



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΔΠΜΣ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΚΑΙ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ, ΜΕ ΤΙΤΛΟ
“ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ
ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ”**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

**ΤΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΩΣ ΔΕΙΚΤΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΤΥΡΙΩΝ ΓΡΑΒΙΕΡΑΣ**

Της φοιτήτριας ΧΑΡΙΣ Χ. ΘΕΟΔΩΡΟΥ

Αθήνα, 2016

Επιβλέπων καθηγητής:

Θεόφιλος Μασούρας, Αναπλ. Καθηγητής



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΔΠΜΣ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ,
ΜΕ ΤΙΤΛΟ "ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ"**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

**ΤΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΩΣ ΔΕΙΚΤΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΤΥΡΙΩΝ ΓΡΑΒΙΕΡΑΣ**

Της φοιτήτριας ΧΑΡΙΣ Χ. ΘΕΟΔΩΡΟΥ

Αθήνα, 2016

Επιβλέπων καθηγητής:

Θεόφιλος Μασούρας, Αναπλ.Καθηγητής



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΔΠΜΣ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΚΑΙ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ, ΜΕ ΤΙΤΛΟ
“ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ
ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ”**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

**ΤΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΩΣ ΔΕΙΚΤΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΤΥΡΙΩΝ ΓΡΑΒΙΕΡΑΣ**

Της φοιτήτριας ΧΑΡΙΣ Χ. ΘΕΟΔΩΡΟΥ

Αθήνα, 2016

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Θεόφιλος Μασούρας, Αναπλ. Καθηγητής

Ιωάννης Χατζηγεωργίου, Επ. Καθηγητής

Κωνσταντίνος Γεωργίου, Καθηγητής

ΤΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΩΣ ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΤΥΡΙΩΝ ΓΡΑΒΙΕΡΑΣ

Μεταπτυχιακή εργασία της φοιτήτριας Θεοδώρας Χάρις

ΔΠΜΣ: Επιστήμη Τροφίμων και Διατροφής του ανθρώπου και Επιστήμη Ζωικής Παραγωγής και Υδατοκαλλιεργειών, με τίτλο «Ολοκληρωμένη Διαχείριση Παραγωγής γάλακτος και γαλακτοκομικών Προϊόντων», Ιερά οδός 75, 118 55, Βοτανικός, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Τα συστήματα πιστοποίησης της ποιότητας των τροφίμων περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων και τη γεωγραφική προέλευσή τους. Μεταξύ των τροφίμων μεγάλη οικονομική σημασία έχουν για τη χώρα μας τα τυριά λόγω της αναγνώρισής από την ΕΕ ως «Προϊόντα Ονομασίας Προέλευσης». Η εργαστηριακή επιβεβαίωση της προέλευσης των τροφίμων αποτελεί επίκαιρο χώρο έρευνας και το προφίλ των σπανίων γαιών αποτελεί μια ενδιαφέρουσα επιλογή για τον σκοπό αυτό. Το περιεχόμενο των ζωικών τροφίμων σε ανόργανα στοιχεία και ειδικότερα σε σπάνιες γαίες επηρεάζεται από το αντίστοιχο περιεχόμενο στην τροφή και το νερό που καταναλώνουν τα ζώα και αυτά με τη σειρά τους επηρεάζονται από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής.

Για τους σκοπούς της μελέτης αναλύθηκε ικανός αριθμός δειγμάτων (88 δείγματα) Γραβιέρας που προέρχονται από διάφορες περιοχές της χώρας, με την τεχνολογία ICP-MS, ως προς το περιεχόμενό τους σε Σπάνιες Γαίες (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb), Ακτινίδες (Th, U), Πολύτιμα Μετάλλα (Au, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Ru), Ιχνοστοιχεία (Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, Pb, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Tl, Ti, V, W, Zn, Zr) και Μάκρο στοιχεία (Ca, K, Mg και P). Για τον έλεγχο της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα υλικά αναφοράς τα: «ERM-BD151 skimmed milk powder» για τα Ιχνοστοιχεία και τα Μάκρο στοιχεία, και «BCR-668 mussel tissue» για τις Σπάνιες γαίες. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία της Διακριτικής Ανάλυσης του προγράμματος Statgraphics.

Όσον αφορά τα γεωγραφικά διαμερίσματα (Βόρειο Αιγαίο, Ήπειρος, Κρήτη, Μακεδονία, Νότιο Αιγαίο, Πελοπόννησος, Στερεά Ελλάδα, Θεσσαλία), χρησιμοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα (64 στοιχεία: Σπάνιες Γαίες, Ακτινίδες, Ιχνοστοιχεία, Μακροστοιχεία, Πολύτιμα Μέταλλα) παρατηρήθηκε η πλήρης διάκριση όλων των δειγμάτων (100% διάκριση). Τα στοιχεία Eu, Gd, La, Sm, Tb, Yb, U, Rh, As, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Se, Ti, Tl, V, Zr, Ca, P, αποτελέσαν τους ισχυρότερους δείκτες, δηλαδή είχαν τον σημαντικότερο ρόλο στην διάκριση. Η διάκριση όμως δεν ήταν επαρκής (75,86%) με τη χρήση μόνο αυτών των στοιχείων. Με χρήση των «Σπάνιων Γαίων» και των «Πολύτιμων Μετάλλων», δεν υπήρξε η δυνατότητα πλήρους διαφοροποίησης των δειγμάτων ως προς τα γεωγραφικά διαμερίσματα προέλευσης (81,61%). Παρόμοια, τα «Ιχνοστοιχεία» μαζί με τα «Μακροστοιχεία» δεν διαφοροποίησαν σε μεγάλο βαθμό τα δείγματα ως προς τα γεωγραφικά διαμερίσματα (93,10%). Η διερεύνηση της διάκρισης των δειγμάτων με βάση το είδος του γάλακτος (αγελαδινό, κατσικίσιο, πρόβειο και μίξη αυτών), έδωσε πλήρη διαφοροποίηση (100%) χρησιμοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα. Οι διαφορές που προέκυψαν ως προς τις συγκεντρώσεις των στοιχείων μεταξύ των Νομών (Αιτωλοακαρνανίας, Αργολίδας, Αρκαδίας, Άρτας, Αττικής, Δωδεκανήσου, Ευρυτανίας, Φθιώτιδας, Γρεβενών, Ιωαννίνων, Ηρακλείου, Καρδίτσας, Κυκλάδων, Λαρίσης, Λέσβου, Ρεθύμνης, Σερρών, Τρικάλων, Τριπόλεως, Χαλκιδικής, Χανίων) ήταν αξιοσημείωτες με πλήρη διάκριση των δειγμάτων (100%). Ενδιαφέρον είναι ότι εντοπίστηκε πλήρης διάκριση και μεταξύ δειγμάτων από γειτονικούς Νομούς.

Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι οι «Σπάνιες Γαίες» ενισχύουν την διάκριση που λαμβάνεται με βάση το υπόλοιπο στοιχειακό αποτύπωμα των δειγμάτων Γραβιέρας διαφορετικής προέλευσης εντός της Χώρας. Έτσι, μπορούν να αποτελέσουν αξιόπιστους δείκτες για την επιβεβαίωση της αυθεντικότητας γαλακτοκομικών προϊόντων, αλλά και γενικότερα τροφίμων άλλων κατηγοριών.

Rare Earth Elements as an indicator of origin of Greek Graviera cheese

Theodorou Charis

Department of Food Science and Human Nutrition and Animal Science and Aquaculture, Agricultural University of Athens, 75 Iera Odos, 118 55 Athens, Greece.

Abstract:

Food authentication systems include among others their geographical origin. Among food, cheese are economically important for our country because of its recognition by the E.U. as “Protected Denominations of Origin”. The laboratory confirmation of food origin is nowadays on research and Rare Earth elements’ profile could be a really interesting choice for this cause. Animal products’ content of minerals and most particularly of Rare Earths is affected by the equivalent content in food and water said animals consume, which are, in turn, affected by the geological characteristics of a region.

For this study a great number of “Graviera” cheese samples (88 samples) from various regions of the country were analyzed with use of the ICP-MS technology, to reveal their composition into Rare Earth elements (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb), Actinides (Th, U), Precious elements (Au, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Ru), Trace elements (Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, Pb, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Tl, Ti, V, W, Zn, Zr) and Macroelements (Ca, K, Mg και P). For the control of this method, there was use of the following reference materials: ERM-BD151 skimmed milk powder for Trace elements and Macro elements, and BCR-668 mussel tissue for Rare Earth Elements. Statistical analysis of results was conducted with use of the Statgraphics software for determining a connection between composition and geographical origin.

As far as geographical region is concerned (North Aegean, Epirus, Krete, Macedonia, South Aegean, Peloponnisos, Sterea Ellada, Thessalia), with use of the total element print (64

elements: Rare Earths, Actinides, Microelements, Macroelements, Precious metals) there was full differentiation of all samples (100% differentiation). The elements Eu, Gd, La, Sm, Tb, Yb, U, Rh, As, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Se, Ti, Tl, V, Zr, Ca, P, were the most important markers, as having the most important role in the differentiation. By using only those elements, differentiation was not sufficient, as the elements by themselves were not capable of effectively differentiating the samples (75,86%). Using “Rare Earth elements” and “Precious Metals” as indicators there was no differentiation of geographical regions of origin (81,61%). Likewise, “Microelements” and “Macroelements” showed no significant differentiation of samples either (93,10%). Furthermore, there was a complete differentiation between samples based on type of milk (cow milk, sheep milk, goat milk and mixture of them), with use of the total element print (100%). Variations in concentration of elements from one geographical state to the other (Aitoloakarnanias, Argolidas, Arkadias, Artaion, Attikis, Dodekanisou, Evritanias, Fthiotidas, Grevenon, Ioanninon, Irakliou, Karditsas, Kikladon, Larisis, Lesvou, Rethimnis, Serron, Trikalon, Tripoleos, Halkidikis, Hanion) were remarkable (100% differentiation of samples). What is more interesting is that such differences were found in neighboring regions as well.

