green beans-F15	0,98489	-0,31517
36.	vulgaris- Canada-Matoukoglou- barbunia-F18	0,01507	0,05162
37.	vulgaris- Canada- Matoukoglou- red beans-F19	0,07026	0,18134
38.	vulgaris - China- Matoukoglou- Large- F22	0,27041	0,13354
39.	vulgaris- Argentina- Matoukoglou- Chorozia-F25	0,05621	0,18736
40.	vulgaris- Light Speckled Kidney- China- 3 alfa- barbunia-F26	0,27325	0,17176
41.	vulgaris- Argentina- 3 alfa- barbunia-F27	-0,22592	0,187
42.	vulgaris-Eisagogis- Ena&Ena- medium-F29	0,18812	0,1755
43.	vulgaris- Eisagogis- Elliniki gi- medium-F31	-0,08118	0,33757
44.	vulgaris - Eisagogis- 3 alfa- medium-F42	-0,07947	0,21416
45.	vulgaris- America- Northron-F49	0,19652	0,19486

6.5 Διαχωριστική ανάλυση των φασολιών ελληνικής παραγωγής σε Βόρεια και Νότια Ελλάδα

Τα δείγματα εγχώριας παραγωγής που υπάρχουν στη διάθεση της μελέτης ανέρχονται συνολικά σε 33. Από αυτά τα 10 είναι φασόλια γίγαντες και προέρχονται όλα από τη Βόρεια Ελλάδα. Από τα υπόλοιπα 23 δείγματα, 7 προέρχονται από το ΙΚΦ, που εδρεύει στη Λάρισα, άλλα 6 από τη Νότια Ελλάδα και 10 ακόμα από τη Βόρεια Ελλάδα. Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι ως Βόρεια Ελλάδα ορίζονται τα Γεωγραφικά διαμερίσματα της Μακεδονίας και της Θράκης και ως Νότια Ελλάδα, θεωρούμε όλη την υπόλοιπη Ελλάδα.

6.5.1 Σε 26 δείγματα εκτός του ΙΚΦ&Β

Α.Στη μελέτη αυτή αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα 26 δείγματα, για τα οποία υπήρχε σαφή γεωγραφική προέλευση από τον προμηθευτή και εξαιρέθηκαν τα 7 δείγματα του ΙΚΦ&Β, εκ των οποίων τα 6 παρήχθησαν στη Νότια Ελλάδα και τα 20 στη Βόρεια (πίνακας 6.5.1).

Πίνακας 6.5.1: 26 δείγματα φασολιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαχωριστική ανάλυση σε «Βόρεια Ελλάδα» και «Νότια Ελλάδα»

A/A	Title	Usage	Class
1.	coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantas-F10	Calibration	North Greece
2.	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephantas-F21	Calibration	North Greece
3.	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	Calibration	North Greece
4.	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants-F24	Calibration	North Greece
5.	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	Calibration	North Greece
6.	coccineus- Lefkona Prespes- F33	Calibration	North Greece
7.	coccineus- Florina & Kastoria-Elliniki gi-F38	Calibration	North Greece
8.	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants-F40	Calibration	North Greece
9.	coccineus- Kastoria- F44	Calibration	North Greece
10.	coccineus- Prespes- F45	Calibration	North Greece
11.	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa-Large- F05	Calibration	North Greece
12.	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	Calibration	North Greece

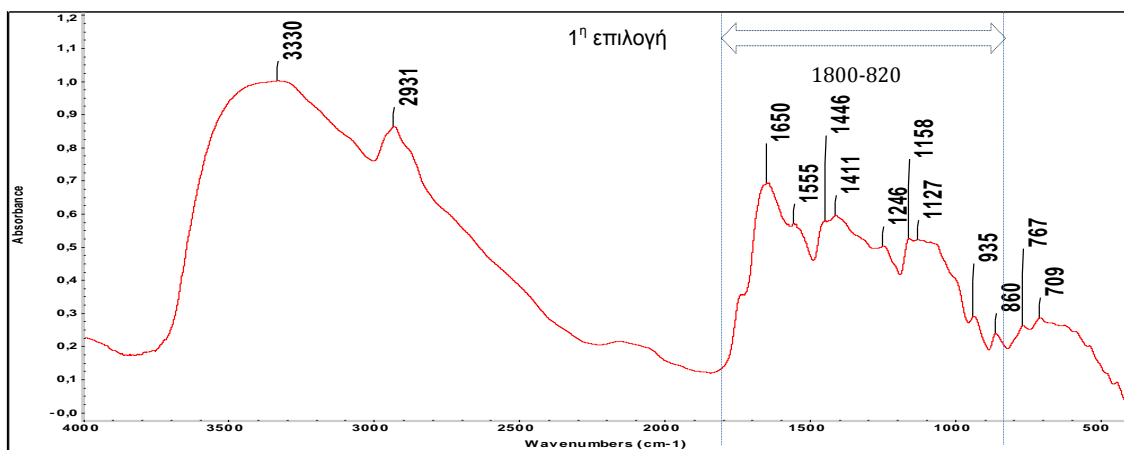
A/A	Title	Usage	Class
13.	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	Calibration	North Greece
14.	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	Calibration	North Greece
15.	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	Calibration	North Greece
16.	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	Calibration	North Greece
17.	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	Calibration	North Greece
18.	vulgaris- Prespes- medium-F46	Calibration	North Greece
19.	vulgaris- Prespes- small- F47	Calibration	North Greece
20.	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	Calibration	North Greece
21.	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	Calibration	South Greece
22.	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	Calibration	South Greece
23.	vulgaris- Preveza- medium-F50	Calibration	South Greece
24.	vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula-F52	Calibration	South Greece
25.	vulgaris- Aminteo- medium-F53	Calibration	South Greece
26.	vulgaris- Kalavrita- large-F54	Calibration	South Greece

Για την ανάλυση των δειγμάτων επιλέχθηκαν δύο φασματικές περιοχές:

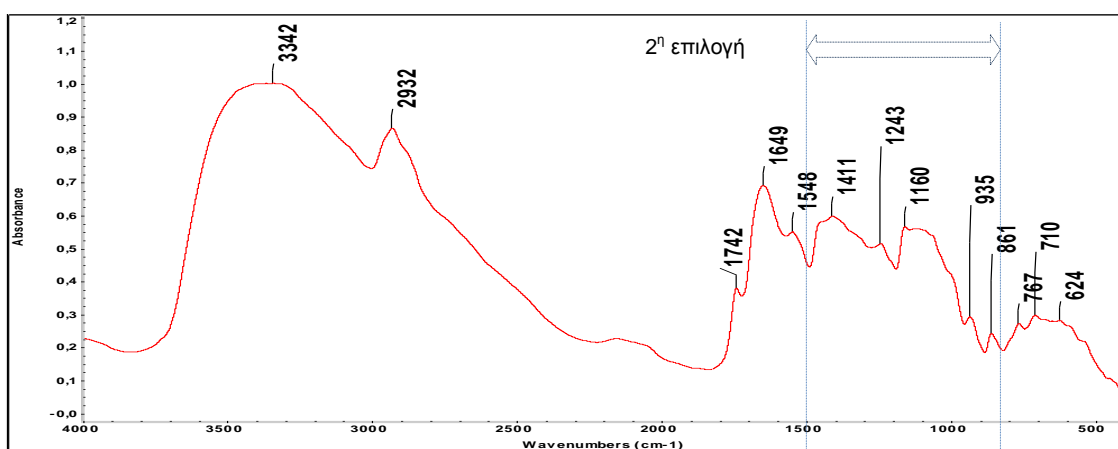
1^η επιλογή: 1800- 817 cm⁻¹: περιλαμβάνει τον μεγαλύτερο όγκο των βασικότερων απορροφήσεων, όπως έχουν περιγραφεί αναλυτικότερα σε προηγούμενες ενότητες .

2^η επιλογή: 1488- 817 cm⁻¹ : Αυτή η περιοχή είναι μικρότερη της πρώτης και αποκλείει τις απορροφήσεις που οφείλονται στα αμίδιο I και II, στους διπλού δεσμούς, στις κάμψεις των πουρινικών και πυριμιδινικών δακτυλίων και στο καρβονύλιο. Περιλαμβάνει όμως την πλειοψηφία των απορροφήσεων των σακχάρων.

Στις εικόνες 6.5.1 και 6.5.2 παρουσιάζονται ένα δείγμα κοινού φασολιού από την Βόρεια Ελλάδα και ένα από τη Νότια Ελλάδα, αντίστοιχα και οι επιλογές των περιοχών που θα μελετηθούν.



Εικόνα 6.5.1: vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41



Εικόνα 6.5.2: vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula-F52

Χρησιμοποιήθηκαν 16 κύριες συνιστώσες, οι περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής, τόσο στην επιλεχθείσα όσο και στη συνολική περιοχή του φάσματος και οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 6.5.2 και 6.5.3

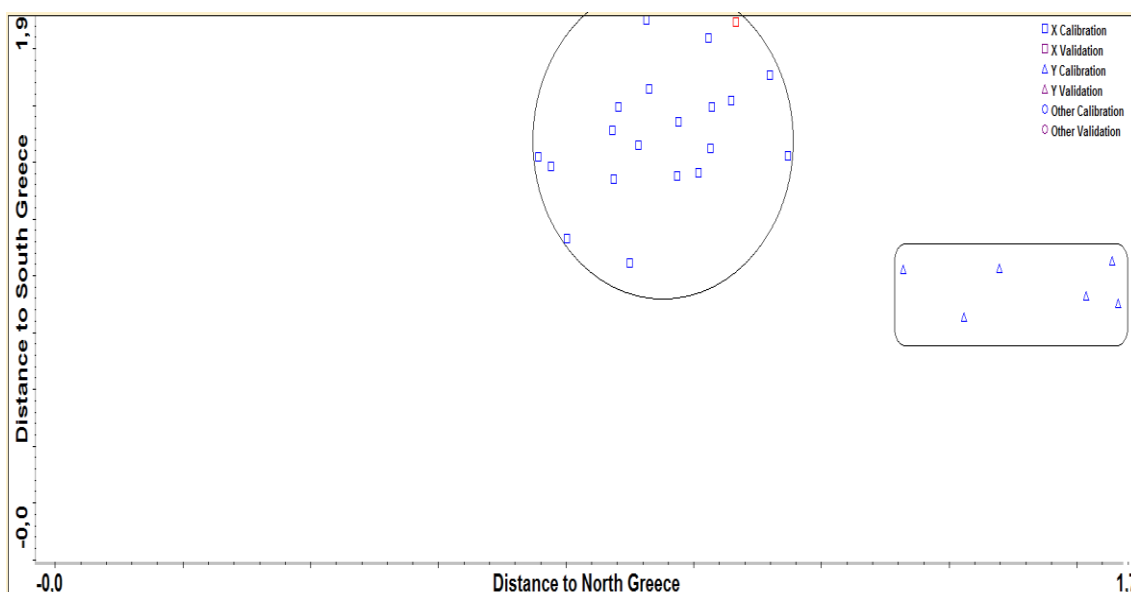
Πίνακας 6.5.2: Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 26 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1800-817 cm^{-1}

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution	Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	79,0715	86,5735	9	99,6471	99,8427
2	87,6940	94,4636	10	99,7265	99,8952
3	93,1876	97,4445	11	99,7794	99,9267
4	96,4807	98,6469	12	99,7794	99,9499
5	97,7076	99,2557	13	99,8237	99,9602
6	98,4214	99,4804	14	99,8669	99,9683
7	99,3072	99,6549	15	99,8990	99,9744
8	99,5446	99,7577			

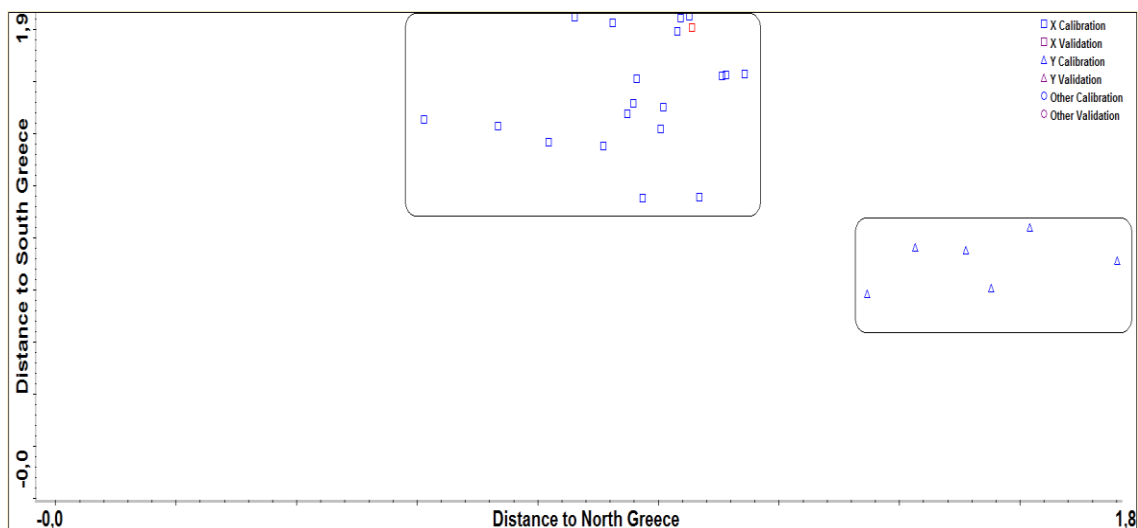
Πίνακας 6.5.3: : Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 26 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1488-817 cm^{-1}

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution	Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	79,0715	89,1264	9	99,6471	99,9506
2	87,6940	97,9475	10	99,7265	99,9666
3	93,1876	98,7573	11	99,7794	99,9753
4	96,4807	99,3828	12	99,7794	99,9818
5	97,7076	99,7195	13	99,8237	99,9859
6	98,4214	99,8270	14	99,8669	99,9879
7	99,3072	99,9014	15	99,8990	99,9897
8	99,5446	99,9326			

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης στις περιοχές 1800-817 cm^{-1} και 1488-817 cm^{-1} παρουσιάζονται στις εικόνες 6.5.3 και 6.5.4 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι τα δείγματα διαχωρίστηκαν πλήρως σε Βόρεια και Νότια Ελλάδα και στις δύο περιπτώσεις. Επίσης ως προς τον ποιότητα του διαχωρισμού είναι δύσκολο να εκφραστεί – με τα μέχρι τώρα δεδομένα – για το ποιος διαχωρισμός είναι καλύτερος.



Εικόνα 6.5.3: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των 26 δειγμάτων φασολιών σε Βόρεια και Νότια Ελλάδα στην περιοχή 1800-817 cm^{-1}



Εικόνα 6.5.4: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των 26 δειγμάτων φασολιών σε Βόρεια και Νότια Ελλάδα στην περιοχή 1488-817 cm^{-1}

6.5.2 Μελέτη σε 33 δείγματα φασολιών- συμπεριλαμβανομένων και των δειγμάτων του ΙΚΦ

Στην συνέχεια εισήχθησαν στην μελέτη και τα επτά δείγματα που χορηγήθηκαν από το ΙΚΦ&Β Λάρισας. Τα δείγματα αυτά κατατάχθηκαν στη γεωγραφική περιοχή της Νότιας Ελλάδας, επειδή οι σπόροι αυτοί αποτελούν βελτιωμένες πρότυπες ποικιλίες του Ινστιτούτου Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας Επίσης και έχουν καλλιεργηθεί υπό ελεγχόμενες και βέλτιστες συνθήκες. Εκτός αυτού και από καθαρά γεωγραφική άποψη η Λάρισα – στην παρούσα μελέτη- κατάσσεται στη Νότια Ελλάδα. Ακόμα τονίζεται η κατηγοριοποίηση των δειγμάτων ανά γεωγραφική περιοχή δεν αφορά στην προέλευση των σπόρων αλλά την περιοχή στην οποία αυτοί καλλιεργήθηκαν.

Τα δείγματα πλέον ανέρχονται στα 33, εκ των οποίων τα 20 προήλθαν από Βόρεια Ελλάδα και τα 13 από τη Νότια Ελλάδα, σύμφωνα με τον πίνακα 6.5.4.

Πίνακας 6.5.4: 33 δείγματα φασολιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαχωριστική ανάλυση σε «Βόρεια Ελλάδα» και «Νότια Ελλάδα»

Index	Title	Usage	Class
1.	coccineus- Prespes- 3 alfa- elephant- F10	Calibration	North Greece
2.	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephant- F21	Calibration	North Greece
3.	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	Calibration	North Greece
4.	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephant- F24	Calibration	North Greece
5.	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	Calibration	North Greece
6.	coccineus- Lefkona Prespes- F33	Calibration	North Greece
7.	coccineus- Florina & Kastoria- Elliniki gi- F38	Calibration	North Greece

Index	Title	Usage	Class
8.	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants- F40	Calibration	North Greece
9.	coccineus- Kastoria- F44	Calibration	North Greece
10.	coccineus- Prespes- F45	Calibration	North Greece
11.	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa-Large- F05	Calibration	North Greece
12.	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	Calibration	North Greece
13.	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	Calibration	North Greece
14.	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	Calibration	North Greece
15.	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	Calibration	North Greece
16.	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	Calibration	North Greece
17.	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	Calibration	North Greece
18.	vulgaris- Prespes- medium-F46	Calibration	North Greece
19.	vulgaris- Prespes- small- F47	Calibration	North Greece
20.	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	Calibration	North Greece
21.	Aridaia	Calibration	South Greece
22.	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	Calibration	South Greece
23.	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	Calibration	South Greece
24.	vulgaris- Preveza- medium-F50	Calibration	South Greece
25.	vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula- F52	Calibration	South Greece
26.	vulgaris- Aminteo- medium-F53	Calibration	South Greece
27.	vulgaris- Kalavrita- large-F54	Calibration	South Greece
28.	Iro	Calibration	South Greece
29.	Lida	Calibration	South Greece
30.	Myrsini	Calibration	South Greece
31.	Pyrgetos	Calibration	South Greece
32.	Rapsani	Calibration	South Greece
33.	Semeli	Calibration	South Greece

Και στην περίπτωση αυτή επιλέχθηκαν δύο περιοχές του φάσματος, όπως περιγράφηκαν στην ενότητα 6.5.1., α) 1800-817 cm^{-1} και β) 1488-817 cm^{-1} .