Results suggested that Rare Earths enhance differentiation that is deduced from the rest of the element print given that, in this research, there was a pristine differentiation between samples of Graviera of different origin. Thus, they can be reliable markers in studies of authentication of both dairy products and other categories of foods in general.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ	14
1. ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ – ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΗ	15
1.1. ΤΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΚΑΙ ΝΟΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΟΠ ΚΑΙ ΠΓΕ.	18
1.2. ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΖΩΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	22
1.3. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	25
1.4. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ	27
2. Η ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΤΡΟΦΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ	29
2.1. ΕΛΔΦΟΣ - ΦΥΤΟ	31
2.1.1. Η πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων	31
2.1.2. Γενετικές διαφορές στη σύνθεση των φυτών σε μεταλλικά στοιχεία	33
2.1.3. Διαφορές στα ανόργανα στοιχεία μεταξύ ψυχανθών και αγρωστωδών	33
2.1.4. Παραλλακτικότητα μεταξύ των χορτονομών αγρωστωδών και άλλων ειδών	35
2.1.5. Διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα μεταξύ καρπών και σπερμάτων.....	36
2.2. ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΖΩΟΤΡΟΦΩΝ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	45
2.2.1. Συμπυκνωμένες και χονδροειδείς ζωοτροφές.....	45
2.2.2. Ο εφοδιασμός των ζώων με ανόργανα στοιχεία	47
2.2.3. Η ομοίωση των ανόργανων στοιχείων και ο μεταβολισμός.....	49
2.2.4. Κατανάλωση εδάφους.....	50
2.2.5. Πόσιμο νερό	51
2.2.6. Συμπληρώματα ιχνοστοιχείων	51
2.2.7. Γάλα	52
2.2.8. Ζωικά παραπροϊόντα	54
2.2.9. Η διαθεσιμότητα των ανόργανων στοιχείων στα ζώα	55
2.3.10. Προβλήματα που παρουσιάζονται από το ζώο	57
2.3.11. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανόργανων στοιχείων	57

2.4. ΚΥΚΛΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	59
2.4.1. Η αύξηση της πρόσληψης.....	60
2.4.2. Η βιοδιαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων στα μηρυκαστικά.....	61
2.4.3. Ιχνοστοιχεία στη διατροφή των μηρυκαστικών	61
2.5. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΝΙΚΑ.....	62
2.5.1. Ρύθμιση της απορρόφησης και της απέκκρισης.....	63
2.5.2. Αλληλεπιδράσεις των ιχνοστοιχείων.....	63
2.5.3. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σε ζωοτροφές και συμπυκνώματα	64
2.6. ΕΠΑΡΚΗΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΟΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΗΡΥΚΑΣΤΙΚΑ;	65
2.6.1. Οργανικά δεσμευμένα ιχνοστοιχεία	66
2.6.2. Απορρόφηση και μεταβολισμός	68
3. ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΤΥΡΙΩΝ	71
4. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ (Rare Earth Elements REEs).....	73
4.1. Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΗ ΖΩΟΤΕΧΝΙΑ	77
4.2. ΜΠΟΡΟΥΝ ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΟΥΝ ΑΚΟΜΑ ΕΝΑΝ ΔΕΙΚΤΗ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ;	77
5. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ (ICP – MS).....	84
5.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	84
5.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	87
5.2.1. Πλάσμα	87
5.2.2. Πηγή	87
5.2.3. Τετραπολικός αναλυτής μαζών	88
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	92
6.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	92
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	99
7.1. ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΡΑΒΙΕΡΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ	102
7.1.1. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα	102
7.1.2. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με Σπάνιες Γαίες (REEs) και Πολύτιμα Μέταλλα (Precious).....	108
7.1.3. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση Ιχνοστοιχεία (Trace elements) και Μακροστοιχεία (Macroelements).....	110
7.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ « ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ» ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ.....	112
7.2.1. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα	112
7.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ « ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ» ΤΟ ΝΟΜΟ.....	113
7.3.1. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα	113

8.ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	125
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	127
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	130

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στην τριμελή επιτροπή εξέτασης της μεταπτυχιακής μου μελέτης. Αρχικά, ευχαριστώ τον επιβλέποντα της εργασίας μου, κ. Μασούρα Θεόφιλο και τον κ. Γεωργίου Κώστα για την πολύτιμη βοήθειά τους στην εκπόνηση της εργασίας μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Χατζηγεωργίου Γιάννη, για όλες τις συμβουλές του και την καθοδήγησή του όλα τα τελευταία χρόνια. Η στήριξή του, οι υποδείξεις του και οι συζητήσεις μας επηρέασαν την πορεία μου στο πανεπιστήμιο και για αυτό του είμαι ευγνώμων.

Ακόμα, ευχαριστώ τον κ. Παπά Θανάση και την κα Γεωργιάδου Μαρία για τη βοήθεια που μου προσέφεραν, όποια στιγμή και αν τους χρειάστηκα, καθώς και για όλες τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Επίσης, ευχαριστώ τον Δανέζη Γιώργο, διδάκτορα, για τον χρόνο που διέθεσε και για τις γνώσεις που μου μετέφερε.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου, Χρήστο και Λένα, καθώς και τον αδερφό μου Σπύρο, για την αγάπη και την υποστήριξή τους.

Χάρης Θεοδώρου,
Αθήνα, 2016

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.2.7.1.α. Συγκεντρώσεις των κυριότερων ανόργανων στοιχείων στο γάλα διαφόρων αγροτικών ζώων (από Morin et al., 1995).

Πίνακας 6.1.1 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χώνευσης

Πίνακας 6.1.2 Συνθήκες λειτουργίες του ICP-MS

Πίνακας 6.1.3 Τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν

Πίνακας 6.1.4. Αποτελέσματα προτύπων υλικών αναφοράς (n=3)

Πίνακας 7. Μέσες τιμές και τυπικό σφάλμα των στοιχείων που προσδιορίστηκαν σε µg/kg (ppb)

Πίνακας 7.1.1.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση όλων των Στοιχείων

Πίνακας 7.1.1.β. Ποσοστά συμβατότητας γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση όλων των Στοιχείων

Πίνακας 7.1.1.1.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Στοιχείων που επηρέασαν περισσότερο την προηγούμενη διάκριση

Πίνακας 7.1.1.1.β. Ποσοστά συμβατότητας γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Στοιχείων που επηρέασαν περισσότερο την προηγούμενη διάκριση

Πίνακας 7.1.1.2.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση των γεωγραφικών διαμερισμάτων εκτός του Βορείου Αιγαίου με χρήση όλων των Στοιχείων

Πίνακας 7.1.1.2.β. Ποσοστά συμβατότητας γεωγραφικών διαμερισμάτων εκτός του Βορείου Αιγαίου με χρήση όλων των Στοιχείων

Πίνακας 7.1.2.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Σπάνιων Γαιών και των Πολύτιμων Μετάλλων

Πίνακας 7.1.2.β. Ποσοστά συμβατότητας όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Σπάνιων Γαιών και των Πολύτιμων Μετάλλων

Πίνακας 7.1.3.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Ιχνοστοιχείων και των Μακροστοιχείων

Πίνακας 7.1.3.β. Ποσοστά συμβατότητας όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Ιχνοστοιχείων και των Μακροστοιχείων

Πίνακας 7.2.1.α.. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση των ειδών του γάλακτος με χρήση όλων των Στοιχείων

Πίνακας 7.2.1.β. Ποσοστά συμβατότητας των ειδών του γάλακτος με χρήση όλων των Στοιχείων

Πίνακας 7.3.1.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση των Νομών με χρήση όλων των Στοιχείων

Πίνακας 7.3.1.β. Ποσοστά συμβατότητας των Νομών με χρήση όλων των Στοιχείων

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση όλων των Στοιχείων

Διάγραμμα 2. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Στοιχείων που επηρέασαν περισσότερο την προηγούμενη διάκριση

Διάγραμμα 3. Διάκριση των γεωγραφικών διαμερισμάτων εκτός του Βορείου Αιγαίου με χρήση όλων των Στοιχείων

Διάγραμμα 4. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Σπάνιων Γαιών και των Πολύτιμων Μετάλλων

Διάγραμμα 5. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Ιχνοστοιχείων και των Μακροστοιχείων

Διάγραμμα 6. Διάγραμμα των ειδών του γάλακτος με χρήση όλων των Στοιχείων

Διάγραμμα 7. Διάκριση των Νομών με χρήση όλων των Στοιχείων

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.α. Ετικέτες των ΠΟΠ, ΠΓΕ και ΕΠΠΕ προϊόντων

Εικόνα 4.α. Οι Σπανίες Γαίες στον Περιοδικό Πίνακα

Εικόνα 4.β. (Πλακατούρας, 2012) Ιδιότητες ιόντων των λανθανίδων

Εικόνα 5.α. ICP - MS (measurementest.com)

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.α. Χρονική εξέλιξη του αριθμού των δημοσιευμένων εργασιών σε έγκυρα επιστημονικά περιοδικά με αντικείμενο την αυθεντικότητα των τροφίμων (πηγή: Scopus, 9ος-2015).

Σχήμα 4.2.α.(Γενικός Οδηγός Για Την Εφαρμογή Συστήματος Βάσει Των Αρχών Του HACCP, 2012)

Σχήμα 5.1.α. Κάλυψη Στοιχείων ΠΠ από ICP- MS

Σχήμα 5.2.3.α.. Σχηματικό διάγραμμα του τετραπολικού αναλυτή (Perkin Elmer)

Σχήμα 5.2.3.β.: Η περιοχή σύζευξης του οργάνου ICP με το MS (PerkinElmer)

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ

Παράρτημα 1. Δείγματα πειράματος

Παράρτημα 2. Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα στοιχεία, όλα τα δείγματα

Παράρτημα 3 Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα δείγματα, μόνο τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη δυναμικότητα διάκρισης.

Παράρτημα 4 Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα στοιχεία εκτός των δειγμάτων του βορείου Αιγαίου

Παράρτημα 5. Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα δείγματα με Σπάνιες Γαίες και Πολύτιμα Στοιχεία

Παράρτημα 6 Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα δείγματα με Ιχνοστοιχεία και Μακροστοιχεία

Παράρτημα 7 Factor είδος γάλακτος. Όλα τα δείγματα και όλα τα στοιχεία.

Παράρτημα 8 Factor Νομός. Όλα τα δείγματα και όλα τα στοιχεία.

Παράρτημα 9 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου σε τυριά μαζί με τα αντίστοιχα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα σε ppb.

1.ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ – ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΗ

Η παγκοσμιοποίηση των αγορών στα τρόφιμα, η βιομηχανοποίηση της παραγωγής τους και η σχετική ευκολία των μεταφορών εδωδιδμων προϊόντων εντός και μεταξύ των χωρών και των ηπείρων, έχει οδηγήσει τους καταναλωτές σε αυξανόμενη αβεβαιότητα σχετικά με την προέλευση των τροφίμων και τον τρόπο παραγωγής τους. Επιπλέον οι διατροφικές κρίσεις που συνέβησαν τις τελευταίες δεκαετίες έχουν κλονίσει την εμπιστοσύνη των καταναλωτών στα ανώνυμα ή άγνωστης προέλευσης προϊόντα. Στη σημερινή εποχή, οι καταναλωτές αναζητούν όχι μόνο την υγιεινή, την ασφάλεια και την πληροφόρηση για τη διατροφική αξία των τροφίμων αλλά και τη γεύση, την παράδοση και την αυθεντικότητα των προϊόντων διατροφής.

Ο αριθμός των καταναλωτών που δίνουν μεγαλύτερη σημασία στην ποιότητα των τροφίμων που χρησιμοποιούν στη διατροφή τους, συνεχώς αυξάνεται και αυτή η αναζήτηση συγκεκριμένων προϊόντων δημιουργεί μεταξύ άλλων και τη ζήτηση γεωργικών προϊόντων ή τροφίμων ορισμένης γεωγραφικής προέλευσης. Η έγκριση των προγραμμάτων προστασίας της ΕΕ για τα ονόματα των ποιοτικών γεωργικών προϊόντων και τροφίμων, αποτελεί την απάντηση από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή στην εν λόγω ζήτηση. Τα συστήματα αυτά προσφέρουν, στην πραγματικότητα, εγγύηση στους καταναλωτές όσον αφορά την προέλευση και τις μεθόδους παραγωγής, στέλνουν σαφή μηνύματα marketing για τα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας και στηρίζουν, με την προστασία της ετικέτας, τις αγροτικές επιχειρήσεις που παράγουν προϊόντα υψηλής ποιότητας έναντι δόλιας απομίμησης.

Η ιχνηλασιμότητα αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό προσδιορισμού της ποιότητας στα αγροτικά προϊόντα. Το διεθνές πρότυπο ISO 8402 ορίζει την ιχνηλασιμότητα ως «την ικανότητα αναγνώρισης της προέλευσης και του τρόπου χρήσης ενός προϊόντος με τη βοήθεια ιστορικού ιχνηλασιμότητας» (Prache et al., 2005). Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης με αριθμό 178/2002 για τον καθορισμό των γενικών αρχών και απαιτήσεων της νομοθεσίας για τα τρόφιμα, ο οποίος παρέχει τη νομική βάση για τον ορισμό της ιχνηλασιμότητας, αυτή ορίζεται ως: «η δυνατότητα ανίχνευσης και παρακολούθησης τροφίμων, ζωοτροφών, ζώων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τροφίμων ή ουσιών που πρόκειται ή αναμένεται να ενσωματωθούν σε τρόφιμα ή ζωοτροφές σε όλα τα στάδια παραγωγής, μεταποίησης και διανομής τους».

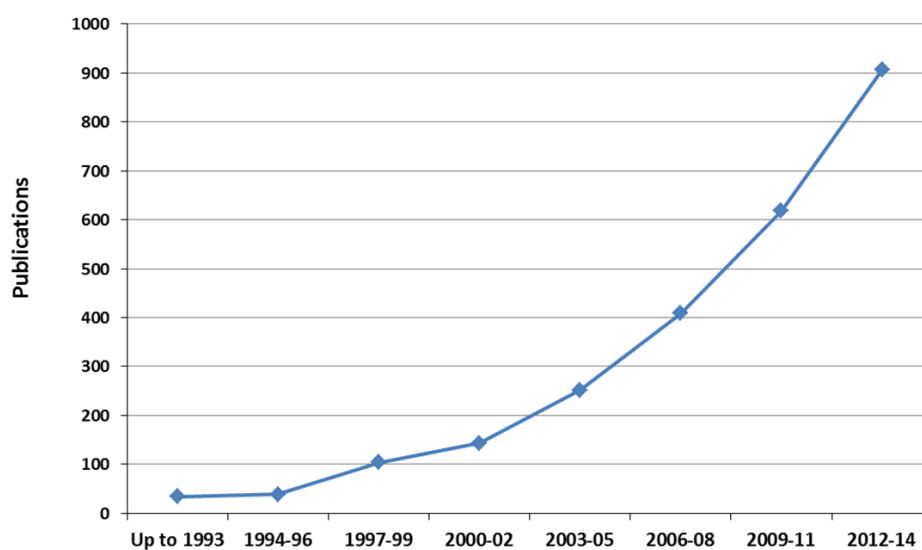
Η ιχνηλασιμότητα συνδέεται στενά τόσο με την ταυτότητα του προϊόντος όσο και με την προέλευση των συστατικών του, την διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη μεταποίηση και επεξεργασία του καθώς και με την κατανομή του σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές. Με τον τρόπο αυτό δίνεται η δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης του τροφίμου μέσω ενός συστήματος αναγνώρισης, το οποίο θέτει τις απαιτήσεις και τις προδιαγραφές τόσο στις εκμεταλλεύσεις του πρωτογενούς τομέα, όσο και στη βιομηχανία τροφίμων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εναποθέσει στην ιχνηλασιμότητα και τη σήμανση, τη λύση στην ανάγκη που εκφράζουν οι καταναλωτές για την ασφάλεια των αγαθών που καταναλώνουν, ειδικά δε μετά από τις διατροφικές κρίσεις, όπως για παράδειγμα εκείνες από τη Σπογγώδη Εγκεφαλοπάθεια στα Βοοειδή (BSE), τις διοξίνες στα κοτόπουλα και τη διάδοση των γενετικά τροποποιημένων τροφίμων.

Ο γενικός όρος αυθεντικότητα χρονολογείται από το 1986. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 τέθηκε σε ισχύ η Ευρωπαϊκή νομοθεσία η οποία δημιουργεί ένα σύστημα για την προστασία ονομασιών τροφίμων και ποτών με βάση τη γεωγραφική ή/και την ‘παραδοσιακή’ τους προέλευση (π.χ. ΕΠΙΠ προϊόντα). Στο σύστημα αυτό ένα τρόφιμο ή ποτό που έχει περάσει από τις απαραίτητες νόμιμες διαδικασίες, ώστε να αποκτήσει τέτοια ονομασία, αποκτά καθεστώς προστασίας από τις απομιμήσεις σε όλη την επικράτεια της ΕΕ. Κατ’ αυτή την έννοια επιχειρείται η προστασία της παραγωγής τροφίμων και ποτών που, σε διαφορετικές συνθήκες, θα κινδύνευαν από εξαφάνιση λόγω των πρακτικών του παγκοσμιοποιημένου εμπορίου. Η διαδικασία επιβεβαίωσης της αυθεντικότητας όσον αφορά τη ζωική παραγωγή, αναφέρεται στην πιστοποίηση της ποιότητας ενός προϊόντος και πρέπει να περιλαμβάνει πληροφορίες που αφορούν τη γεωγραφική προέλευση του προϊόντος, την ταυτότητα του ζώου από το οποίο προέρχεται, τη φυλή στην οποία ανήκει, το είδος των ζωοτροφών που χρησιμοποιήθηκαν κ.α. (Prache et al. 2005).

Οι πρώτες σχετικές νομοθεσίες ήταν οι Κανονισμοί 2081/92 και 2082/92 του Συμβουλίου, οι οποίοι καθιέρωναν τις ονομασίες *Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης*, ΠΟΠ (Protected Designation of Origin, PDO) και *Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη*, ΠΓΕ (Protected Geographical Indication, PGI). Αυτές οι ονομασίες αφορούσαν διατροφικά προϊόντα (τρόφιμα ή ποτά), τα οποία αναδεικνύουν κυρίως συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή στην οποία τα εν λόγω προϊόντα παράγονται ή/και μεταποιούνται ή/και παρασκευάζονται. Οι αρχικοί κανονισμοί αντικαταστάθηκαν το 2006 από τους Κανονισμούς 509/2006 και 510/2006 του Συμβουλίου, όπου ο δεύτερος αφορά τις ονομασίες ΠΟΠ και ΠΓΕ, ενώ ο πρώτος την νέα ονομασία *Εγγυημένα Παραδοσιακά Ιδιότυπα Προϊόντα*, ΕΠΙΠ

(Traditional Speciality Guaranteed, TSG). Σχεδόν ταυτόχρονα καθιερώθηκαν οι προϋποθέσεις παραγωγής *Βιολογικών Προϊόντων* με τους Κανονισμούς του Συμβουλίου ΕΕ 2092/1991 για τη φυτική παραγωγή και 1257/1999 για τη ζωική παραγωγή, όπως αντικαταστάθηκαν από τον Κανονισμό 834/2007 του Συμβουλίου. Οι ειδικές αυτές ποιοτικές κατηγορίες των τροφίμων επέβαλαν και την ανάγκη δυνατότητας επαλήθευσης της καταγωγής και του τρόπου παραγωγής των προϊόντων. Η επιβεβαίωση της αυθεντικότητας όσον αφορά τη διαδικασία, αναφέρεται σε ελέγχους στα παραγωγικά συστήματα και στα τελικά προϊόντα.