Στην περίπτωση της πρώτης επιλογής (1800-817 cm^{-1}), χρησιμοποιήθηκαν 16 κύριες συνιστώσες που περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής και στο σύνολο του φάσματος και στην επιλεγθείσα περιοχή, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.5.5.

Πίνακας 6.5.5: Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 33 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1800-817 cm^{-1}

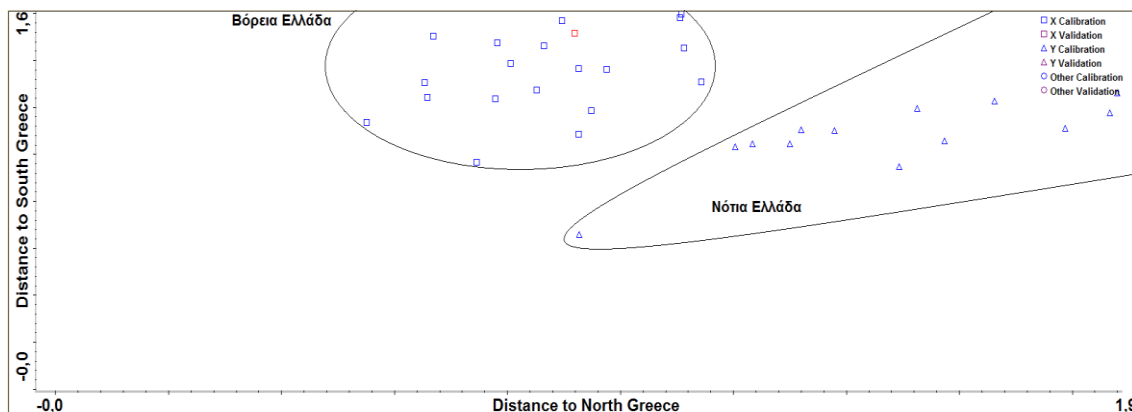
Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution	Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	78,5467	86,5003	9	99,5016	99,8426
2	89,9314	94,4345	10	99,6422	99,8952
3	93,9194	97,4139	11	99,7227	99,9267
4	96,0283	98,6381	12	99,7796	99,9498
5	97,6262	99,2505	13	99,8277	99,9601
6	98,4999	99,4758	14	99,8641	99,9682
7	98,9782	99,6541	15	99,8884	99,9743
8	99,2812	99,7570			

Στη δεύτερη επιλογή (1488-817 cm^{-1}) χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση 21 κύριες συνιστώσες και παρουσιάζονται στον πίνακα 6.5.6. Σημειώνεται στο σημείο αυτό ότι ο διαχωρισμός ήταν επιτυχής και με τη χρήση 16 κύριων συνιστωσών, αλλά η επιπλέον χρήση 5 συνιστωσών βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα του διαχωρισμού. Η ανάλυση με 21 κύριες συνιστώσες έγινε και για την περιοχή 1800-817 cm^{-1} , αλλά δεν διαπιστώθηκε κάποια σημαντική διαφορά ως προς την σαφήνεια του διαχωρισμού.

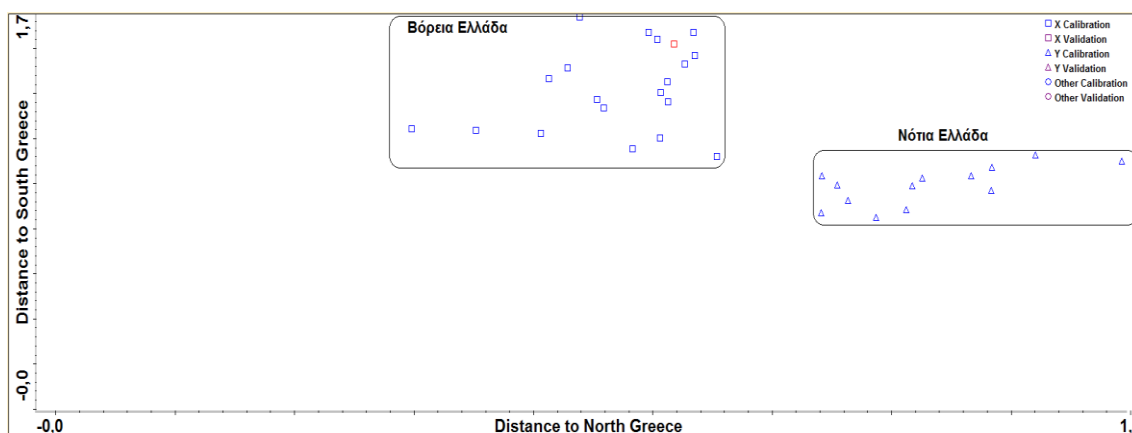
Πίνακας 6.5.6: Κύριες Συνιστώσες για τη διαχωριστική ανάλυση 33 δειγμάτων ελληνικών φασολιών στην περιοχή 1488-817 cm^{-1}

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution	Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	78,5467	89,1264	11	99,7227	99,9753
2	89,9314	97,9475	12	99,7796	99,9818
3	93,9194	98,7573	13	99,8277	99,9859
4	96,0283	99,3828	14	99,8641	99,9879
5	97,6262	99,7195	15	99,8884	99,9897
6	98,4999	99,8270	16	99,9099	99,9912
7	98,9782	99,9014	17	99,9277	99,9923
8	99,2812	99,9326	18	99,9429	99,9934
9	99,5016	99,9506	19	99,9520	99,9943
10	99,6422	99,9666	20	99,9521	99,9950

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στις εικόνες 6.5.5 και 6.5.6, όπου διαπιστώνεται πλήρης και σαφής διαχωρισμός των 33 δειγμάτων. Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις εικόνες, διαπιστώνεται ότι καλύτερο αποτέλεσμα υπάρχει στην φασματική περιοχή $1488-817\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 6.5.5: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των 26 δειγμάτων φασολιών σε Βόρεια και Νότια Ελλάδα στην περιοχή $1800-817\text{ cm}^{-1}$



Εικόνα 6.5.6: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης των 26 δειγμάτων φασολιών σε Βόρεια και Νότια Ελλάδα στην περιοχή $1488-817\text{ cm}^{-1}$

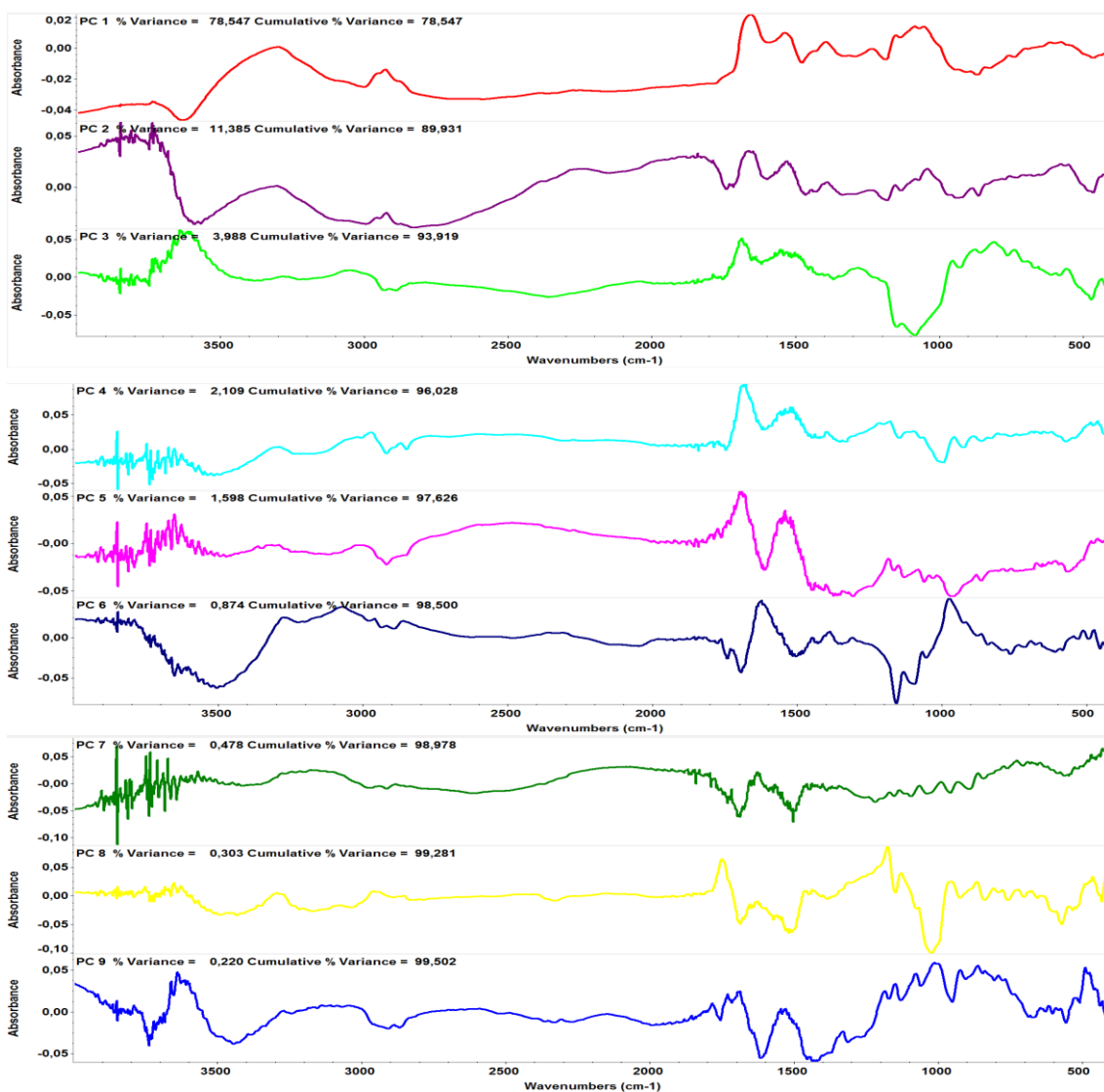
Το πρώτο συμπέρασμα, που μπορούμε να εξάγουμε από τη μελέτη των εγχώριων δειγμάτων που περιγράφηκαν στην ενότητα αυτή, είναι ότι η μέθοδος διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να θεωρηθεί αρκετά αξιόπιστη δεδομένου ότι η εισαγωγή των επτά δειγμάτων δεν αλλοίωσε το αποτέλεσμα. Έτσι ο διαχωρισμός επιτεύχθηκε πολύ καλά στα 26 δείγματα (ενότητα 6.5.1) και στις δύο επιλεγθείσες περιοχές και αρκετά καλά μετά την εισαγωγή των επτά επιπλέον δειγμάτων (ενότητα 6.5.2) στις αντίστοιχες φασματικές περιοχές.

Το δεύτερο συμπέρασμα είναι ότι η φασματική περιοχή, που δίνει το βέλτιστο αποτέλεσμα, μπορεί να θεωρηθεί η περιοχή των $1488-817\text{ cm}^{-1}$. Σε αυτήν περιέχονται

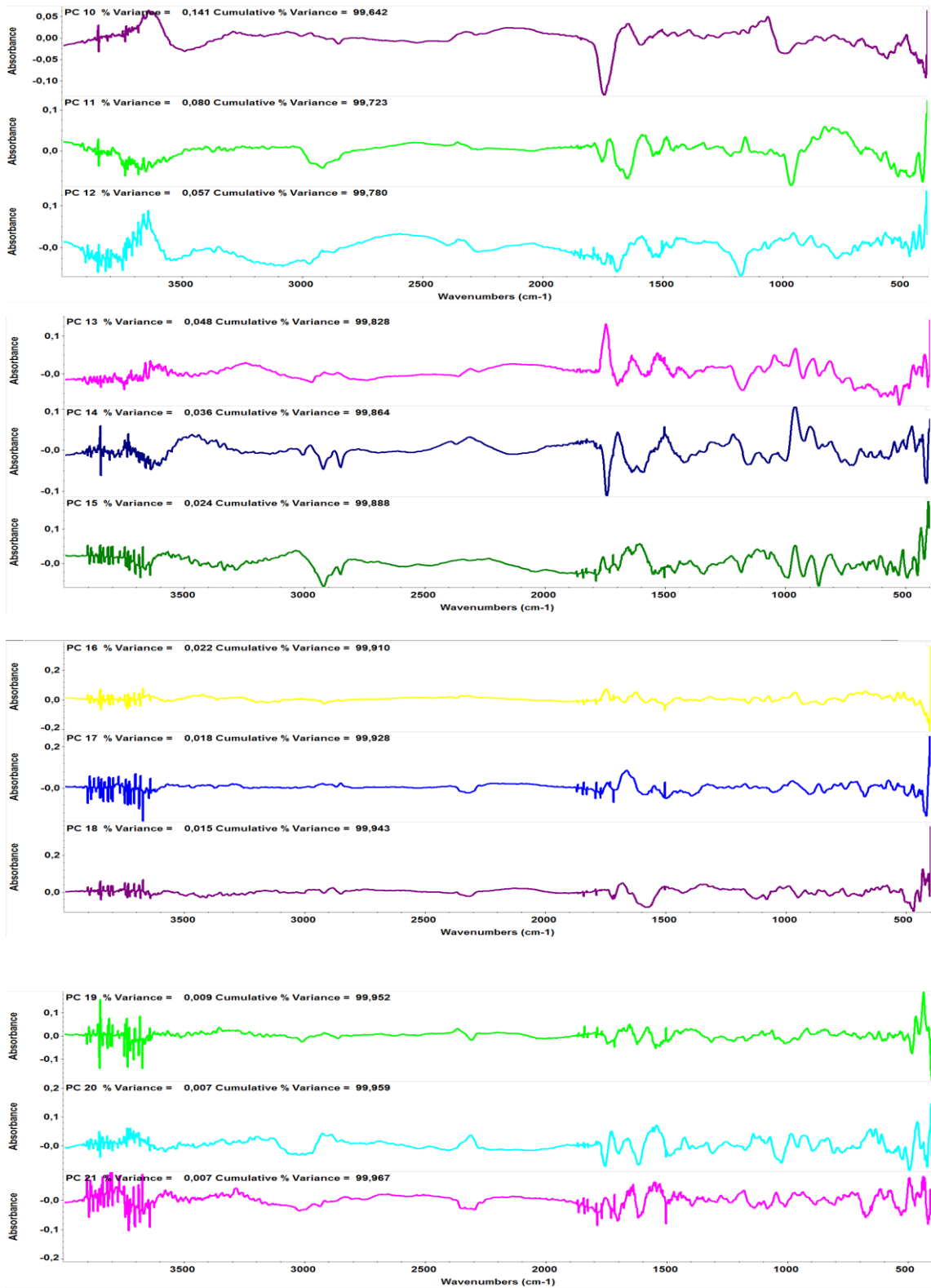
οι κύριες πληροφορίες των δονήσεων των σακχάρων, που αποτελούν δομικές μονάδες μονο-, δι- και πολυσακχαριτών και απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές δονήσεις του αμιδίου I και II, που είναι οι κυριότερες περιοχές των πρωτεϊνών, καθώς και των διπλών δεσμών και κάμψεων του πουρινικών και πυριμιδινικών δακτυλίων.

Στην συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα που αφορούν στην ανάλυση των 33 δειγμάτων στη φασματική περιοχή $1488-817\text{ cm}^{-1}$.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί χρησιμοποιήθηκαν 21 κύριες συνιστώσες, οι οποίες παρουσιάζονται στις εικόνες 6.5.7 και 6.5.8. Παρατηρείται ότι οι πρώτες συνιστώσες εμφανίζουν έντονες διαφοροποιήσεις στην περιοχή από ~ 1700 έως 900 cm^{-1} . Παρόλο που από τις πρώτες 4 συνιστώσες καλύπτεται το 99% της φασματικής μεταβολής, οι διαφοροποιήσεις στην περιοχή αυτή παραμένουν να είναι αισθητές μέχρι την 16^η κύρια συνιστώσα.



Εικόνα 6.5.7: Φάσματα κυρίων συνιστωσών 1 έως 9, που χρησιμοποιήθηκαν στην διαχωριστική ανάλυση των κοινών φασολιών και φασολιών γίγαντες στην περιοχή $1488-817\text{ cm}^{-1}$



Εικόνα 6.5.8: Φάσματα κυρίων συνιστωσών 7 έως 13, που χρησιμοποιήθηκαν στην διαχωριστική ανάλυση των κοινών φασολιών και φασολιών γίγαντες στην περιοχή 1488-817 cm^{-1}

Στον πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της διαχωριστικής ανάλυσης και δίνονται οι αποστάσεις από τις δύο κατηγορίες των δειγμάτων (Βόρεια και Νότια Ελλάδα).

Πίνακας 6.5.7: Αποτέλεσμα της διαχωριστικής ανάλυσης 33 δειγμάτων σε «Βόρεια Ελλάδα» και «Νότια Ελλάδα» και οι αποστάσεις μεταξύ των δύο κατηγοριών

	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
1.	coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantas-F10	North Greece	North Greece	1,0358	1,6212
2.	coccineus- Florina- Matoukoglou- elephantas-F21	North Greece	North Greece	0,8776	1,7391
3.	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	North Greece	North Greece	1,0675	1,6708
4.	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants-F24	North Greece	North Greece	0,9934	1,671
5.	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	North Greece	North Greece	1,0700	1,5695
6.	coccineus- Lefkona Prespes- F33	North Greece	North Greece	1,0131	1,4040
7.	coccineus- Florina & Kastoria- Elliniki gi-F38	North Greece	North Greece	1,0117	1,2041
8.	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants-F40	North Greece	North Greece	1,1071	1,1210
9.	coccineus- Kastoria- F44	North Greece	North Greece	0,5965	1,2443
10.	coccineus- Prespes- F45	North Greece	North Greece	0,9062	1,3725
11.	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa- Large- F05	North Greece	North Greece	0,9177	1,3356
12.	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	North Greece	North Greece	0,8570	1,5152
13.	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	North Greece	North Greece	0,9659	1,1554
14.	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	North Greece	North Greece	0,8262	1,4663
15.	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	North Greece	North Greece	1,0070	1,6396
16.	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	North Greece	North Greece	1,0529	1,5325
17.	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	North Greece	North Greece	0,8121	1,2229

	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance to calculated class	Next Distance
18.	vulgaris- Prespes- medium-F46	North Greece	North Greece	0,7040	1,2388
19.	vulgaris- Prespes- small- F47	North Greece	North Greece	1,0249	1,3648
20.	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	North Greece	North Greece	1,0242	1,4528
21.	Aridaia	South Greece	South Greece	1,0746	1,5682
22.	vulgaris- Thiva- Elliniki gi-mavromatika-F32	South Greece	South Greece	0,9896	1,4352
23.	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	South Greece	South Greece	0,8850	1,4250
24.	vulgaris- Preveza- medium-F50	South Greece	South Greece	1,0342	1,2830
25.	vulgaris-Mantoudi-Agromolt-Chamofasoula-F52	South Greece	South Greece	0,9933	1,3086
26.	vulgaris- Aminteo- medium-F53	South Greece	South Greece	0,8509	1,3735
27.	vulgaris- Kalavrita- large-F54	South Greece	South Greece	0,8702	1,2823
28.	Iro	South Greece	South Greece	0,9714	1,5665
29.	Lida	South Greece	South Greece	1,0350	1,5337
30.	Myrsini	South Greece	South Greece	0,9267	1,3275
31.	Pyrgetos	South Greece	South Greece	1,1266	1,6409
32.	Rapsani	South Greece	South Greece	1,1011	1,7851
33.	Semeli	South Greece	South Greece	1,0264	1,4517

Οι αποστάσεις των δειγμάτων από την 1^η και 2^η κύρια συνιστώσα δίνονται στον πίνακα 6.5.8.

Πίνακας 6.5.8: Αποστάσεις των 33 δειγμάτων κοινών φασολιών και φασολιών γίγαντες από τη 1η και 2η κύρια συνιστώσα

	Spectrum Title	PC1 Score	PC2 Score
1	coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantes-F10	0,46042	-0,0962
2	coccineus- Florina- Matoukoglou- elefantes-F21	-0,5876	-0,02332
3	coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23	-0,15895	0,28542
4	coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants- F24	-0,05421	-0,17902
5	coccineus- Prespes- Carrefour- F30	-0,03618	-0,31115
6	coccineus- Lefkona Prespes- F33	0,38018	-0,21665
7	coccineus- Florina & Kastoria-Elliniki gi-F38	0,02632	0,06117
8	coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants-F40	0,10163	0,05215
9	coccineus- Kastoria- F44	-0,05114	-0,12343
10	coccineus- Prespes- F45	-0,06619	0,04782
11	vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa-Large- F05	0,21435	0,31797
12	vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16	-0,18457	-0,0314
13	vulgaris-Chrisoupoli- Matoukoglou-medium-F17	-0,38005	0,05684
14	vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34	0,14489	0,25765
15	vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37	0,15987	0,19915
16	vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39	-0,26305	0,11794
17	vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41	-0,38203	0,12436
18	vulgaris- Prespes- medium-F46	-0,23383	0,12363
19	vulgaris- Prespes- small- F47	-0,11464	0,05964
20	vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55	-0,47678	0,00968
21	Aridaia	0,51083	-0,17834
22	vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32	-0,22743	-0,12892
23	vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48	-0,6699	-0,09501
24	vulgaris- Preveza- medium-F50	-0,09119	0,01659
25	vulgaris-Mantoudi-Agromolt- Chamofasoula-F52	-0,19655	0,43149
26	vulgaris- Aminteo- medium-F53	-0,24009	0,02319
27	vulgaris- Kalavrita- large-F54	-0,56534	-0,02576
28	Iro	0,19566	0,06122
29	Lida	0,10203	-0,02953
30	Myrsini	0,94807	0,27662
31	Pyrgetos	-0,08027	-0,8553
32	Rapsani	0,71767	0,03247
33	Semeli	0,59929	-0,25094

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά την μελέτη των 45 δειγμάτων του κοινού φασολιού και των 16 δειγμάτων του φασολιού γίγαντα ανάλογα με τη βοτανική και τη γεωγραφική τους διαφοροποίηση με τη χρήση της μεθόδου FT-IR σε συνδυασμό με τη χημειομετρική μέθοδο της Διαχωριστικής Ανάλυσης, συνοψίζονται τα αποτελέσματα:

1) Για την βοτανική διαφοροποίηση επιτεύχθηκε η διαχωριστική ανάλυση των 16 δειγμάτων του είδους *P. coccineus* από τα 45 του είδους *P. vulgaris* και τα καλύτερα αποτελέσματα σημειώθηκαν στην φασματική περιοχή $1800-1488\text{ cm}^{-1}$, όπου χαρακτηρίζεται από τις απορροφήσεις του καρβονυλίου, των αμιδίου I και II, των πουρινικών και πυριμιδινικών βάσεων και των διπλών δεσμών.

2) Ο διαχωρισμός των 16 δειγμάτων *P. coccineus* (φασολιού γίγαντα) σε «ελληνικά» και «εισαγωγής» ήταν δυνατός, ιδιαίτερα στην περιοχή κάτω από τη συχνότητα των 1723 cm^{-1} . Καλύτερος διαχωρισμός, ίσως, επιτεύχθηκε στην περιοχή $1190-820\text{ cm}^{-1}$, η οποία θεωρείται ότι περιλαμβάνει τον μεγαλύτερο όγκο των πληροφοριών που προέρχονται από δομές και δεσμούς που υπάρχουν στα σάκχαρα.

Σε αντίθεση με τη βοτανική διαφοροποίηση, φαίνεται περισσότερο να καθορίζει θετικά την κατηγοριοποίηση η περιοχή κάτω από τα 1488 cm^{-1} παρά στις συχνότητες $1800-1488\text{ cm}^{-1}$. Σημειώνεται ότι και τα 10 ελληνικά δείγματα προερχόταν από την περιοχή των Πρεσπών.

3) Η μελέτη που αφορούσε τον διαχωρισμό των 45 δειγμάτων του είδους *P. vulgaris* (κοινά φασόλια) σε «ελληνικά» και «εισαγόμενα» δεν ήταν το ίδιο επιτυχής, όσο του είδους *P. coccineus*, αλλά μπορεί να χαρακτηριστεί ως ικανοποιητική, δεδομένου ότι μόνο δύο δείγματα δεν ομαδοποιήθηκαν σωστά. Ένας από τους λόγους που πιθανόν να οφείλεται αυτό το γεγονός είναι ότι τα διαθέσιμα δείγματα αφορούσαν σ' ένα μεγαλύτερο εύρος ποικιλιών αλλά και περισσότερες γεωγραφικές περιοχές σε σύγκριση με τα φασόλια γίγαντες. Οπότε η παραμετροποίηση καθίσταται πολυπλοκότερη και συνεπώς η κατηγοριοποίηση δυσκολότερη. Το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα επιτεύχθηκε με την επιλογή των τριών περιοχών του φάσματος ($3000-2820$ & $1189-954$ & $819-513$). Φαίνεται ότι περιοχή $819-513\text{ cm}^{-1}$ περιέχει σημαντικές πληροφορίες που συμβάλλουν θετικά στην ενίσχυση της διαφοροποίησης σε συνδυασμό με τις απορροφήσεις οφειλόμενες στα σάκχαρα και των τάσεων του δεσμού άνθρακα – υδρογόνου.

Επίσης το αποτέλεσμα στην περιοχή $1820-820\text{ cm}^{-1}$, δεν θα χαρακτηρίζοταν ως κατώτερο σε αξιοσημείωτο βαθμό και αξίζει η περαιτέρω διερεύνησή του, δεδομένου και

του γεγονότος ότι ένα από τα δείγματα αναγνωρίζεται λάθος σε όλες τις περιοχές και άλλο ένα σε τρεις από τις επιλεγθείσες περιοχές.

4) Η τέταρτη διαχωριστική ανάλυση αφορούσε την κατηγοριοποίηση των εγχώριων δειγμάτων σε «Βόρεια» και «Νότια Ελλάδα». Αρχικά μελετήθηκαν μόνο τα 26 δείγματα, εκ των οποίων τα 20 προέρχονταν από τη Βόρεια Ελλάδα. Ο διαχωρισμός ήταν πλήρης και σαφής. Έπειτα εισήχθησαν στο λογισμικό και άλλα επτά δείγματα που προέρχονταν από το ΙΚΦ&Β Λάρισας και τα οποία θεωρήθηκαν ως δείγματα της «Νότιας Ελλάδας», λόγω των ελεγχόμενων και ιδανικών συνθηκών που αναπαρήχθησαν. Το αποτέλεσμα ήταν να κατορθωθεί, επίσης, ο επιθυμητός διαχωρισμός, γεγονός που επιβεβαιώνει την εγκυρότητα της μεθόδου. Καλύτερα αποτελέσματα υπήρξαν στην φασματική περιοχή $1488-817\text{ cm}^{-1}$. Σε αυτήν περιέχονται οι κύριες πληροφορίες των δονήσεων των σακχάρων, που αποτελούν δομικές μονάδες μονο-, δι- και πολυσακχαριτών και απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές δονήσεων του αμιδίου I και II, που είναι οι κυριότερες περιοχές των πρωτεϊνών, καθώς και των διπλών δεσμών και κάμψεων του πουρινικών και πυριμιδινικών δακτυλίων.

Το πρώτο και βασικό συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι πράγματι σε θέση να επιτύχει το διαχωρισμό και των δύο ειδών *P. vulgaris* και *P. coccineus* σχετικά με τη βοτανική αλλά και τη γεωγραφική τους ταξινόμηση.

Το δεύτερο συμπέρασμα αφορά τις φασματικές περιοχές όπου είναι δυνατή η διαφοροποίηση. Έτσι οι τρεις γεωγραφικές διαφοροποιήσεις έδειξαν ότι στα ξηρά φασόλια ενισχύεται ο διαχωρισμός στις φασματικές περιοχές που πρωταγωνιστούν οι απορροφήσεις οφειλόμενες στα σάκχαρα και δευτερευόντως στις βασικές δονήσεις των πεπτιδικών και διπλών δεσμών.

Αντίθετη τάση παρατηρήθηκε στη βοτανική διαφοροποίηση, όπου η φασματική περιοχή που συνυπάρχουν και οι απορροφήσεις των πεπτιδικών δεσμών και των διπλών δεσμών καθορίζουν περισσότερο την ανάλυση σε σχέση με την χαρακτηριστικές ζώνες των σακχάρων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ahmad M., Benjakul S., (2011), Impact of legume seed extracts on degradation and functional properties of gelatin from unicorn leatherjacket skin, *Process Biochemistry*, 46, 2021–2029

Barampama Z. & Simard R. E., (1993), , Nutrient composition, protein quality and antinutritional factors of some varieties of dry beans (*Phaseolus vulgaris*) grown in Burundi, *Food Chemistry* 47, 159-167

Boye J. , Zare F., Pletch A., (2010). (Review), Pulse proteins: Processing, characterization, functional properties and applications in food and feed, *Food Research International*, 43, 414–431

Caetano S., Ustun B., Hennessy S., Smeyers-Verbeke J., Melssen W., Downey G., Buydens L., Heyden Y. V., (2007) Geographical classification of olive oils by the application of CART and SVM to their FT-IR, *J. Chemometrics*; 21, 324–334

Campos-Vega R., Loarca-Pina G., Oomah B. D., (2010). Review Minor components of pulses and their potential impact on human health, *Food Research International*, 43, 461–482

Carbonaro M., (2006), 7S Globulins from *Phaseolus vulgaris* L.: Impact of Structural aspects on the nutritional quality”, *Bioscience, Biotechnology, Biochemistry*, , 70, 60203-1-7

Carbonaro M., Maselli P. , Dore P. , Nucara A., (2008). Application of Fourier transform infrared spectroscopy to legume seed flour analysis, *Food Chemistry*, 108, 361–368

Chibbar R. N., Ganeshan S., Baga M, and Khandelwal R. L., (2004) Carbohydrate Metabolism, *Encyclopedia of Grain Science*, p. 168-179

Grela, E.R, Gunter K.D., (1995). Fatty acid composition and tocopherol content of some legume seeds. *Animal Feed Science and Technology* 52, 325-331.

Hughes J. S., Acevedo E., Bressani R., B. G., (1996). Effects of dietary fiber and tannins on protein Swanson utilization in dry beans (*Phaseolus vulgaris*), Food Research International, Volume 29, Number 3, pp. 331-338 (8)

Javidnia K., Parish M., Karimi S., Hemmateenejad B., (2013). Discrimination of edible oils and fats by combination of multivariate pattern recognition and FT-IR spectroscopy: A comparative study between different modeling methods, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104, 175–181

Ishiguro T., Ono T., Nakasato K., Tsukamoto C., Shimada S. (2003). Rapid measurement of phytate in raw soymilk by Mid-infrared Spectroscopy, *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 67 (4), 752-757.

Kacurakova M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A., (2000) «FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses», *Carbohydrate Polymers*, 43, 195-203

Karoui R., Bosset J.-O., Mazerolles G., Kulmyrzaev A., Dufour E., (2005). Monitoring the geographic origin of both experimental French Jura hard cheeses and Swiss Gruyere and L'Etivaz PDO cheeses using mid-infrared and fluorescence spectroscopies: a preliminary investigation, *International Dairy Journal* ,15, 275–286

Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K., (2002), Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, July (14):3912-8.

Kong J. and Yu S.,(2007), Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures, *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 39(8): 549–559

Luykx D. M.A.M., van Ruth S. M., (2008). An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products, *Food Chemistry*, 107,p. 897–911

Marcelli A., Cricenti A., Kwiatek W. M., Petibois C., (2012). (Research review paper), Biological applications of synchrotron radiation infrared spectromicroscopy, *Biotechnology Advances*, 30, 1390–1404

Marquez U. M. L., & Lajolo F. M. (1990). Nutritional value of cooked beans *Phaseolus vulgaris* and their isolated major protein fractions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 53, 235–242.

Montoya C. A., Lallo J.-P., Beebe S., Leterme P. (2010). (Review) Phaseolin diversity as a possible strategy to improve the nutritional value of common beans (*Phaseolus vulgaris*), *Food Research International* 43, 443–449.

Nassar R. M. A., Ahmed Y. M. and Boghdady, (2010), Botanical Studies on *Phaseolus vulgaris* L. I-Morphology of Vegetive and Reproductive Growth, *International Journal of Botany* 6 (3): 323-333

Naumann D., *Infrared Spectroscopy of Cells, (2013), Tissues, and Biofluids, "Encyclopedia of Biophysics"*, p. 1060-1066

Ovando-Martínez M., Bello-Pérez L. A., Whitney K., Osorio-Díaz P., Simsek S., (2011). Starch characteristics of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in different localities, *Carbohydrate Polymers*, 85, 54–64

Palma M., Barroso C.G., (2002) Application of FT-IR spectroscopy to the characterization and classification of wines, brandies and other distilled drinks, *Talanta*, 58, 265–271

Pappas C.S., Tarantilis P.A., Moschopoulou E., Moatsou G., Kandarakis I., Polissiou M.G., (2008). Identification and differentiation of goat and sheep milk based on diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) using cluster analysis, *Food Chemistry* 106 1271–1277.

Pappas C., Tarantilis P., Daliani I., Mavromoustakos T., Poissiou M., (2002). Comparison of classical and ultrasound-assisted isolation procedures of cellulose from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) and eucalyptus (*Eucalyptus rodustrus* Sm.), *Ultrasonic Sonochemistry* 9, 19-23.

Parker W. and Quinn S. J., (2013) *Infrared Spectroscopy of DNA, "Encyclopedia of Biophysics"*, p. 1066-1073

Prolla I. R. D., Barbosa R. G., Veeck A. P. L., Augusti P. R., Da Silva, L. P., Ribeiro N. D., Emanuelli T. (2010), Cultivar, harvest year, and storage conditions affecting

nutritional quality of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.), *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 30(Supl.1): 96-102

Ratikanta Maiti, (1997). *Phaseolus* Spp. USA: Bean Science. Publishers, Inc.

Rui X., Boye J. I., Ribereau S., Simpson B. K. , Prasher S. O. , (2011). Comparative study of the composition and thermal properties of protein isolates prepared from nine *Phaseolus vulgaris* legume varieties, *Food Research International*, 44, 2497–2504

Ruoff K., Karoui R., Dufour E., Luginbuhl, W., Bosset, J.-O., Bogdanov, S., (2005). Authentication of the botanical origin of honey by front-face fluorescence Spectroscopy. A preliminary study, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1343–1347.

Sathe S K and Venkatachalam M, (2004), *Beans*, *Encyclopedia of Grain Science*, p. 76-86.