Επιπλέον η προσπάθεια κατοχύρωσης των γεωργικών προϊόντων προστιθέμενης αξίας και τροφίμων στο νομοθετικό επίπεδο, ανέδειξε πρόσφατα ορισμένες ανάγκες και κενά, ειδικότερα, σε ότι αφορά την ανάγκη των βάσεων δεδομένων για «υλικό αναφοράς», για παράδειγμα, την επικύρωση των ΠΟΠ / ΠΓΕ που είναι αυθεντικά γεωργικά προϊόντα ή τρόφιμα και την υποστήριξη της επιστήμης, σε συμφωνία με αξιόπιστα αναλυτικά εργαλεία που είναι σε θέση να ελέγξουν αντικειμενικά και να επιβεβαιώσουν την αυθεντικότητα αυτών των προστατευόμενων τροφίμων σε περίπτωση αμφιβολιών ή διαφωνιών (González,2013).



Σχήμα 1.α. Χρονική εξέλιξη του αριθμού των δημοσιευμένων εργασιών σε έγκυρα επιστημονικά περιοδικά με αντικείμενο την αυθεντικότητα των τροφίμων (πηγή: Scopus, 9ος-2015), (Δανέζης, 2016).

Τα τελευταία χρόνια, ο προσδιορισμός της αυθεντικότητας της γεωγραφικής προέλευσης, και ο έλεγχος της εσφαλμένης επισήμανσης σε σχέση με την ασφάλεια είναι από

τις σημαντικότερες πτυχές του ελέγχου των τροφίμων. Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών στο αντικείμενο της αυθεντικότητας τους παρουσιάζει εκθετική ανάπτυξη μετά το 2000 και η εξέλιξή τους απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι την περίοδο 2006-2008 δημοσιεύθηκαν 409 άρθρα, ενώ την περίοδο 2012-2014 δημοσιεύτηκαν 907, δηλαδή σε διάστημα τριών ετών διπλασιάστηκαν τα σχετικά επιστημονικά άρθρα.

Τέλος το αυξανόμενο ενδιαφέρον των καταναλωτών για την ποιότητα και την προέλευση των τροφίμων οδήγησε την Ε.Ε. στην προκήρυξη διαφόρων ερευνητικών προγραμμάτων. Τα σημαντικότερα από αυτά ήταν τα "FoodIntegrity", "MoniQa" και "TRACE" προσφέροντας νέες αναλυτικές μεθόδους και τρόπους ελέγχου της αυθεντικότητας. Η Ε.Ε. ακολουθεί αυτή την τάση, συνεχίζοντας τη χρηματοδότηση διαφορετικών προτάσεων που αφορούν την αυθεντικότητα των τροφίμων και στο πρόγραμμα HORIZON 2020.

1.1. ΤΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΚΑΙ ΝΟΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΟΠ ΚΑΙ ΠΓΕ.

Το 1993, τέθηκε για πρώτη φορά σε ισχύ νομοθεσία στην ΕΕ, η οποία προέβλεπε ένα σύστημα για την προστασία των ονομασιών των τροφίμων που παράγονται σε μία συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή. Η κεντρική ιδέα ήταν να υπάρχει ένα σύστημα παρόμοιο με το «Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης» για το κρασί, και έτσι το σύστημα αυτό εφαρμόστηκε σε όλα τα τρόφιμα και ποτά. Το πρόγραμμα είναι ανοικτό σε άλλα περιφερειακά και παραδοσιακά προϊόντα για τα οποία ο παραγωγός τους μπορεί να εγγυηθεί την αυθεντικότητά τους και / ή την προέλευσή τους. Εφόσον γίνει η εγγραφή, η ονομασία του τροφίμου ή του ποτού είναι δεδομένη με νομική προστασία κατά της απομίμησης σε ολόκληρη την ΕΕ. Τα τρόφιμα στα οποία προσδίδεται η ονομασία ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης) και ΠΓΕ (Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη), βάσει του κανονισμού 510/2006 συνδέονται με μία καθορισμένη γεωγραφική προέλευση. Από την άλλη πλευρά, τρόφιμα που αναγράφονται ως ΕΠΠΕ (Ειδικό Παραδοσιακό Προϊόν Εγγυημένο) βάσει του κανονισμού 509/2006 του Συμβουλίου δεν συνδέονται με τη γεωγραφική προέλευση, αλλά μπορεί να προέρχονται από ορισμένες φυλές ζώων ή ποικιλιών φυτικών ειδών. Οι διαδικασίες που εφαρμόζονται σε κάθε ένα από αυτά τα προστατευόμενα προϊόντα παρατίθενται αναλυτικά στον κανονισμό της Επιτροπής 1898/2006 για τα ΠΟΠ / ΠΓΕ, και τον κανονισμό της Επιτροπής 1216/2007 για τα ΕΠΠΕ. Οι παραγωγοί εγγράφονται μέσω των

εθνικών τους οργανώσεων, και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δημοσιεύει τον πλήρη κατάλογο των τροφίμων που έχουν εγγραφεί σε σελίδα στο διαδίκτυο: (<http://ec.europa.eu/agriculture/quality/door/list.html>).



Εικόνα 1.1.α. Οι εγκεκριμένες ετικέτες της Ε.Ε. για τα προϊόντα ΠΟΠ, ΠΓΕ και ΕΠΠΕ.

Επιπλέον, το 2007, υπήρξε μια σημαντική ενοποίηση 21 διαφορετικών προτύπων εμπορίας και Κανονισμών σε έναν Κανονισμό Μάρκετινγκ (1234/2007). Τα πρότυπα για το κρέας πουλερικών, τα αυγά, τα φρέσκα φρούτα, τα λαχανικά και το ελαιόλαδο ξεκαθαρίζουν με επισήμανση της καταγωγής των προϊόντων, καθώς υπάρχουν κανόνες που καλύπτουν τη δήλωση της χώρας καταγωγής τους, της παραγωγής και άλλες λεπτομέρειες των ποικιλιών και των ειδών.

Πρόσφατα με τον κανονισμό 1151/2012, θεσπίστηκαν προαιρετικοί όροι ποιότητας (optional quality terms, OQT) για τα «προϊόντα ορεινής παραγωγής» (“mountain product”) και «προϊόντα νησιωτικής γεωργίας» (“product of island farming”). Ο στόχος αυτών των νέων σχημάτων ποιότητας της Ε.Ε. είναι να προστατεύσουν τη φήμη των τοπικών τροφίμων, να προάγουν την γεωργική και κτηνοτροφική δραστηριότητα, πιθανότατα να βοηθήσουν παραγωγούς να κερδίσουν προστιθέμενη αξία για τα αυθεντικά προϊόντα και να εξαλείψουν τον άδικο ανταγωνισμό και την παραπληροφόρηση των καταναλωτών από τα μη γνήσια

προϊόντα που συνήθως είναι υποδεέστερης ποιότητας και διαφορετικής γεύσης. Αυτοί οι νέοι όροι ποιότητας πηγάζουν από την αντίληψη του καταναλωτή για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των προϊόντων από ορεινές και νησιωτικές περιοχές.

Σήμερα η χρήση των γεωγραφικών ενδείξεων (ΓΕ), όπως η Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ) ή η Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ), έχει γίνει βασική πηγή εργαλείων του marketing. Οι γεωγραφικές ενδείξεις παρέχουν στους παραγωγούς την αναγνώριση στην αγορά και συχνά οδηγούν σε υψηλότερες τιμές καθώς οι καταναλωτές είναι πρόθυμοι να πληρώσουν για ένα «κομμάτι της αυθεντικότητας». Την ίδια στιγμή, αυτά τα υψηλής αξίας προϊόντα είναι περισσότερο ελκυστικά για τη διάπραξη απάτης σε βάρος του καταναλωτή. Η πιο συνήθης περίπτωση κατά την οποία η απάτη τροφίμων περιλαμβάνει μια γεωγραφική πτυχή, είναι οι ψευδείς δηλώσεις για την προέλευση των τροφίμων που έχουν το προστατευμένο καθεστώς ΓΕ και οι ισχυρισμοί ότι το εν λόγω προϊόν προέρχεται από μια συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή.

Επιπλέον, η γεωγραφική προέλευση των τροφίμων παίζει ρόλο, εκτός από την αυθεντικότητα, και στα θέματα ασφάλειας του καταναλωτή. Το γεγονός αυτό περιλαμβάνει την πρόληψη της εισόδου στην αγορά, τροφίμων τα οποία προέρχονται από μια συγκεκριμένη περιοχή ή χώρα που είναι γνωστό ότι είτε τυχαία ή εσκεμμένα έχουν ρυπανθεί (Brereton, 2013)

Τα γεωργικά προϊόντα και τα τρόφιμα που έχουν καταχωρηθεί ως ΠΟΠ, ΠΓΕ και ΕΠΠΠ είναι ένα σημαντικό στοιχείο της ποιότητας των τροφίμων και της πολιτιστικής κληρονομιάς κάθε ευρωπαϊκής χώρας. Καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα των τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των νωπών κρεάτων και των προϊόντων με βάση το κρέας, το τυρί, τα φρούτα και τα λαχανικά, τα ψάρια, τη μύρα και άλλα ποτά που παρασκευάζονται από φυτικά εκχυλίσματα, καθώς και δημητριακά, ψωμί, γλυκά, ζαχαρώδη προϊόντα, έλαια και λίπη (González, 2013).