Sathe S. K., Deshpande S. S., Salunkhe D. K., Rackis J. J. (1984). Dry beans of phaseolus. A review. Part 2. Chemical composition: Carbohydrates, fiber, minerals, vitamins, and lipids, *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 21:1, 41-93

Schoonhoven, A. van and Voysest O. (1991). *Common Beans: Research for crop improvement*. UK: CAB International (in association with CIAT)

Zervakis G., . Bekiaris G, Tarantilis P., Pappas C., (2012), Rapid strain classification and taxa delimitation within the edible mushroom genus *Pleurotus* through the use of diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy, *Fungal Biology* 116, 715 -728

Βιβλιογραφία στην Ελληνική Γλώσσα

Παπακώστα-Τασοπούλου Δ. (2005). *Ψυχανθή (Καρποδοτικά-Χορτοδοτικά)*. Θεσσαλονίκη.

Μακρή Ε.Α. (2006). *Μελέτη των λειτουργικών ιδιοτήτων των πρωτεϊνών επιλεγμένων οσπρίων (Phaseolus vulgaris L. και Phaseolus coccineus L.)*. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Σιδερούδη Θ. (2006). Φασματοσκοπική Μελέτη Οφθαλμικών Παθήσεων και Ανίχνευση Μορίων Φαρμάκων. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (2007). Προοπτικές ανάπτυξης τομέα οσπρίων και κτηνοτροφικών φυτών (Με βάση προτάσεις & συμπεράσματα Περιφερειακών μελετών νέας ΚΑΠ).

Βλαχοστέργιος Δ. (2011). Σύγχρονα προβλήματα και προοπτικές ανάπτυξης της καλλιέργειας των οσπρίων στην Ελλάδα. ΕΘΙΑΓΕ τεύχος 46, σελ. 8.

Ελληνική Στατιστική Αρχή (2010). Γεωργική Στατιστική της Ελλάδος του έτους 2006. Πειραιάς, www.statistics.gr.

Διαδίκτυο

Βλαχοστέργιος Δ. (2012). Ελληνικές ποικιλίες οσπρίων. Ινστιτούτο Κτηνοτροφικών Φυτών & Βοσκών Λάρισας, <http://www.nagref.gr/journals/publications/OSPRIA.pdf>

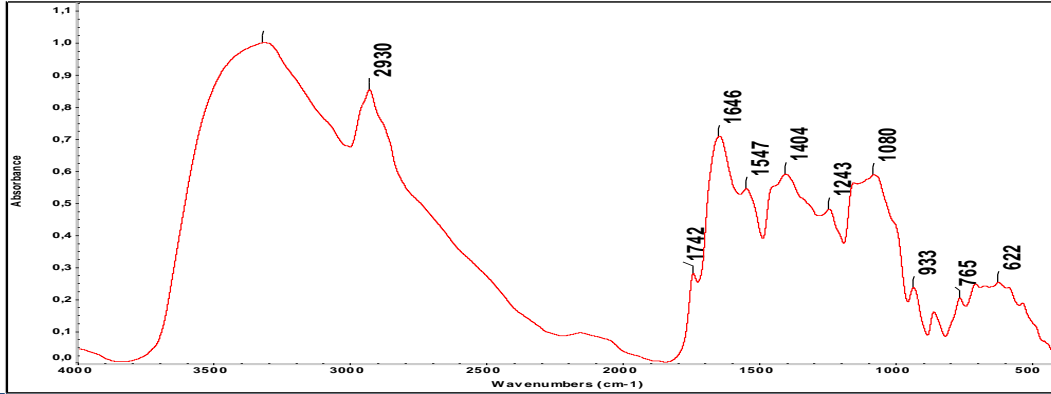
FAOSTAT, <<http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>>

Sherman Hsu C.-P., Infrared Spectroscopy, Chapter 15, Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division <<http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>>

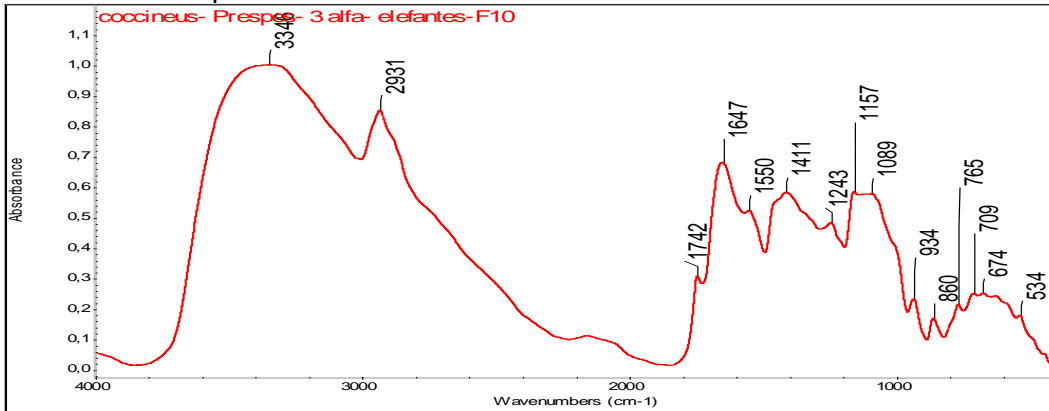
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Φάσματα των 61 δειγμάτων των ξηρών φασολιών

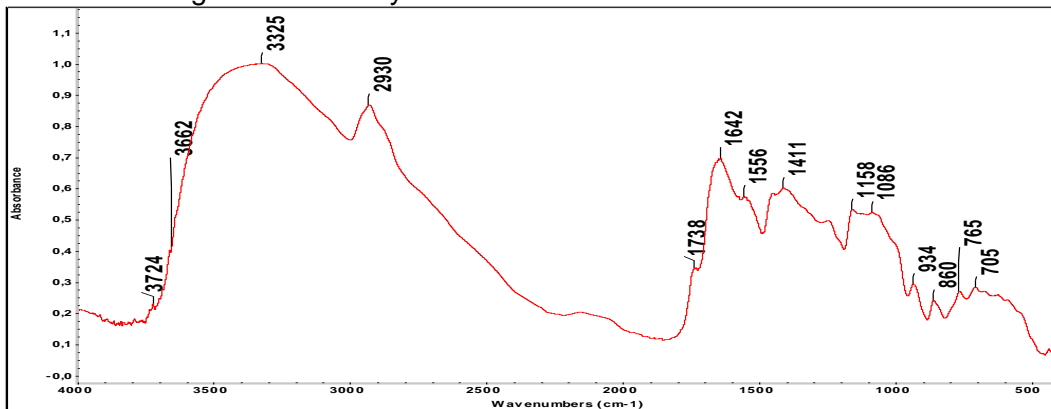
coccineus – Albania- 3alfa -F03



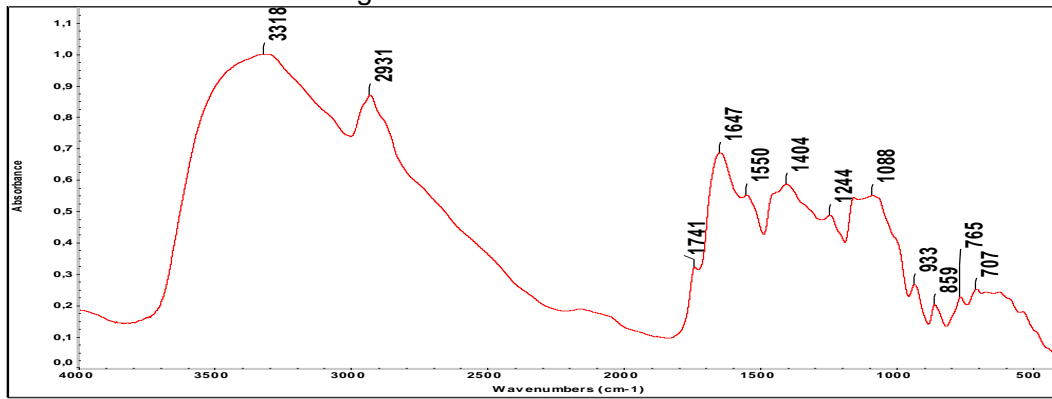
coccineus- Prespes- 3 alfa- elefantes-F10



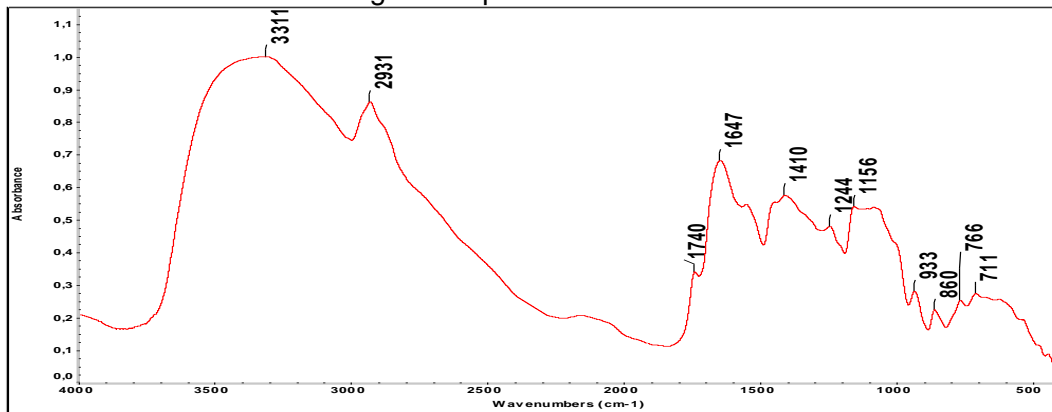
coccineus- Large White Kidney- China- 3 alfa-F12



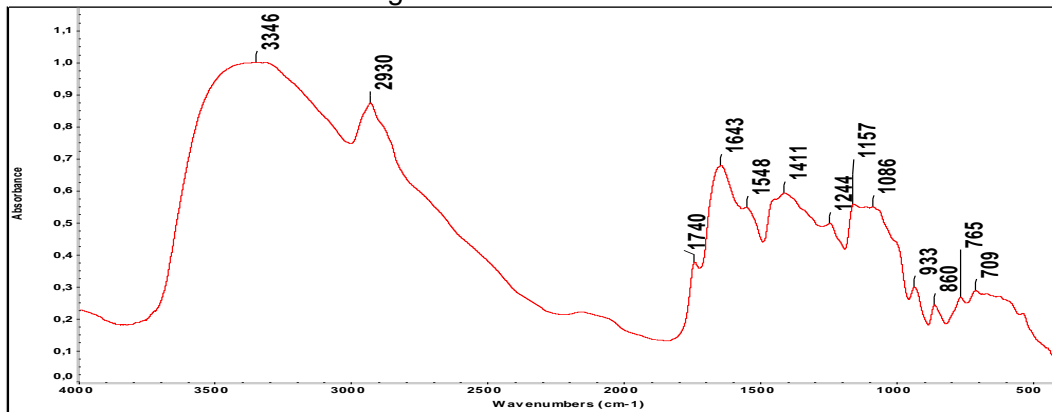
coccineus- China- Matoukoglou- F20



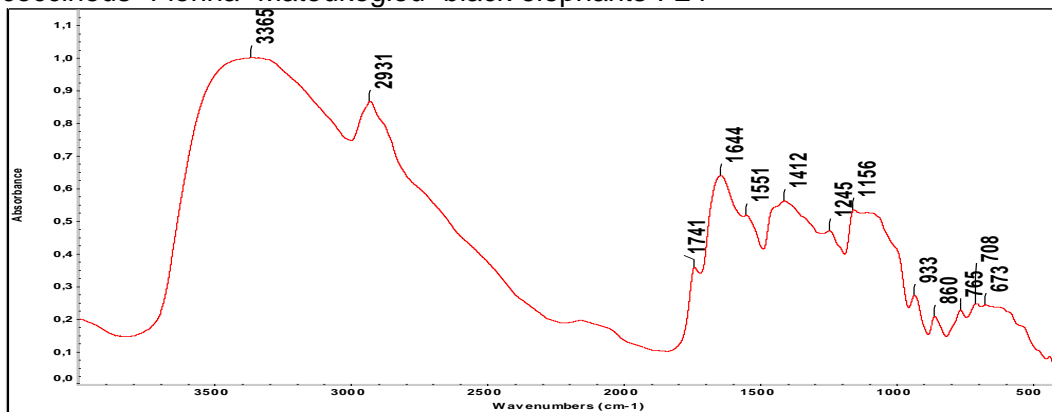
coccineus- Florina- Matoukoglou- elephants-F21



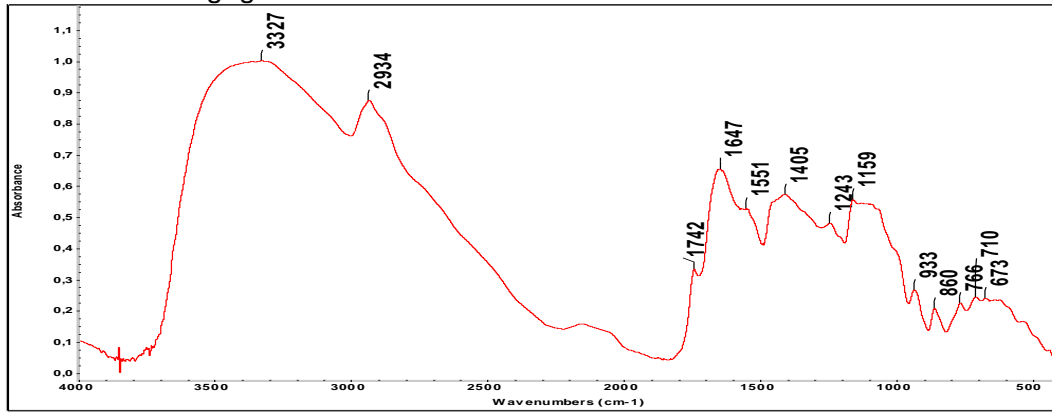
coccineus- Kastoria- Matoukoglou- F23



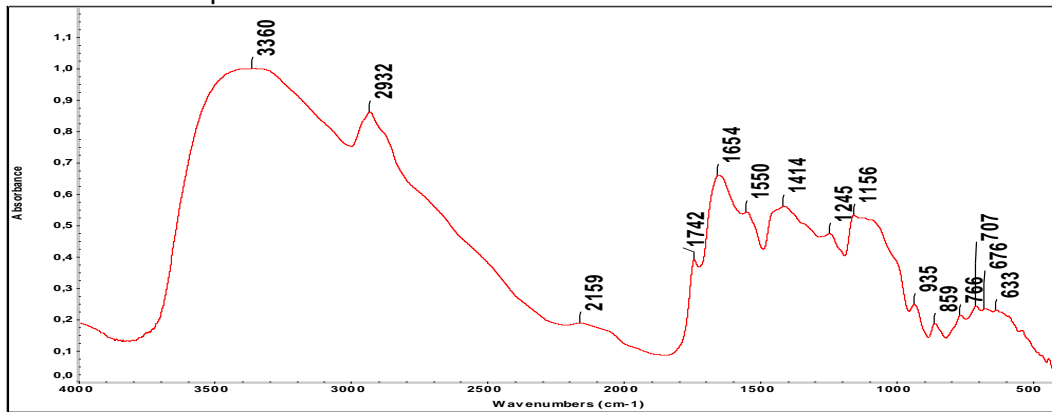
coccineus- Florina- Matoukoglou- black elephants-F24