Μερικά παραδείγματα των ονομασιών των προϊόντων που είναι σήμερα εγγεγραμμένα στο πλαίσιο του καθεστώτος ονομασίας ΠΟΠ είναι τα Prosciutto di Parma (IT), Volaille de Bresse (FR), γραβιέρα Αγράφων (GR), Szegedi (HU) και Queso Manchego (ES). Επιπλέον τα: Arbroath Smokies (UK), Lübecker (DE), Westlandse Druif (NL) είναι από την άλλη πλευρά, παραδείγματα ονομάτων προϊόντων που υπάγονται στο καθεστώς ΠΓΕ.

Τα ΠΟΠ και ΠΓΕ προϊόντα περιγράφουν γεωργικά προϊόντα ή τρόφιμα που οφείλουν τα χαρακτηριστικά ή τη φήμη τους στη γεωγραφική περιοχή από την οποία κατάγονται.

Αυτές οι προστατευόμενες ονομασίες συνδέονται με το όνομα μιας περιοχής, ενός συγκεκριμένου τόπου ή μιας χώρας και αυτός ο δεσμός με τη γεωγραφική περιοχή είναι πολύ στενός και για τις δύο κατηγορίες προϊόντων, αφού η παραγωγή, η μεταποίηση και η επεξεργασία αυτών των προϊόντων πραγματοποιούνται σε μια καθορισμένη περιοχή. Η νομοθεσία τονίζει, εντούτοις, ότι ο δεσμός αυτός είναι ισχυρότερος για τα ΠΟΠ. Συγκεκριμένα, ένα προϊόν για να καταχωρηθεί βάσει του συστήματος ως ΠΟΠ, θα πρέπει η ποιότητα ή τα χαρακτηριστικά του προϊόντος να οφείλονται κυρίως ή αποκλειστικά στο ιδιαίτερο γεωγραφικό περιβάλλον με τους εγγενείς φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες. Επιπλέον, για να χαρακτηριστεί ως ΠΟΠ το προϊόν, όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας του πρέπει να υλοποιούνται στην οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή. Από την άλλη πλευρά, ένα προϊόν προκειμένου να χαρακτηριστεί ως ΠΓΕ, χρειάζεται έστω ένα από τα στάδια της παραγωγής, επεξεργασίας ή παρασκευής να υλοποιείται εντός της γεωγραφικής περιοχής. Ο δεσμός με τη γεωγραφική περιοχή δεν χρειάζεται, παρ' όλα αυτά, να είναι αποκλειστικός, αλλά αρκεί τα χαρακτηριστικά ή η φήμη του προϊόντος να αποδίδονται με την αναγραφή της γεωγραφικής προέλευσης και μπορεί, ως εκ τούτου, η ονομασία να δικαιολογείται λόγω της συγκεκριμένης ποιότητας, της φήμης ή άλλων χαρακτηριστικών που συνδέονται με τη γεωγραφική περιοχή (González, 2013).

Τα: Mozzarella (IT), Skilandis (LTL) και Traditional Farmed Turkey (UK) είναι ορισμένα από τα παραδείγματα των ονομάτων των τροφίμων που παράγονται με τη χρήση παραδοσιακών πρώτων υλών ή με τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής, ή απλά έχουν παραδοσιακή σύνθεση, επομένως, υπάγονται στα ΕΠΠΕ. Η ονομασία ΕΠΠΕ δεν αναφέρεται στην προέλευση αλλά αναδεικνύει ένα παραδοσιακό χαρακτήρα, είτε στη σύνθεση είτε μέσω της παραγωγής που συνδέεται με μια συγκεκριμένη περιοχή. Ειδικότερα, τα προϊόντα ΕΠΠΕ καλύπτουν τα γεωργικά προϊόντα που προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο και μια ποικιλία τροφίμων με χαρακτηριστικά που διακρίνουν σαφώς ένα γεωργικό προϊόν / τρόφιμο από άλλα παρεμφερή προϊόντα ή τρόφιμα της ίδιας κατηγορίας. (González, 2013)

Σήμερα, ο καταναλωτής θέλει να διαθέτει σαφείς και συνοπτικές πληροφορίες όσον αφορά την προέλευση των προϊόντων και τις προδιαγραφές τους, ώστε να βεβαιώνεται ότι αυτό που αγοράζει είναι αυθεντικό προϊόν, καθώς και να είναι σε θέση να προσδιορίσει εύκολα αν είναι ΠΟΠ, ΠΓΕ ή ΕΠΠΕ. Οι ετικέτες είναι οπωσδήποτε ένα χρήσιμο εργαλείο, δεδομένου ότι εγγυώνται, τουλάχιστον θεωρητικά, την αυθεντικότητα των ισχυρισμών επί της συσκευασίας (π.χ. ΠΟΠ, ΠΓΕ, ΕΠΠΕ, βιολογικό, κλπ) (González, 2013).

1.2. ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΖΩΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Η ιχνηλασιμότητα αρχικά ήταν υποχρεωτική διαδικασία μόνο για τα προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ) αλλά μετά το ξέσπασμα της διατροφικής κρίσης που σχετίζονταν με τη Σπογγώδη Εγκεφαλοπάθεια των Βοοειδών επεκτάθηκε και σε συμβατικά προϊόντα (Prache et al. 2005). Ειδικά τα τελευταία χρόνια οι εταιρείες παραγωγής τροφίμων αναπτύσσουν και υιοθετούν εσωτερικά συστήματα πιστοποίησης στην αλυσίδα παραγωγής κυρίως για να προασπίσουν την ασφάλεια των τροφίμων. Η διαδικασία της ιχνηλασιμότητας μπορεί να θεωρηθεί ως ένα υποσύστημα, απαραίτητο στη σωστή διαχείριση της ποιότητας των τροφίμων. Αποτελεί ένα απαραίτητο εργαλείο για τη διασφάλιση τόσο της ορθής διαδικασίας παραγωγής όσο και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων. Η δυνατότητα της σύνδεσης της ιχνηλασιμότητας με ένα σύστημα ελέγχου της παραγωγής των τροφίμων, αποτελεί ένα αποτελεσματικό μέσο για την ενίσχυση της άποψης των καταναλωτών για την ασφάλεια και την ποιότητα των τροφίμων (Prache et al. 2007).

Τα προβλήματα ωστόσο που έχουν ανακύψει από τις διατροφικές κρίσεις στη βιομηχανία της ζωικής παραγωγής συνδέονται σε μεγάλο βαθμό με θέματα που αφορούν τη διατροφή των ζώων. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τους καταναλωτές σε αναζήτηση πληροφοριών σχετικά με τις χρησιμοποιούμενες ζωοτροφές, τη χρήση της βόσκησης και γενικότερα την προέλευση των ζωικών προϊόντων (Prache et al., 2005). Για να ικανοποιηθεί αυτή η επιθυμία των καταναλωτών οι παραγωγοί ζωικών προϊόντων θα πρέπει να επιλέγουν συστήματα εκτροφής και διατροφής των ζώων με βάση τα οποία θα μπορεί να πιστοποιηθεί η προέλευση και πιθανόν η ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων. Στα ζωικά προϊόντα έχουν εφαρμοστεί διάφοροι τρόποι πιστοποίησης, οι οποίοι σχετίζονται τόσο με το προϊόν όσο και με τη νομοθεσία. Τα πρωτόκολλα πιστοποίησης που εφαρμόζονται περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο μηχανισμούς διοικητικών ελέγχων οι οποίοι βασίζονται σε επιτόπιους ελέγχους στις κτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις από διαπιστευμένους ελεγκτές. Υπάρχει όμως σημαντική ανάγκη για αναλυτικές τεχνικές οι οποίες θα είναι σε θέση να αποδείξουν ότι οι προϋποθέσεις που έχουν τεθεί ικανοποιούνται πλήρως μέσα από ειδικά συστήματα αναγνώρισης και πιστοποίησης της προέλευσης των τροφίμων (Prache et al. 2007).

Διάφορες επιστημονικές μελέτες έχουν αποδείξει την ύπαρξη σχέσης μεταξύ της περιεκτικότητας των ζωοτροφών (φυτικών και άλλων) σε διάφορα συστατικά, σε εκείνη στα συστατικά αυτά ή σε μεταβολίτες τους στα ζωικά προϊόντα και έχουν προταθεί διάφορα χημικά διακριτά συστατικά (ενώσεις) ως δείκτες για την αυθεντικότητα των προϊόντων

αυτών. Η διασφάλιση της ποιότητας καθώς και ο προσδιορισμός της γεωγραφικής προέλευσης προϊόντων που εμφανίζουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά έχουν γίνει αναγκαία και στον τομέα των ζωικών προϊόντων (Prache et al., 2005).