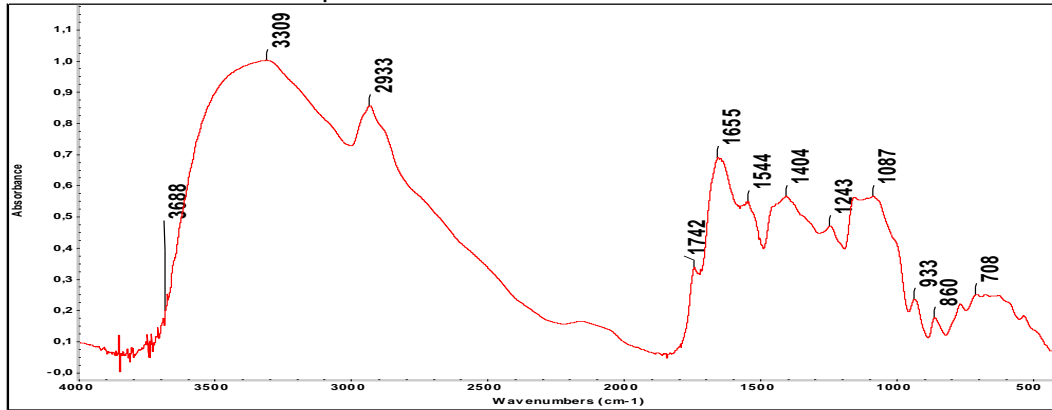
coccineus- Eisagogis- Carrefour- F28



coccineus- Prespes- Carrefour- F30



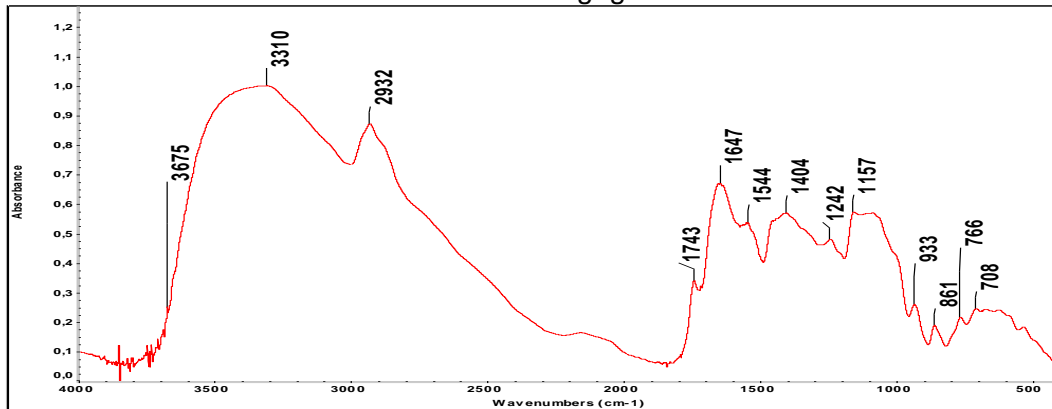
coccineus- Lefkona Prespes- F33



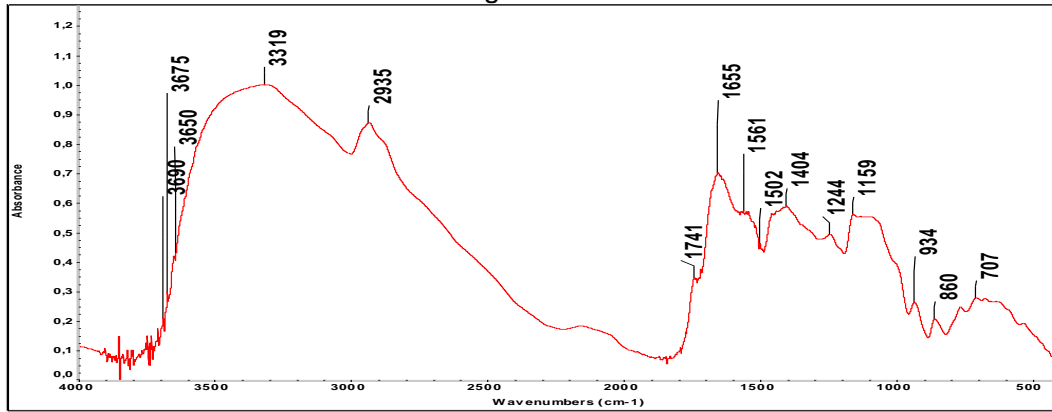
coccineus-Bio-

Eisagogis-

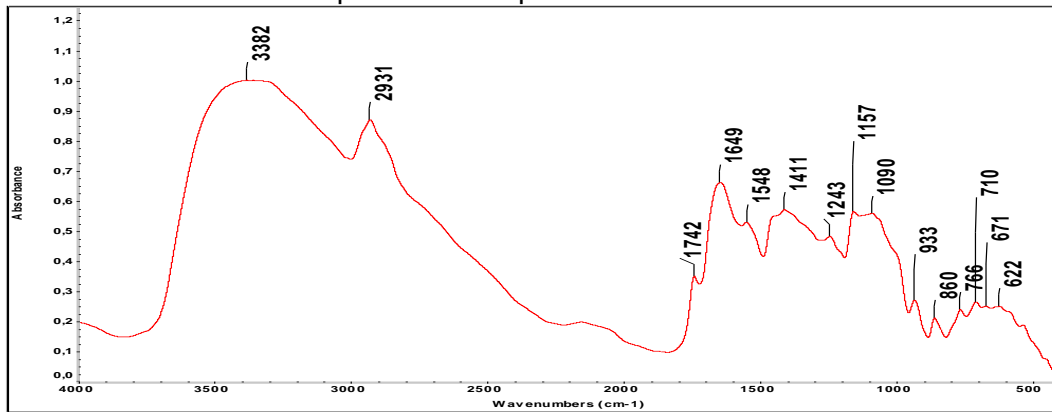
Trofino-F35



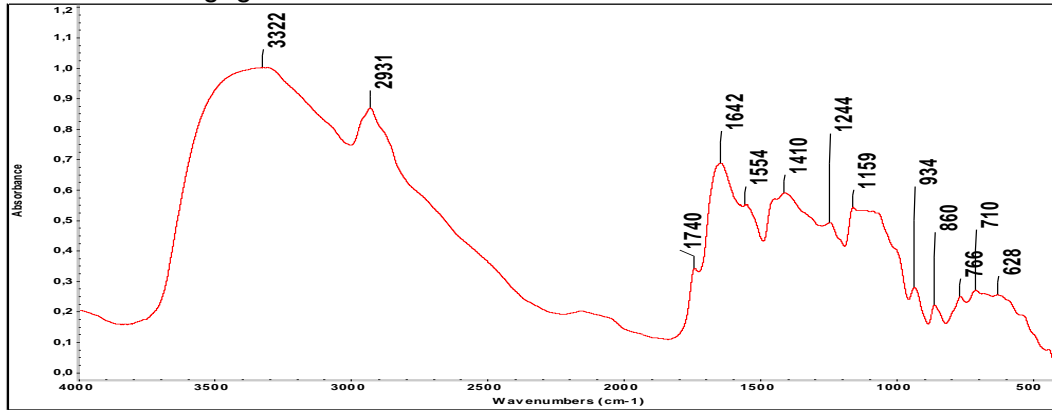
coccineus- Florina & Kastoria-Elliniki gi-F38



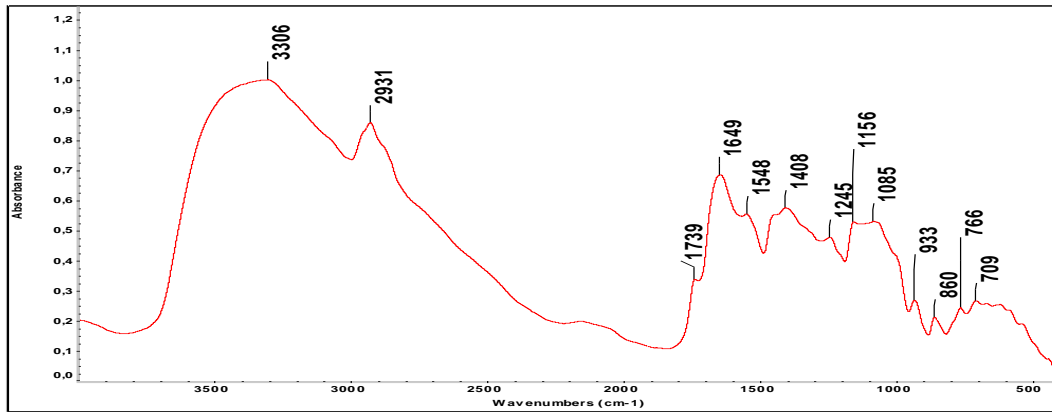
coccineus- Lefkonas Prespes- black elephants-F40



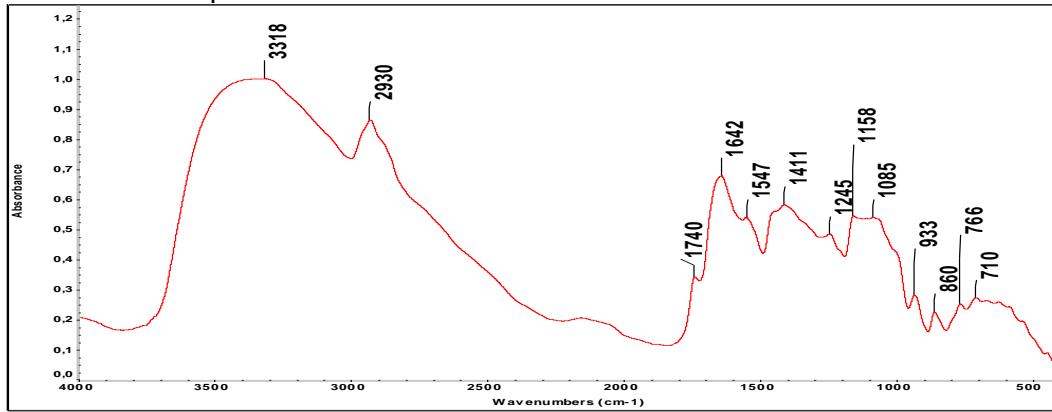
coccineus- eisagogis- 3 alfa- F43



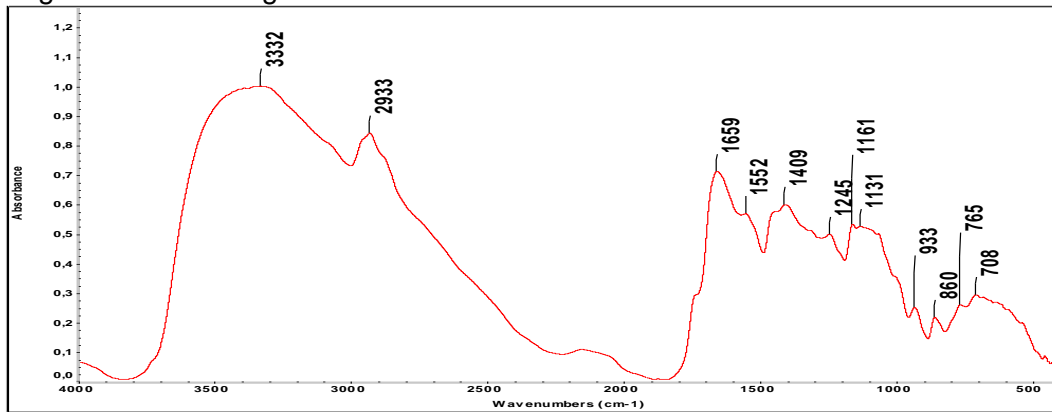
coccineus- Kastoria- F44



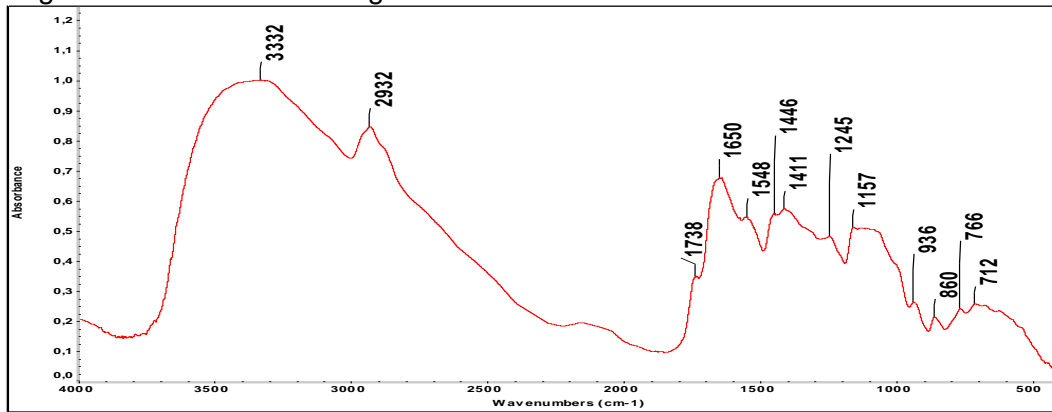
coccineus- Prespes- F45



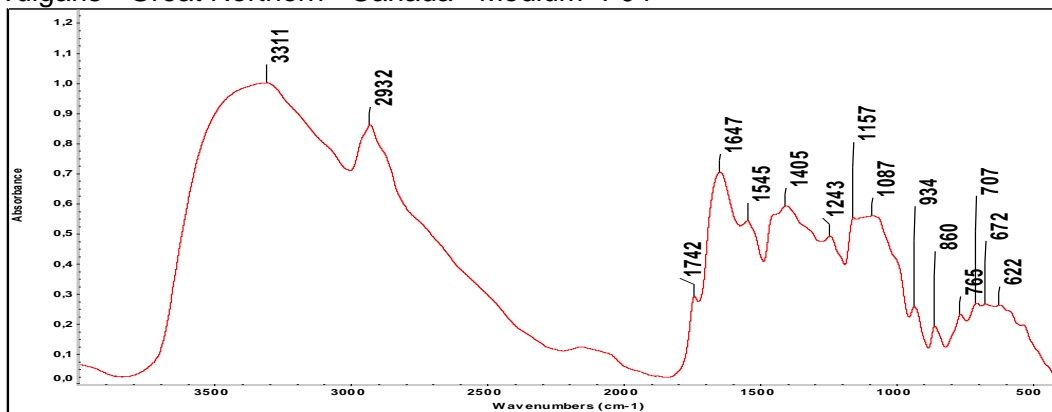
vulgaris ALUBIA -Argentina F01



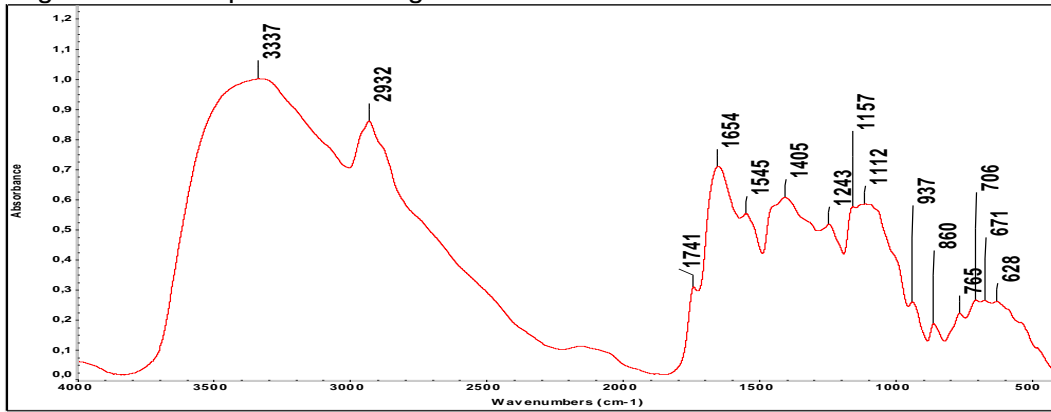
vulgaris -Albania- 3 alfa- Large - F02



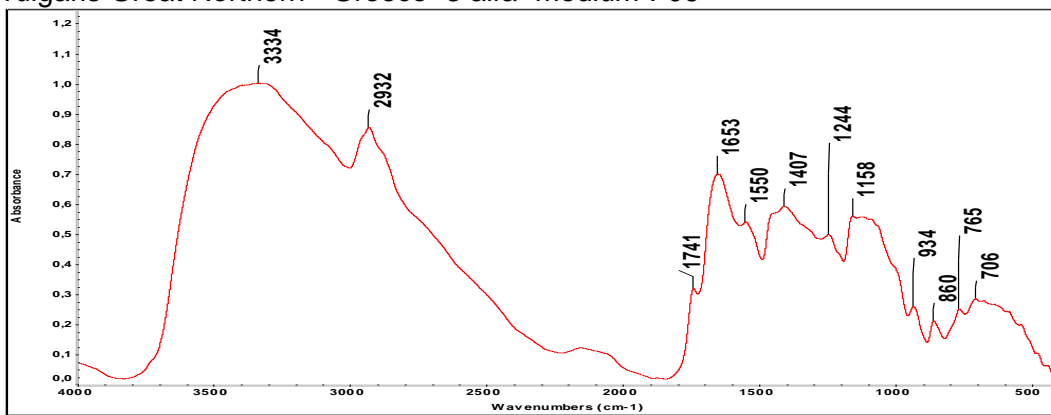
vulgaris - Great Northern - Canada - Medium -F04



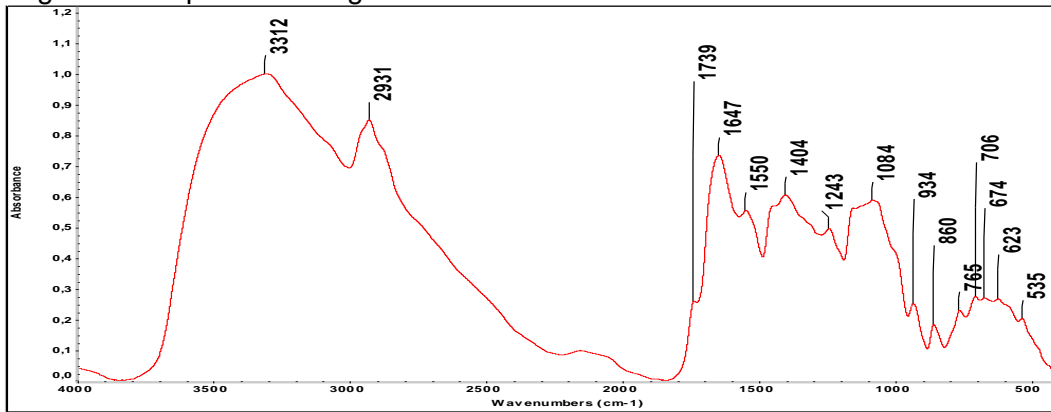
vulgaris - Chrisoupoli- 3alfa-Large- F05



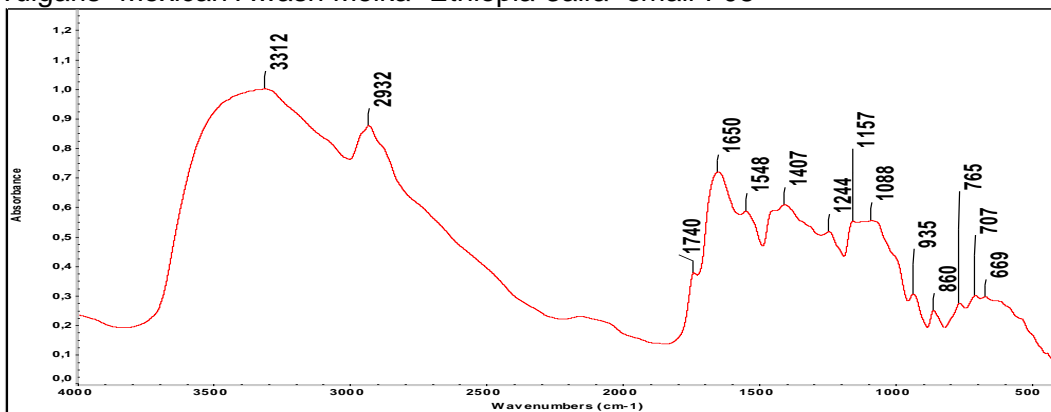
vulgaris Great Northern - Greece- 3 alfa- medium-F06