Στον τομέα των ζωικών προϊόντων τα γαλακτοκομικά κατέχουν κυρίαρχη θέση από πλευράς όγκου και αξίας και είναι γεγονός ότι μεταξύ των προϊόντων Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ) περιλαμβάνονται πολλά τυριά. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών, πάνω από 18 εκατομμύρια τόνοι τυριού παράγονται ετησίως σε όλο τον κόσμο. Η κύρια χώρα παραγωγής τυριού είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες, ακολουθούμενη από τη Γερμανία, τη Γαλλία και την Ιταλία. Παρόλο που το γάλα αποτελεί πολύ μεγαλύτερο όγκο προϊόντος, το τυρί είναι αυτό που έχει μελετηθεί περισσότερο για την επιβεβαίωση της προέλευσής του πιθανόν γιατί έχει αρκετά υψηλότερη προστιθέμενη αξία. Ειδικά στα τυριά ΠΟΠ το ενδιαφέρον των καταναλωτών για τα τοπικά προϊόντα, των οποίων η ποιότητα σχετίζεται με την περιοχή και την παραδοσιακή διαδικασία παραγωγής, οδήγησε στην ανάγκη για προστασία των καταναλωτών ως προς τη διάκριση τους με άλλα προϊόντα χαμηλότερης τιμής. Για να λάβουν τα τυριά αυτή την ονομασία, οι πρώτες ύλες πρέπει να παράγονται και να μεταποιούνται στην συγκεκριμένη περιοχή από την οποία το προϊόν παίρνει το όνομά του. Ως εκ τούτου, προκειμένου να επαληθευθεί η αυθεντικότητα των γαλακτοκομικών προϊόντων, ο παραγωγός είναι υποχρεωμένος να αναφέρει τη γεωγραφική προέλευση του γάλακτος και των τελικών προϊόντων (Suhaj and Korenovska, 2006). Υπάρχουν χώρες όπως η Ελλάδα όπου τα ΠΟΠ προϊόντα έχουν μεγάλη σημασία, όπως το δημοφιλές τυρί φέτα το οποίο είναι το πλέον γνωστό από τα τυριά ΠΟΠ.

Η αυθεντικότητα των ισχυρισμών για τα διάφορα τυριά μπορεί να ελεγχθεί απ' ευθείας από τον καταναλωτή όταν το προϊόν διατίθεται στην αγορά σε μικρές τυποποιημένες συσκευασίες, ελέγχοντας το λογότυπο των εμπορικών σημάτων που αναγράφεται στην ετικέτα του τυριού. Αυτός ο άμεσος οπτικός έλεγχος δεν προσφέρεται προφανώς για τα τυριά που πωλούνται χύμα καθώς και για το τριμμένο τυρί, που αντιπροσωπεύει περίπου το 20 % της συνολικής παραγωγής του σκληρού τυριού. Με σκοπό την προστασία τόσο του καταναλωτή όσο και της εντιμότητας του παραγωγού από την απάτη της νοθευμένης επισήμανσης, είναι επιθυμητό να αναπτυχθούν αντικειμενικές και αξιόπιστες μέθοδοι, ικανές να διακρίνουν τα διάφορα είδη τυριών και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επαλήθευση της αυθεντικότητάς τους στην αγορά (Camín et al., 1999, 2006), οπότε ο προσδιορισμός δεικτών αυθεντικότητας αποτελεί σημαντικό στόχο της έρευνας. Για

παράδειγμα, ο ποσοτικός προσδιορισμός συγκεκριμένων ουσιών ή ομάδων ουσιών στο γάλα και στο τυρί, έχειδειχθεί ότι αυτές μπορούν να λειτουργήσουν ως δείκτες του είδους της διατροφής και της γεωγραφικής προέλευσης των προϊόντων. Τέτοιες ουσίες περιλαμβάνουν λιπαρά οξέα (Collomb et al., 2002), πτητικές ενώσεις - κυρίως τερπένια (Pillonel et al., 2003; Zerra et al., 2003) και βιταμίνες A και E (Agabriel et al., 2007). Επίσης πολλές μελέτες έχουν βρεί σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των στοιχείων στο έδαφος της περιοχής εκτροφής, και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων στο γάλα και στο τυρί. Ωστόσο, ελάχιστες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, στις οποίες η συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων (μάκρο και ιχνοστοιχείων) αποτέλεσε εργαλείο για την διάκριση του γάλακτος και των γαλακτοκομικών ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή (Suhaj and Korenovska, 2007). Για τον τελευταίο αυτό σκοπό, έχει χρησιμοποιηθεί η πολυστοιχειακή ανάλυση σε συνδυασμό με τις πολυστοιχειακές αναλύσεις ισοτόπων στο γάλα και στο τυρί.

Επιπλέον έχουν δοκιμασθεί πολλές άλλες μέθοδοι διαφορετικής τεχνολογίας οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να γίνει η εξακρίβωση της αυθεντικότητας των γαλακτοκομικών προϊόντων και ειδικότερα των τυριών. Μερικές από αυτές είναι:

- Μέθοδοι που βασίζονται στο DNA για την εξακρίβωση των ειδών και την ποικιλία των τροφίμων. - Εξαγωγή DNA από δείγματα τροφίμων με ανάλυση PCR. - Μέθοδοι που βασίζονται σε γονιδιωματική προσέγγιση (Brereton, 2013)
- Δονητική φασματοσκοπία σε μελέτες γεωγραφικής προέλευσης - Εγγύς υπέρυθρη (NIR) φασματοσκοπία (περιλαμβάνει την ακτινοβολία στην περιοχή μήκους κύματος 780-2500 nm ($12820 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)). - Μέση υπέρυθρη (MIR) φασματοσκοπία (εκτείνεται στα 2500 - 25000 nm ($4000 \text{ έως } 400 \text{ cm}^{-1}$) και η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή αυτή συνδέεται με τη θεμελιώδη μοριακή τάση και δονήσεις κάμψεως). - Φασματοσκοπία Raman (Brereton, 2013).

Μια πλήρης επισκόπηση των μεθόδων και των τεχνολογιών που έχουν χρησιμοποιηθεί για την διαπίστωση της αυθεντικότητας των ζωικών προϊόντων από μικρά μηρυκαστικά έχει δημοσιευθεί από τους Prache *et al.* (2005).

1.3. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Οι περισσότερες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για την αυθεντικότητα της γεωγραφικής προέλευσης των τροφίμων βασίζονται σε προσέγγιση χωρίς μοντελοποίηση. Χρησιμοποιούνται η τυπική χημική αποτύπωση ή παρόμοιες τεχνικές, σε συνδυασμό με χημειομετρική μοντελοποίηση. Το χημειομετρικό μοντέλο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για να ελεγχθεί εάν ένα δείγμα είναι αυθεντικό ή όχι, σε ένα ορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης, βασισμένο όμως στη σύσταση η οποία μετράται. Αυτή η προσέγγιση μερικές φορές αναφέρεται ως προσέγγιση της βάσης δεδομένων, δεδομένου ότι τα μοντέλα βασίζονται αποκλειστικά στο υποκείμενο σύνολο δεδομένων, και ως εκ τούτου η εφαρμογή της σε μεγαλύτερη κλίμακα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πληρότητα της διακύμανσης, η οποία λαμβάνεται από τα δείγματα στη βάση δεδομένων (Brereton, 2013).

Εκτός από τη χημειομετρική μοντελοποίηση, η γεωγραφική μοντελοποίηση χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο ως ένα εργαλείο για να βοηθήσει την επαλήθευση της γνησιότητας του προϊόντος από την άποψη της γεωγραφικής προέλευσης. Από την άποψη της αυθεντικότητας των τροφίμων, αυτά τα γεωγραφικά μοντέλα προβλέπουν την αναμενόμενη σύνθεση ορισμένων βασικών προϊόντων για κάθε θέση που καλύπτεται από τη χωρική έκταση του μοντέλου (Brereton, 2013).

Τις τελευταίες δεκαετίες, αναπτύχθηκαν ιδιαίτερα εξελιγμένες αναλυτικές τεχνικές όπως η φασματοσκοπία (UV, NIR, MIR, ορατή και Raman), η «ηλεκτρονική μύτη» (electronic nose), PCR, NMR και η ισοτοπική ανάλυση, με σκοπό να αποκαλύψουν απόπειρες απάτης, νοθείας και παραπλανητικές περιγραφές. Όλες αποτελούν πολύτιμα εργαλεία για την διάκριση μεταξύ αυθεντικών τροφίμων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και άλλων παρόμοιων προϊόντων της ίδιας κατηγορίας έχοντας ως γνώμονα τη χρήση των πρώτων υλών, τις μεθόδους παραγωγής ή / και μεταποίησης, καθώς και για την απόδειξη της αποτελεσματικότητας του ελέγχου τροφίμων (González, 2013).

Η επιστήμη έχει τη δυνατότητα να παρέχει τα αναλυτικά εργαλεία για να επιβεβαιώσει αν οι ισχυρισμοί των «προστατευόμενων», «αυθεντικών», «παραδοσιακών» και «βιολογικών» τροφίμων είναι γνήσιοι και αν τα τρόφιμα με προστατευόμενες ονομασίες χρειάζονται υποστήριξη από μέρους της επιστήμης προσθέτοντας ετικέτες που ορίζει ο νόμος με σκοπό την ενίσχυση της εμπιστοσύνης των καταναλωτών.

Ως εκ τούτου, οι διάφορες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης μπορούν να διακριθούν: (i) στην καθίζηση του στερεού δείγματος και διαλυτοποίηση των στοιχείων που πρόκειται να προσδιοριστούν, (ii) πλήρης εκχύλιση των ιχνοστοιχείων, (iii) προσυγκέντρωση ιχνοστοιχείων σε χαμηλές συγκεντρώσεις, (iv) διαχωρισμό του αναλύτη, (v) αραίωση του στερεού δείγματος για την αποφυγή παρεμποδίσεων και (vi) ειδικές διεργασίες για περαιτέρω μελέτη των χημικών ειδών (speciation) εάν είναι απαραίτητο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα δείγματα - στόχοι θα πρέπει να βρίσκονται σε μορφή διαλύματος πριν γίνει η ανάλυσή τους με τη χρήση των προαναφερθέντων τεχνολογιών, εκτός από λίγες περιπτώσεις, όπως η εξάχνωση με ακτινοβολία laser κατά την οποία τα στερεά δείγματα μπορούν να αναλυθούν απ' ευθείας, χωρίς προηγούμενη διαλυτοποίηση (González, 2013).