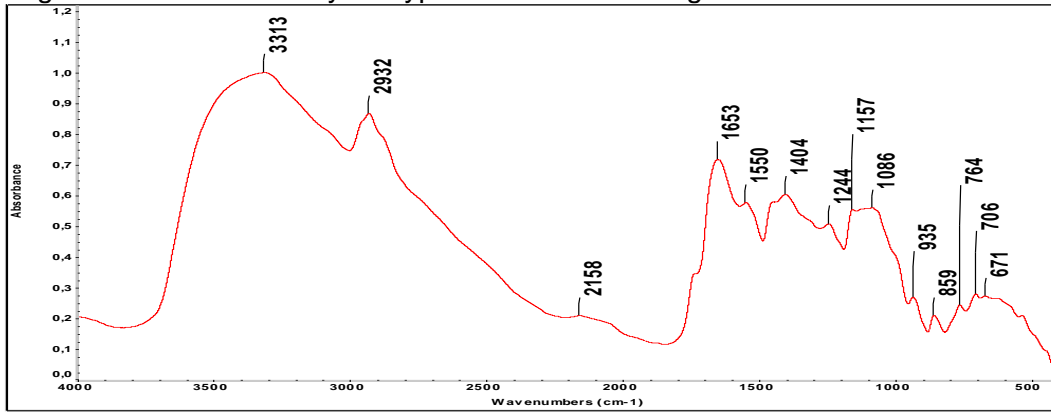
vulgaris- Ethiopia-Matoukoglou-small- F07



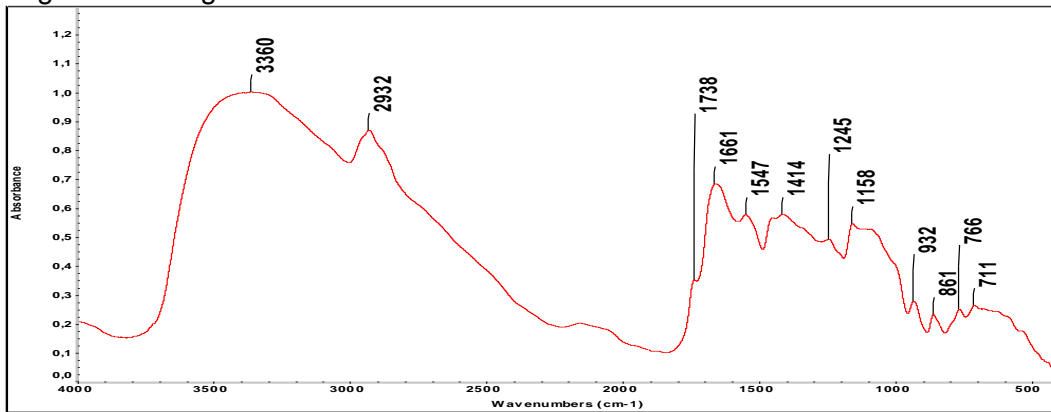
vulgaris- Mexican Awash Melka- Ethiopia-3alfa- small-F08



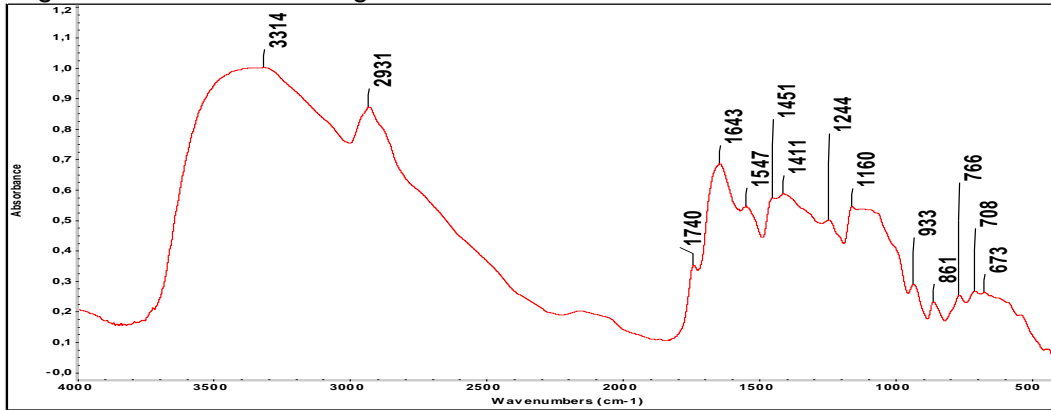
vulgaris - White flat kidney tali type- China- 3 alfa- large-F09



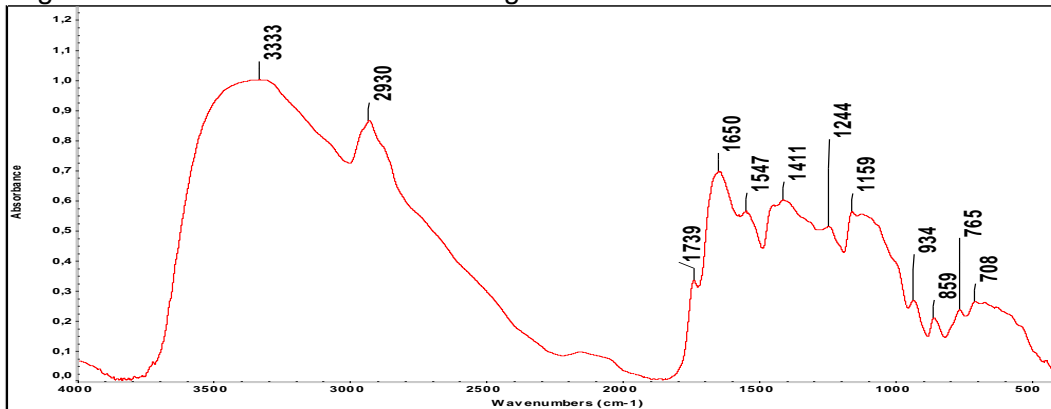
vulgaris - Madagascar- 3 alfa- mavromatika-F11



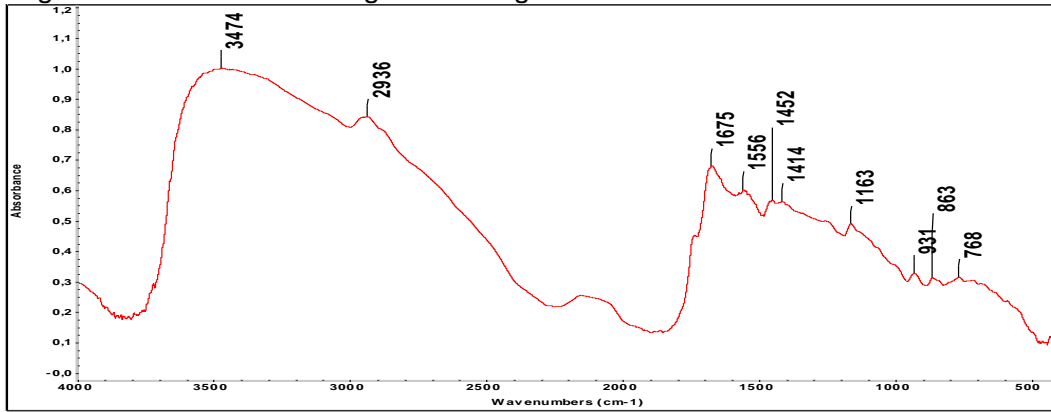
vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium-F13



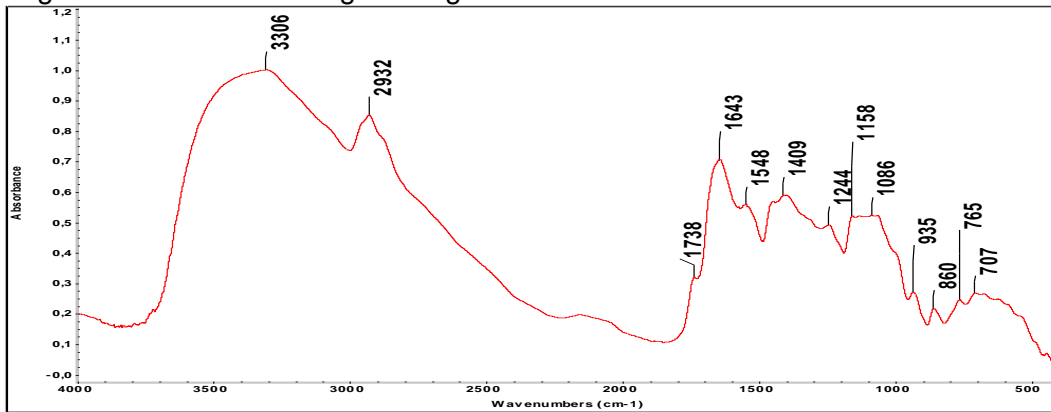
vulgaris- Canada- Matoukoglou- medium black beans-F14



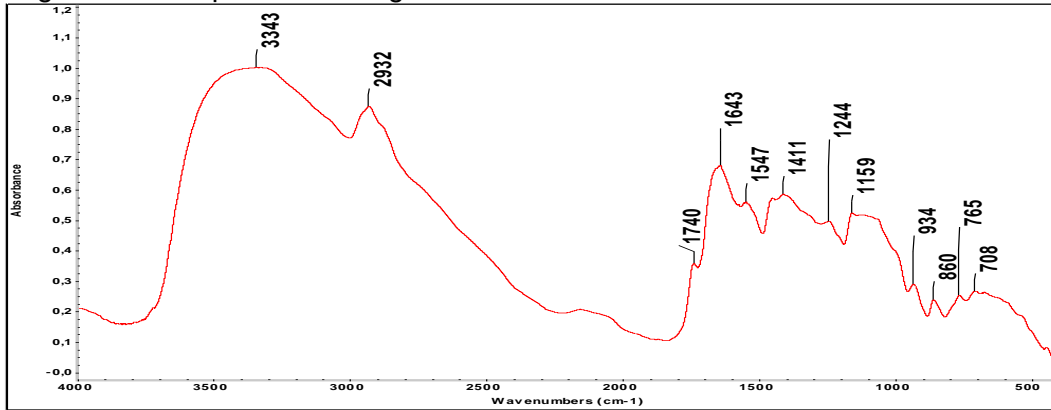
vulgaris- Australia- Matoukoglou- small green beans-F15



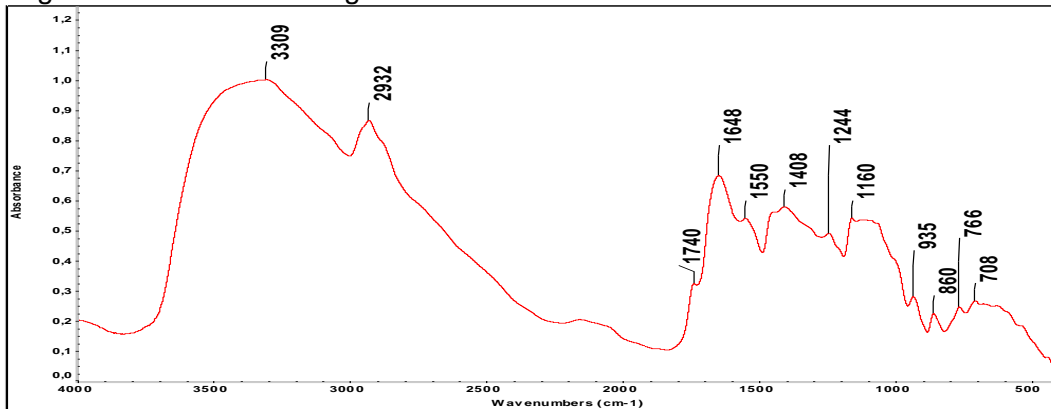
vulgaris- Florina- Matoukoglou- large- F16



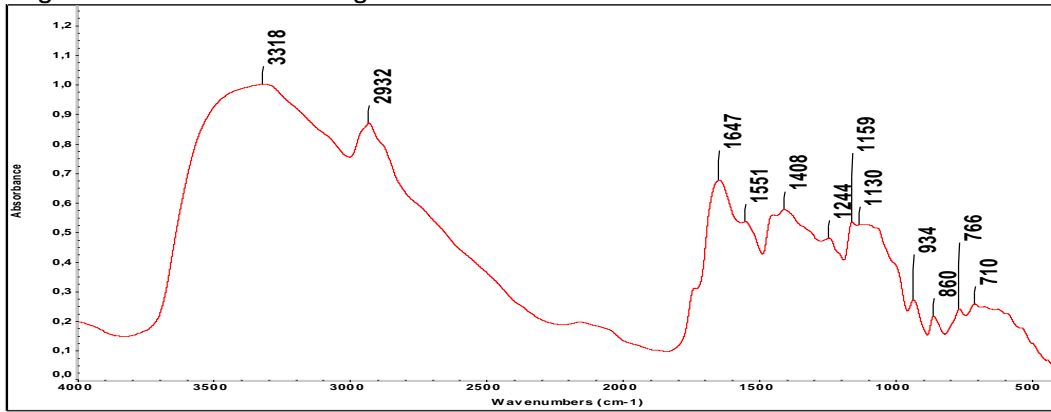
vulgaris- Chrisoupoli- Matoukoglou- medium- F17



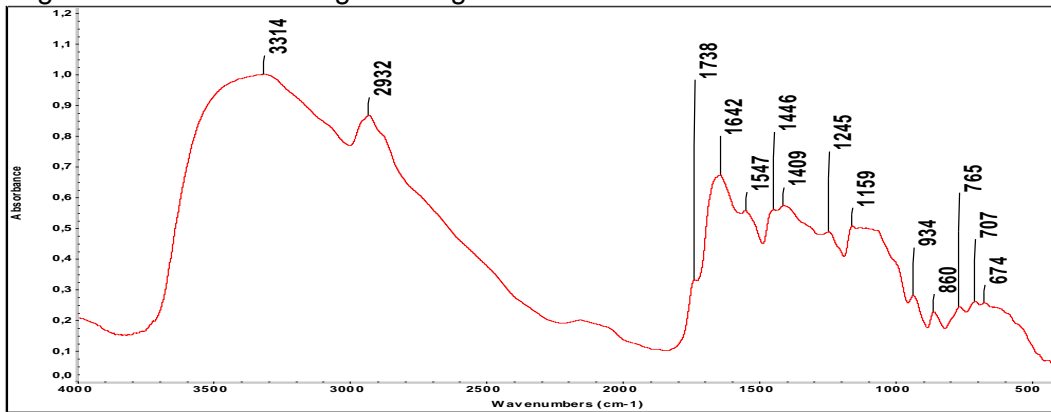
vulgaris- Canada- Matoukoglou- barbania- F18



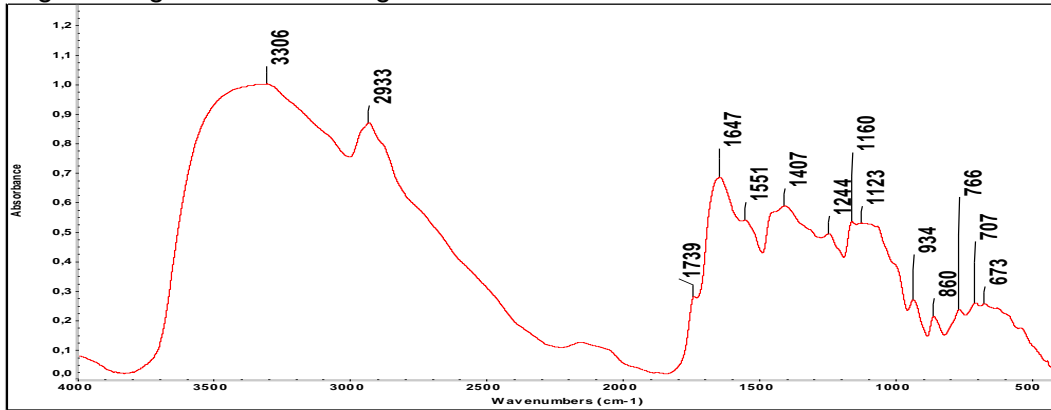
vulgaris- Canada- Matoukoglou- red beans-F19



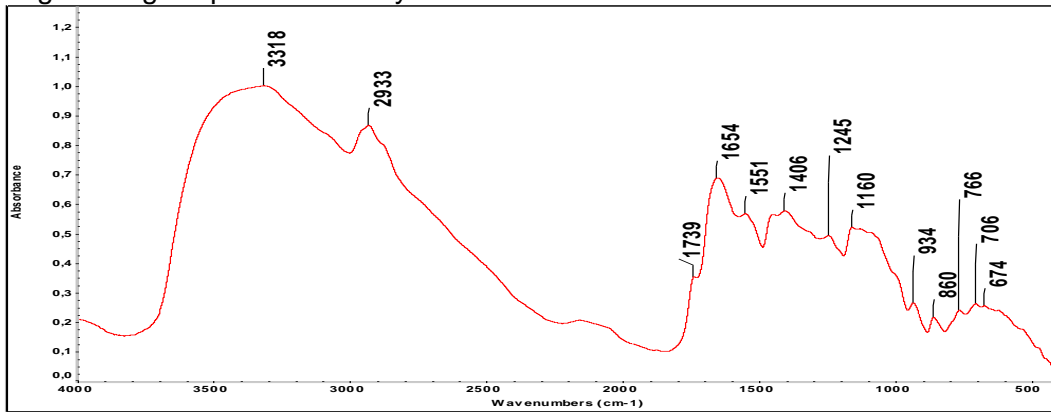
vulgaris - China- Matoukoglou- Large- F22



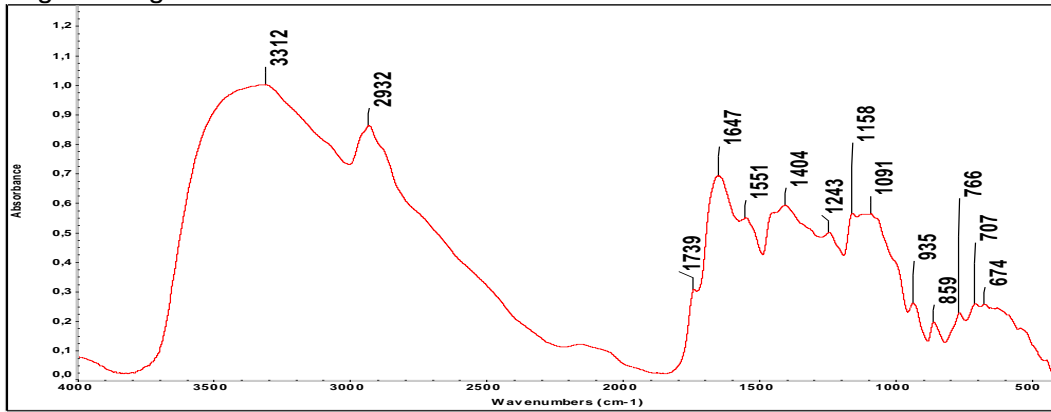
vulgaris- Argentina- Matoukoglou- Choroza-F25



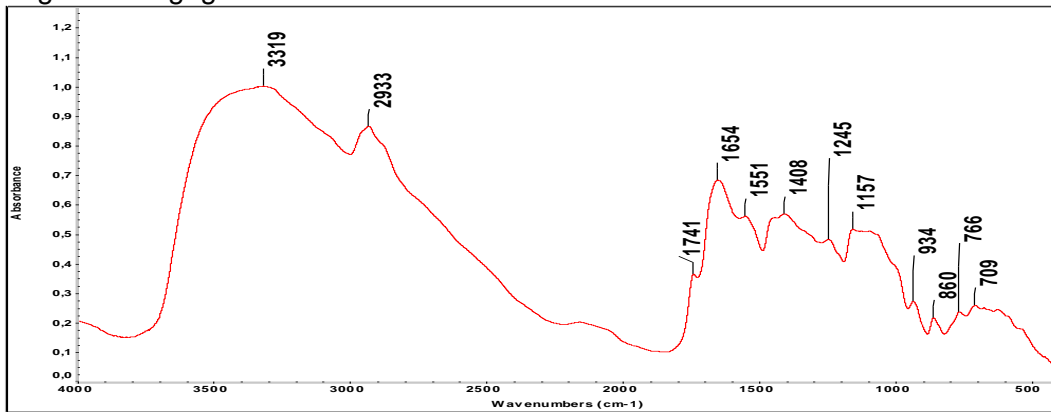
vulgaris- Light Speckled Kidney- China- 3 alfa- barbunia-F26



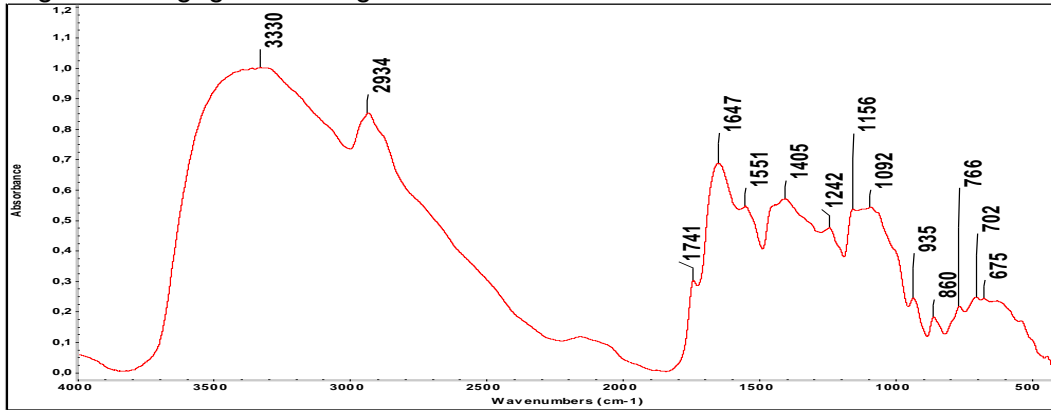
vulgaris- Argentina- 3 alfa- barbungia-F27



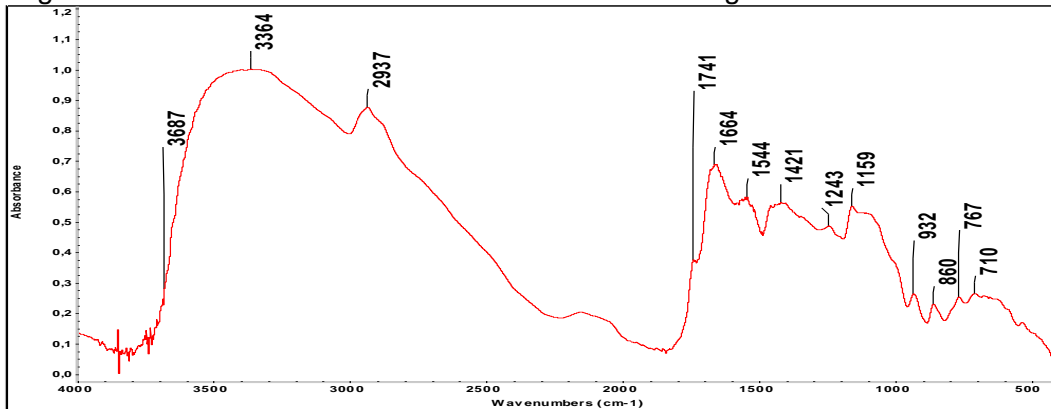
vulgaris-Eisagogis- Ena&Ena- medium-F29



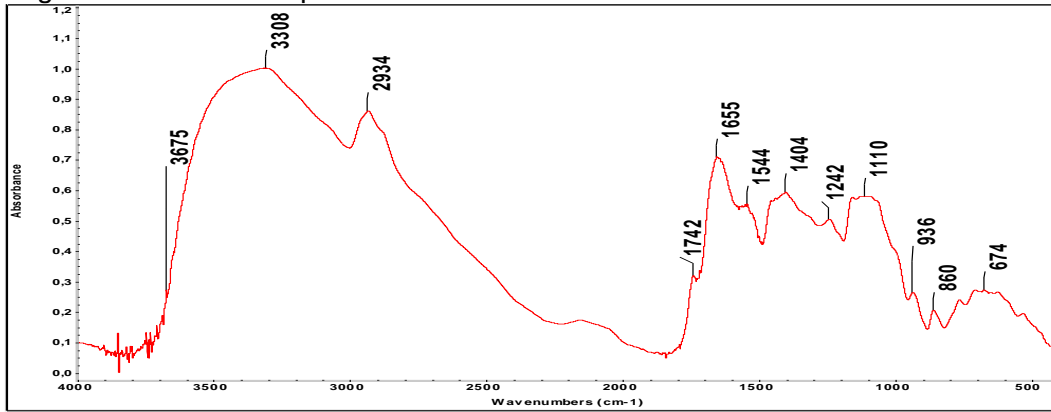
vulgaris- Eisagogis- Elliniki gi- medium-F31



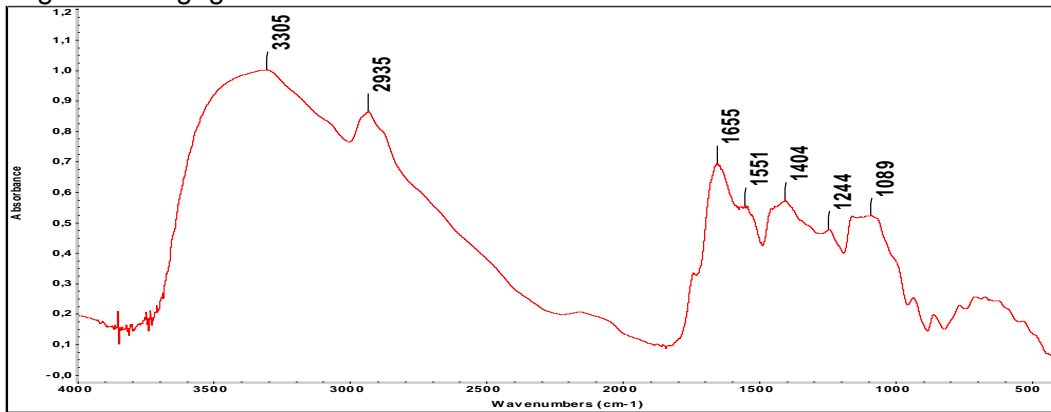
vulgaris- Thiva- Elliniki gi- mavromatika-F32



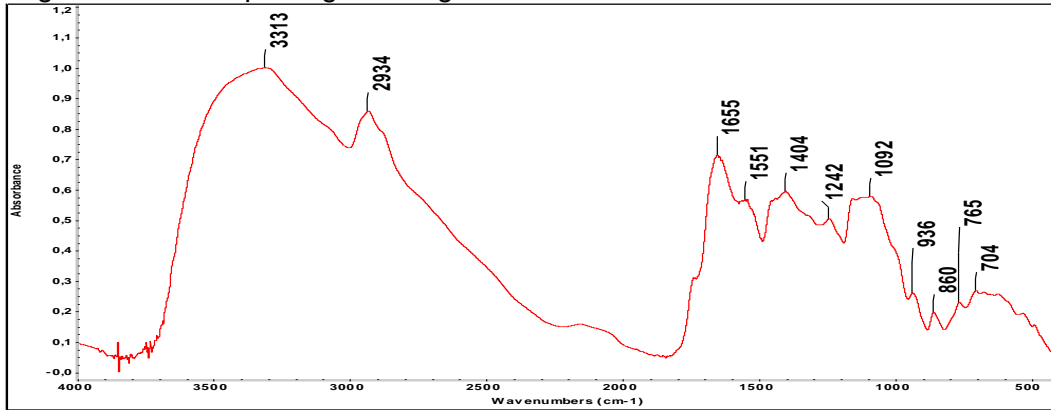
vulgaris - Lefkona Prespes- medium-F34



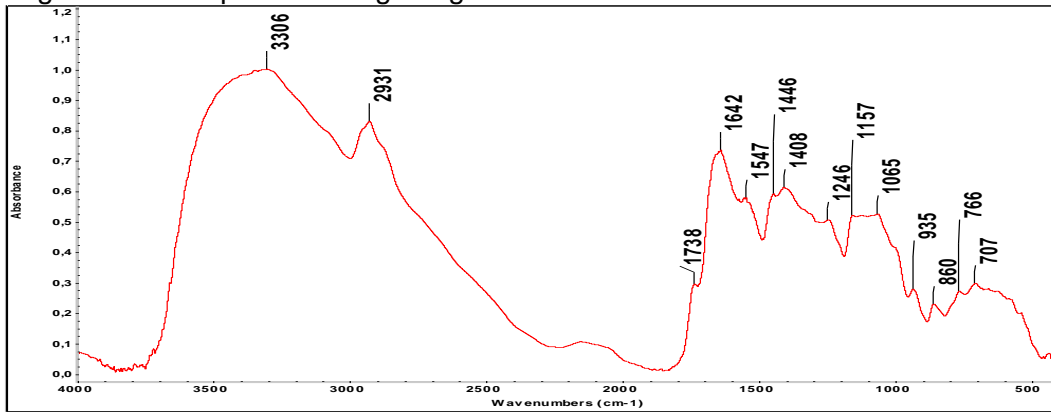
vulgaris- Eisagogis-Trofino- medium-F36



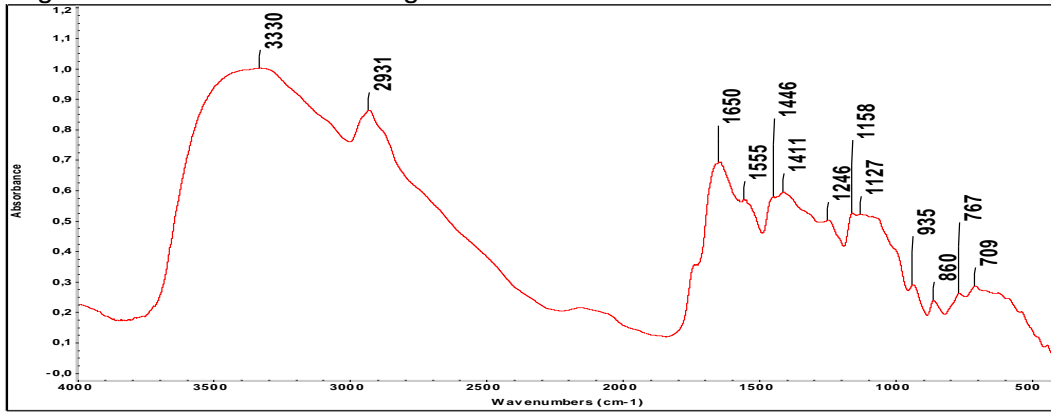
vulgaris- Plati Prespes-Agrino- large-F37



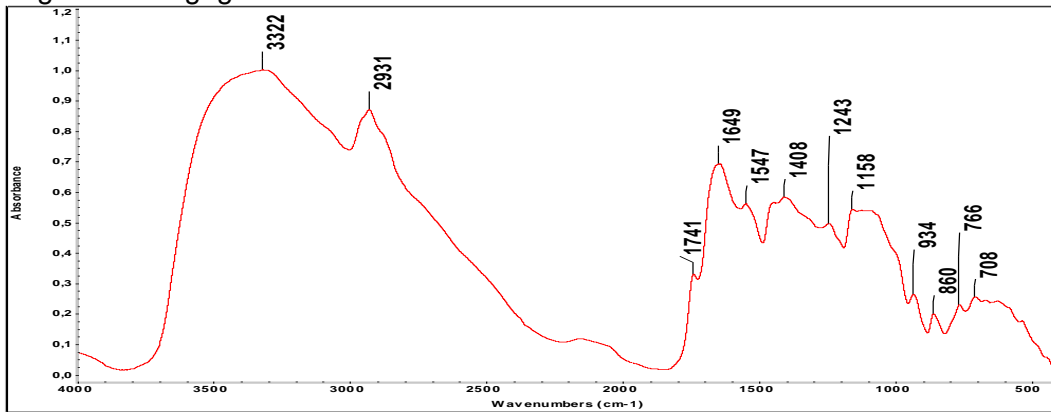
vulgaris- Chrisoupoli- Elliniki gi- large-F39



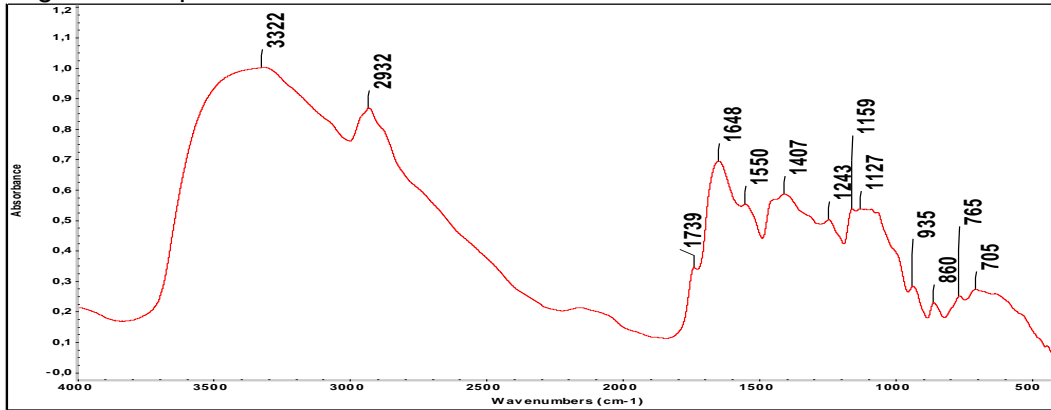
vulgaris- Macedonia- 3 alfa- large-F41



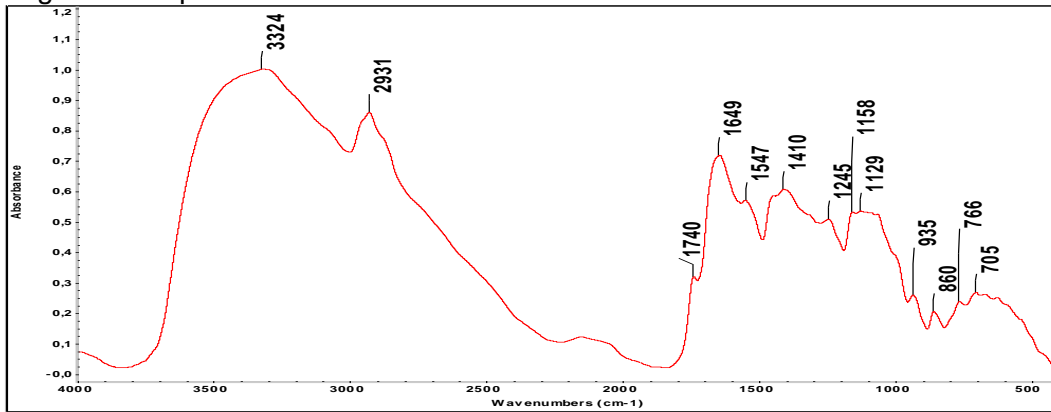
vulgaris - Eisagogis- 3 alfa- medium-F42