Η χρήση τεχνολογίας ακτινών X, η οποία είναι πολύ καλά προσαρμοσμένη στην άμεση ανάλυση των στερεών δειγμάτων, παρέχει μειωμένη ευαισθησία και για αυτό δεν είναι πάντα κατάλληλη για τον έλεγχο ταυτότητας ΠΟΠ προϊόντων που βασίζονται σε δείγμα με μεταλλικό προφίλ.

Τα μεταλλικά συστατικά έρχονται στην αέρια φάση και απομακρύνονται από τη μήτρα του δείγματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η άμεση σύζευξη μεταξύ της τεχνικής αεριοποίησης και της ανίχνευσης υψηλής ευαισθησίας, όπως η ICP-AES ή η ICP-MS, παρέχει πλήρεις πληροφορίες σχετικά με το προφίλ των ανόργανων στοιχείων των δειγμάτων. Κύριο πρόβλημα τέτοιων συστημάτων είναι η ανάπτυξη και η χρήση κατάλληλων χημικών προτύπων.

Η κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία περιλαμβάνει την υγρή χώνευση των δειγμάτων με χρήση οξειδωτικών οξέων σε οβίδες Teflon και φούρνο μικροκυμάτων.

1.4. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ

Ο καθορισμός της γεωγραφικής προέλευσης του γάλακτος χρησιμοποιώντας τη στοιχειακή του σύνθεση έχει αποδειχθεί πολύ σημαντικός. Σε 278 δείγματα τυριού από διάφορες ευρωπαϊκές χώρες προσδιορίστηκαν τα Ba, Ca, Cr, Cu, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni και V με τεχνολογίες FAAS και ETAAS. Η χρήση των PCA, CA, LA και CDA ως πολυπαραγοντικά εργαλεία στατιστικής απέδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των επιλεγμένων ιχνοστοιχείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για τον έλεγχο ταυτότητας τυριών, όμως η τεχνική CDA φαίνεται να είναι το πιο κατάλληλο εργαλείο χημειομετρικών μετρήσεων για το σκοπό αυτό (González, 2013). Ο συνδυασμός των ICP-AES, της αλληλεπίδρασης υδρόφιλης χρωματογραφίας και περιεχομένου ισοτόπων επέτρεψε τη διάκριση των δειγμάτων γάλακτος και τυριών ΠΟΠ (González, 2013). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν PCA, HCA και DA σε ξεχωριστά δείγματα, σύμφωνα με τη γεωγραφική προέλευσή τους. Στην περίπτωση των δειγμάτων του γάλακτος, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα Na, Li, K και η πρωτεΐνη ήταν οι διακριτές μεταβλητές που χρησιμεύουν για τη διάκριση των δειγμάτων ανάλογα με τη γεωγραφική τους προέλευση. Ωστόσο, για τα δείγματα του τυριού, η περιεκτικότητα σε Ca επίσης περιλαμβάνεται ως διακρίνουσα μεταβλητή για τον διαχωρισμό μεταξύ των περιοχών.

Στο γάλα, η συγκέντρωση διαφόρων στοιχείων δεν είναι σταθερή και διαφέρει με βάση ποικίλους παράγοντες, όπως οι κλιματικές συνθήκες, η διατροφή του ζώου, το στάδιο γαλακτοπαραγωγής και η εκτροφή του ζώου. Οι διαφορετικές τιμές για τα ιχνοστοιχεία στο γάλα καθορίζονται από τους παραπάνω παραγόντες, αν και κάποιες μπορεί να συμβούν λόγω επιμόλυνσης στην επεξεργασία του γάλακτος. Η χημική μορφή των ιχνοστοιχείων και των μακροστοιχείων που βρίσκονται στο γάλα είναι επίσης σημαντική αφού επηρεάζει τη βιοδοθεσιμότητα. Τα ιχνοστοιχεία όπως το Zn, το Mn, το Co και το Cr είναι σημαντικά λόγω της επίδρασής τους στην φυσιολογική ανάπτυξη και τον μεταβολισμό. Τα μέταλλα επηρεάζουν τις φυσιολογικές λειτουργίες του ζώου αλλά και του ανθρώπου αφού αποτελούν σημαντικούς συμπαράγοντες των ενζύμων και έτσι, όλες οι δυσλειτουργίες τους μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα. Το ποσό των μετάλλων στο αγνό γάλα και στα γαλακτοκομικά προϊόντα είναι συνήθως μικρό, όμως το περιεχόμενο ποικίλλει ανάλογα με τις διαδικασίες αποθήκευσης και διαχείρισής τους. Γενικά, είναι σημαντικό να μετρώνται και να αξιολογούνται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, συμπεριλαμβάνοντας και τα τοξικά

στοιχεία κατά την έκθεση της ποιότητας, της αυθεντικότητας και της γεωγραφικής προέλευσης του γάλακτος και των γαλακτοκομικών προϊόντων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους.

Στη μελέτη των Zain et al. (2016), έγινε προσπάθεια να μελετηθούν οι διαφορές αλλά και οι ομοιότητες των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στο γάλα που προέρχονταν από τροπικές περιοχές της Μαλαισίας και να συγκριθεί με εκείνο από άλλες περιοχές στον κόσμο. Χρησιμοποιήθηκε η φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία χώνευσης σε μικροκύματα, όπου χρησιμοποιήθηκαν μικρά ποσά νιτρικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Παρατηρήθηκε ότι το γάλα από τη Μαλαισία παρουσίασε σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) στις συγκεντρώσεις Mg, K, Ca, Mn, Mo, Se, Ba και Fe σε σχέση με τα δείγματα γάλακτος από άλλες περιοχές του κόσμου, όμως οι συγκεντρώσεις Na, Zn και Cu ήταν παρόμοιες.

Η μελέτη της στοιχειακής σύνθεσης του γάλακτος από διάφορες πηγές σε μία τροπική περιοχή όπου δεν υπάρχουν αξιόλογες αλλαγές στο κλίμα λόγω των εποχών περιλάμβανε τον προσδιορισμό 24 απαραίτητων μετάλλων και ιχνοστοιχείων από 231 δείγματα (ακατέργαστα ή εμπορίου). Η Principal component analysis (PCA) και η hierarchical cluster analysis (HCA) αποκάλυψαν ότι το γάλα από την Μαλαισία φάνηκε να διαχωρίζεται αισθητά από άλλα δείγματα γάλακτος τα οποία συλλέχθηκαν από άλλες χώρες, βάσει της στοιχειακής τους σύστασης. Παρ' όλα αυτά, σημειώθηκε ότι μόνο 11 στοιχεία (Mg, Na, Ca, Ba, Cu, Fe, Zn, K, Se, Mo και το Mn) προσδιορίστηκαν από τα συνολικά 24 που μελετήθηκαν. Μεταξύ των εντοπισμένων στοιχείων, τα Ca, Na, Fe, Zn, Mn, K, Ba και το Mg χρησιμοποιήθηκαν για την διάκριση του γάλακτος από Μαλαισία σε σχέση με τα άλλα δείγματα γάλακτος από τις άλλες χώρες. Τοξικά στοιχεία δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα από τα δείγματα γάλακτος που αναλύθηκαν. Η NIST/Milk SRM 1849a-Infant/ Adult nutritional formula, USDA, χρησιμοποιήθηκε για την επαλήθευση της ορθότητας της μεθόδου. Η μελέτη έδειξε καθαρή διάκριση της γεωγραφικής προέλευσης που αποτυπώνει την αυθεντικότητα του γάλακτος και αποτελεί μία παράμετρο για τον έλεγχο της ποιότητάς του. (Zain et. al, 2016).

Η χρήση της πολυστοιχειακής ανάλυσης έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για τον έλεγχο της προέλευσης, εντοπίζοντας διαφορές σε τρόφιμα, όπως τα κρεμμύδια (Ariyama et al., 2007; Chope and Terry, 2009; Furia et al., 2011; Taylor et al., 2003; Coetzee et al., 2005) το τσάι, (Moreda Pineiro et al., 2003) τις ντομάτες και το γάλα που προέρχεται από αγελάδα ή βουβάλια (Benincasa et al., 2008). Διάφοροι ερευνητές (Sacco et al., 2009; Pillonel et al., 2003; Bontempo et al., 2011) θεωρούν πιθανό ότι στοιχειακοί δείκτες

θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση και την εξακρίβωση της γνησιότητας των γαλακτοκομικών προϊόντων.

Είναι αλήθεια ότι για να δημιουργηθεί ένα πιο ισχυρό πρότυπο αναγνώρισης, θα πρέπει να συμπεριληφθούν περισσότερες παράμετροι που σχετίζονται με το δείγμα και ο συνολικός αριθμός δειγμάτων θα πρέπει να αυξηθεί. Από την άλλη πλευρά, αν τα στοιχειακά δεδομένα χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με άλλα χαρακτηριστικά, όπως οι χημικοί δείκτες (δηλαδή το προφίλ των λιπαρών οξέων, φυτικών τερπενίων, ανάλυση ισοτόπων κλπ), θα μπορούσε να δημιουργηθεί μια πιο πλήρης και ακριβής εικόνα αυθεντικότητας των τυριών (Koidis & Papademas, 2015).