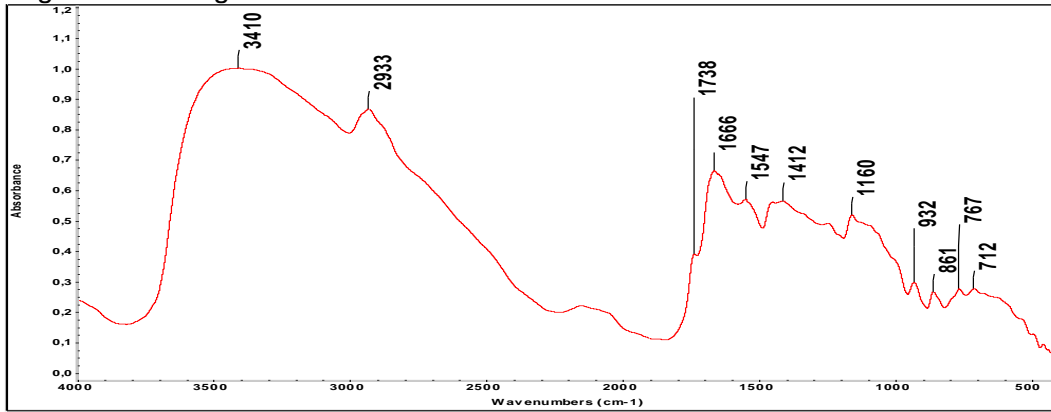
vulgaris- Prespes- medium-F46



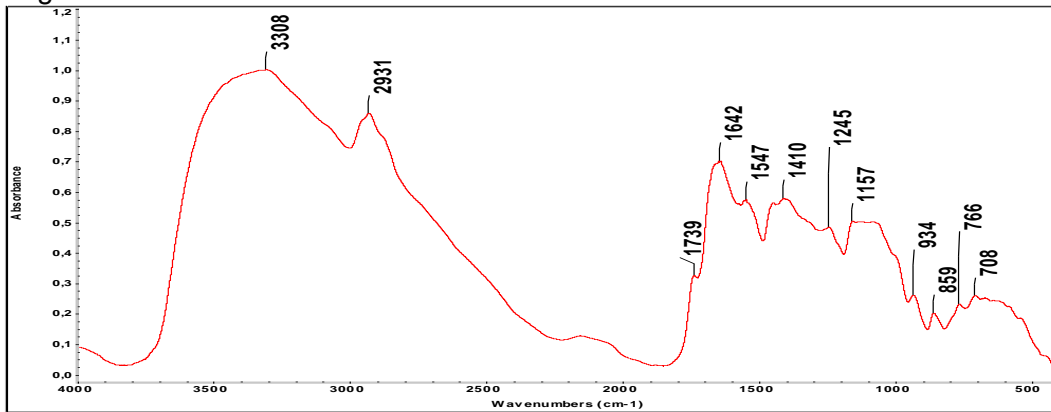
vulgaris- Prespes- small- F47



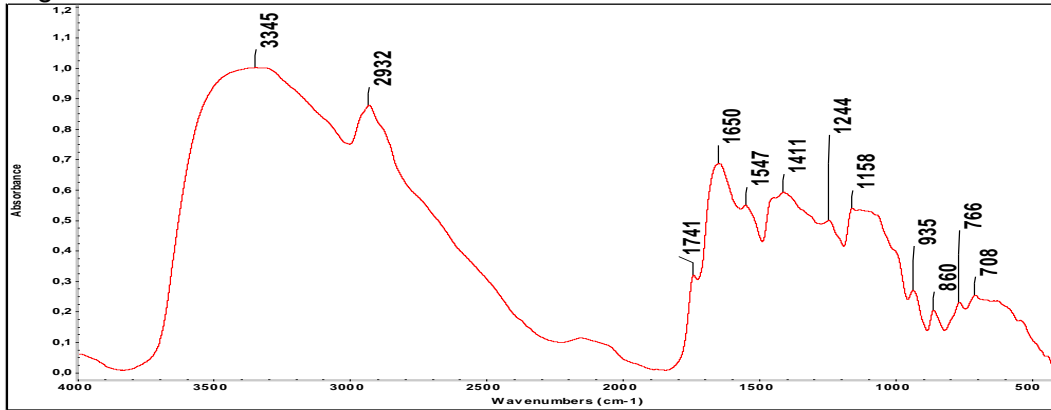
vulgaris- Mesologi- mavromatika-F48



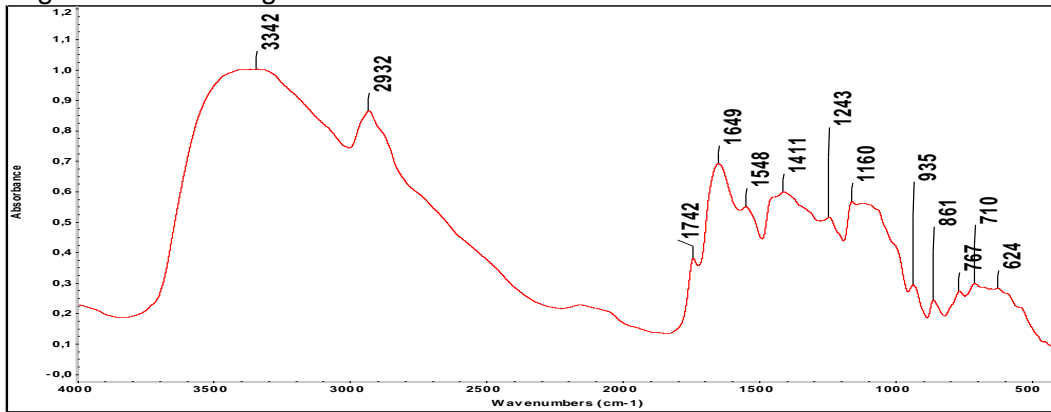
vulgaris- America- Northron-F49



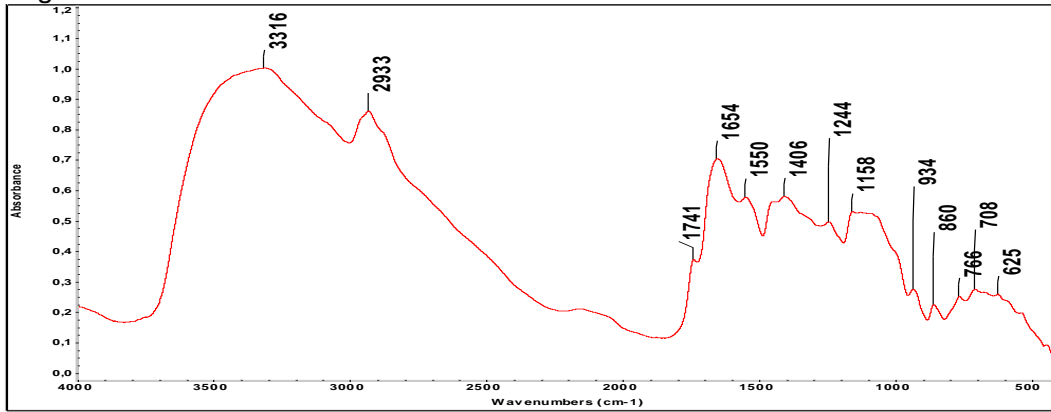
vulgaris- Preveza- medium-F50



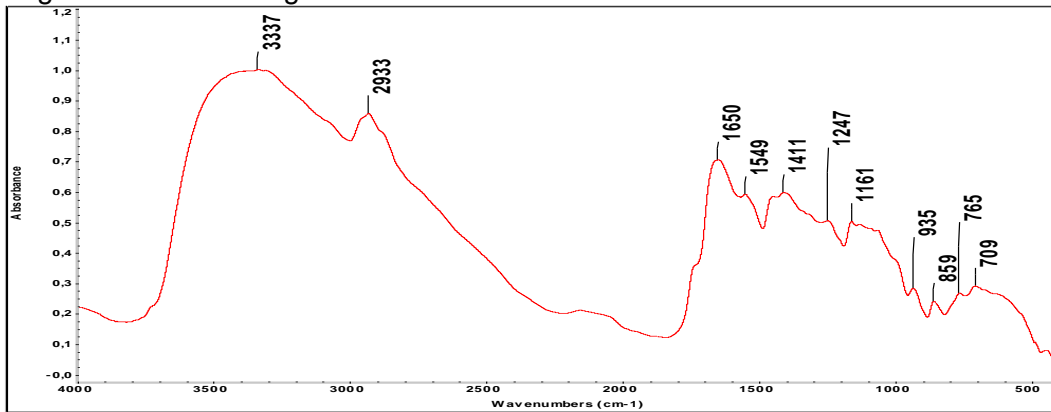
vulgaris- Mantoudi- Agromolt- Chamofasoula-F52



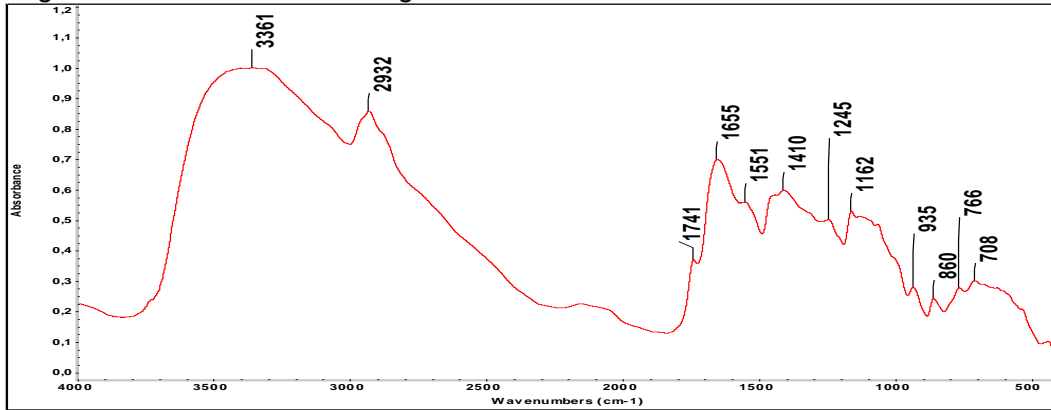
vulgaris- Aminteo- medium-F53



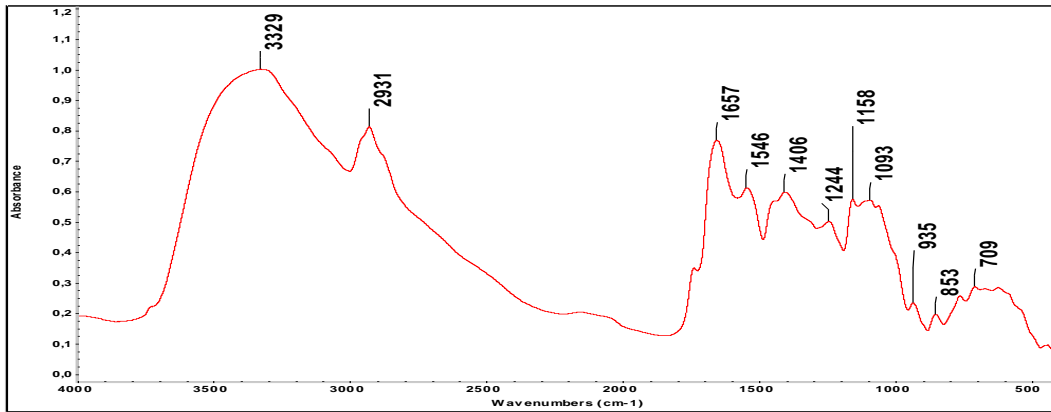
vulgaris- Kalavrita- large-F54



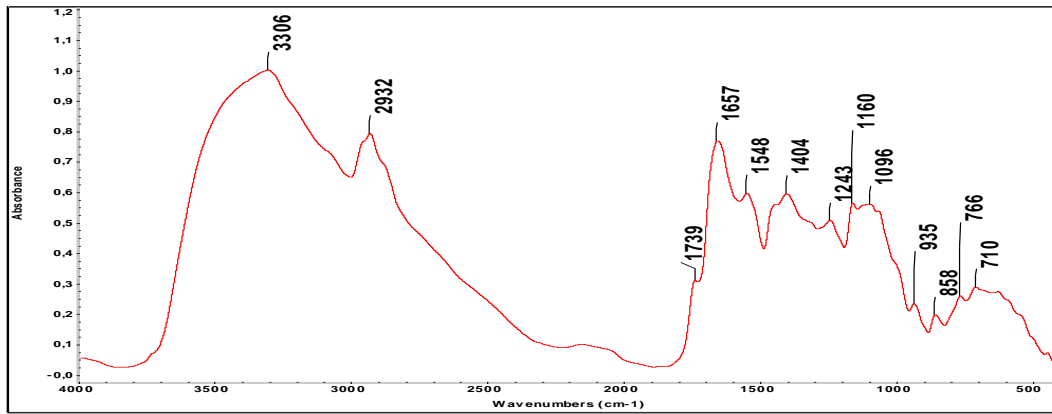
vulgaris- Serres- ALUBIAS- large -F55



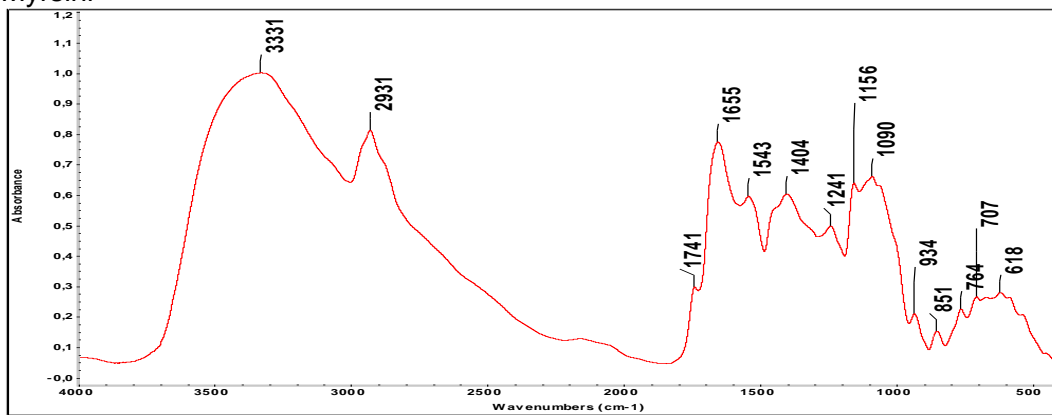
Iro



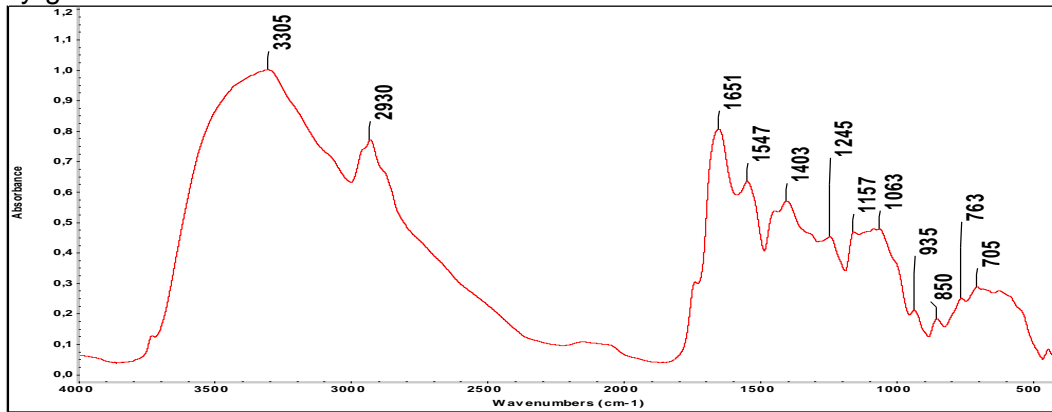
Lida



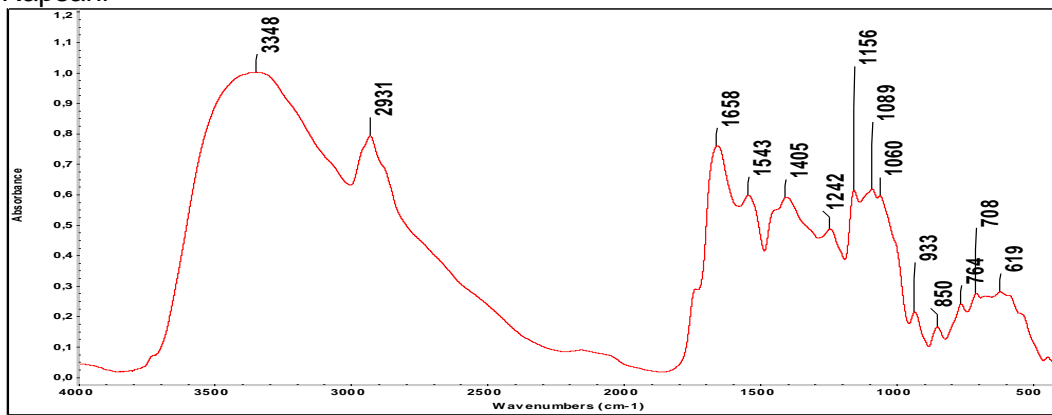
Myrsini



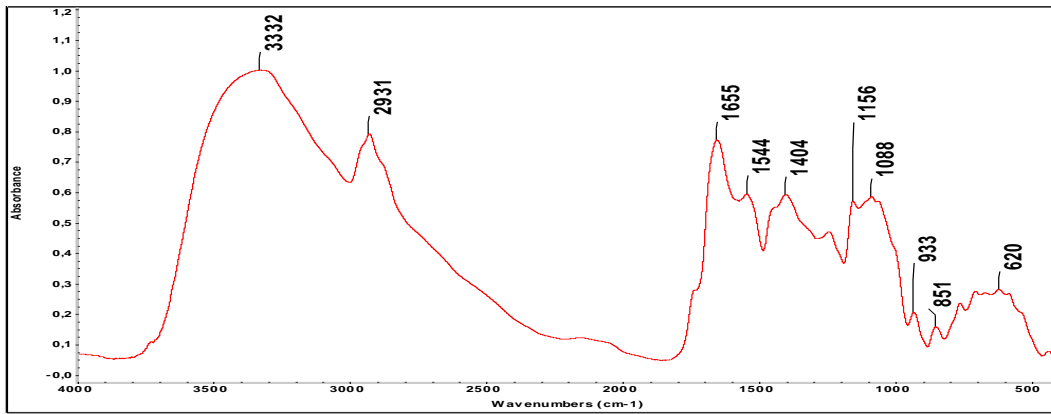
Pyrgetos



Rapsani



Semeli



Aridaia