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι το αρχικό προφίλ των εδαφών είναι μερικές φορές αρκετό για να γίνει η διάκριση δειγμάτων που παράγονται σε διάφορες περιοχές σε όλο τον κόσμο, αλλά λόγω της διαδικασίας της παγκοσμιοποίησης και των κλιματικών αλλαγών, πρέπει να καταστούν υποχρεωτικές οι μελέτες για την ολοκλήρωση της πιστοποίησης, χρησιμοποιώντας καινούργια δεδομένα μέσα στο χρόνο και αυξάνοντας το μέγεθος των πληθυσμών αναφοράς. Υπό την έννοια αυτή, πιθανότατα ο συνδυασμός του προφίλ των μετάλλων με άλλα χαρακτηριστικά των τροφίμων μπορεί να φανεί χρήσιμος για την αποφυγή λαθών στη σωστή ταυτοποίηση της προέλευσης των τροφίμων (González, 2013).

2. Η ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΤΡΟΦΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Η μεταφορά των ανόργανων στοιχείων από το έδαφος στο φυτό είναι μία σύνθετη διαδικασία που διαφέρει ανάλογα με τα στοιχεία. Η συγκέντρωση όλων των ανόργανων στοιχείων στα καλλιεργούμενα φυτά εξαρτάται από τέσσερις βασικούς και αλληλοεξαρτώμενους παράγοντες: (i) το γένος, το είδος ή/και την ποικιλία του φυτού, (ii) το είδος του εδάφους, στο οποίο αναπτύσσεται το φυτό, (iii) τις κλιματικές και εποχικές συνθήκες κατά την ανάπτυξη, και (iv) το στάδιο ωριμότητας των φυτών. Ο βαθμός στον οποίο αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τη συγκέντρωση ενός ανόργανου στοιχείου στους ιστούς των φυτών, ποικίλει για τα διαφορετικά στοιχεία και τις καλλιεργητικές πρακτικές που εφαρμόζονται από τον άνθρωπο στις προσπάθειές του για αύξηση της παραγωγής της καλλιέργειας ή των αποδόσεων των βοσκοτόπων. Τέτοιες πρακτικές περιλαμβάνουν τη χρήση

των λιπασμάτων, την μετάπλαση του εδάφους και την άρδευση, και ακόμη τις διασταυρώσεις και την επιλογή των ποικιλιών με την υψηλότερη απόδοση, οι οποίες όμως μπορεί να διαφέρουν σημαντικά στη σύνθεση σε μεταλλικά στοιχεία από τις παλιότερες ποικιλίες που αντικαθιστούν.

Αφού γίνει σε πρώτο στάδιο η πρόσληψη των στοιχείων αυτών από το φυτό, η μεταφορά τους, μέσω της τροφικής αλυσίδας, θα συνεχιστεί με κατεύθυνση το ζώο και τελικώς, το παραγόμενο προϊόν (γάλα, κρέας, τυρί) για να καταλήξει στον άνθρωπο. Κατά τη διάρκεια αυτής της μεταφοράς, πραγματοποιούνται πολλές βιοχημικές αντιδράσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις των εκτροφών, τα αγροτικά ζώα προσπορίζονται ένα πολύ μεγάλο μέρος των ανόργανων στοιχείων, που χρειάζονται για τη θρέψη τους, από τις φυτικές ζωοτροφές που καταναλώνουν. Για το λόγο αυτό, οι παράγοντες εκείνοι που καθορίζουν την περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα των φυτικών τμημάτων και των σπόρων των φυτών, είναι αυτοί που σε σημαντικό βαθμό καθορίζουν την πρόσληψη ανόργανων στοιχείων από το ζωικό κεφάλαιο. Όμως στη σημερινή εποχή χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σκευάσματα ανόργανων στοιχείων φυσικής ή βιομηχανικής προέλευσης για να συμπληρώσουν τα μεταλλικά στοιχεία τα οποία προσλαμβάνουν τα σύγχρονα, υψηλών αποδόσεων, αγροτικά ζώα από τις ζωοτροφές και τις χορτονομές. Επιπλέον οι ζωοτροφές ζωικής προέλευσης (συνήθως παραπροϊόντα σφαγείων και εργοστάσιων μεταποίησης υλικού από ζώα και ψάρια), που χορηγούνται κυρίως επειδή παρέχουν επιπλέον πρωτεΐνη, μπορεί ταυτόχρονα να αποτελούν σημαντικές πρόσθετες πηγές μεταλλικών στοιχείων.

Δεδομένων των παραπάνω, θα ήταν αδύνατο, κανείς να υποθέσει πως τα ανόργανα στοιχεία τα οποία αρχικά βρίσκονται στην πρώτη φάση της τροφικής αλυσίδας, δηλαδή στο έδαφος, λαμβάνοντας μέρος σε όλες τις μεταβολικές διεργασίες των οργανισμών και συμπληρούμενα με διάφορες άλλες ζωοτροφές, θα καταλήξουν σε ζωικά προϊόντα στο τέλος της τροφικής αλυσίδας, δηλαδή στο γάλα, στο κρέας ή στο τυρί, με την ίδια αναλογία και συγκέντρωση που βρίσκονται στην πρώτη φάση. Παρόλα αυτά έχει βρεθεί ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του περιεχομένου του εδάφους σε ανόργανα συστατικά και του περιεχομένου τους στα τελικά στάδια της τροφικής αλυσίδας.

Η ανάλυση των ιχνοστοιχείων θεωρείται αποτελεσματικό εργαλείο στον πρωτογενή τομέα, κυρίως επειδή η στοιχειακή σύνθεση του περιβάλλοντος (το έδαφος, το πόσιμο νερό, κλπ.) έχει τη δυνατότητα να αντανakλάται στα γεωργικά προϊόντα, ενώ οι διαφορές στην κατανομή των ιχνοστοιχείων ανάμεσα σε διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές μπορεί να δίνουν διαφορετικά στοιχειακά αποτυπώματα όσον αφορά στους οργανικούς ιστούς. Η

πολυστοιχειακή σύνθεση ζωικών ιστών αντανακλά, σε κάποιο βαθμό, εκείνη της βλάστησης και του νερού που καταναλώνεται. Η βλάστηση είναι η συνθετική αντανάκλαση των βιοδιαθέσιμων θρεπτικών συστατικών που υπάρχουν στα υποκείμενα εδάφη. Η διαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το έδαφος, το pH, η υγρασία, κλπ. Αν και η ανάλυση των ιχνοστοιχείων έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον έλεγχο αυθεντικότητας των τροφίμων, η πολυστοιχειακή ανάλυση ως δείκτης προέλευσης των ζωικών προϊόντων είναι περιορισμένη επειδή η στοιχειακή σύνθεση σε ζωικούς ιστούς επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Η σύνθεση ισοτόπων μπορεί να χρησιμεύσει ως ένα είδος "φυσικού δακτυλικού αποτυπώματος". Οι οργανισμοί αντικατοπτρίζουν κατά βάση την ισοτοπική σύνθεση διαφορετικών υλικών στο περιβάλλον τους, όπως για παράδειγμα, το θείο, τον άνθρακα, ή το άζωτο. (Baroni, 2011). Η σχέση αυτή μπορεί να αποτελεί χαρακτηριστικό της τοπικότητας των προϊόντων.

2.1. ΕΔΑΦΟΣ - ΦΥΤΟ

2.1.1. Η πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων

Τα μη αγγειώδη φυτά (π.χ. βρύοφυτα) καθώς και τα υδροχαρή φυτά (π.χ. λιμναία φυτά) απορροφούν τα ιόντα μέσω του συνόλου της επιφάνειάς τους. Στα περισσότερα αγγειόφυτα η απορρόφηση των ιόντων συμβαίνει αποκλειστικά λόγω των ριζών τους, οι οποίες προσλαμβάνουν τα ιόντα μέσω του εδαφικού διαλύματος που τις περιβάλλει. Αν και μικροποσότητες ιόντων απορροφούνται από τα φύλλα μέσω της βροχής ή στη βάση καλλιεργητικών πρακτικών (π.χ. ψεκασμός φύλλων με ορισμένα θρεπτικά διαλύματα), γενικά η βάση της όλης διαδικασίας πραγματοποιείται στη ρίζα. Οπότε τα ιόντα από το εδαφικό διάλυμα πρέπει να μετακινηθούν έως τα αναπτυσσόμενα τμήματα του υπέργειου μέρους του φυτού στα οποία οι ανάγκες σε ανόργανα θρεπτικά στοιχεία είναι ιδιαίτερα υψηλές; Προκειμένου ένα θρεπτικό στοιχείο να προσεγγίσει το επάκριο μερίστωμα του βλαστού πρέπει αρχικά να διασχίσει ακτινικά τους ιστούς της ρίζας και έπειτα να μετακινηθεί προς τα πάνω προς τον βλαστό μέσω των αγγείων του ξύλου (Μανέτας, 2005).

Αρχικά η είσοδος των ιόντων στη ρίζα γίνεται καθώς διαχέονται στον αποπλάστη του φλοιού της ρίζας. Η διάμετρος των ελεύθερων χώρων μεταξύ των ινών του κυτταρικού

τοιχώματος είναι μικρότερη από 5 nm. Το μέγεθος όμως αυτό είναι αρκετά μεγάλο έτσι ώστε να επιτρέπει την μετακίνηση ενώσεων μικρού μοριακού βάρους, όπως ιόντα Καλίου και Ασβεστίου, σακχαρόζη, αμινοξέα και διάφορα οργανικά οξέα. Οι ενώσεις αυτές βέβαια κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες. Τα κατιόντα κινούνται ευκολότερα μέσα στον αποπλάστη σε σχέση με τα ανιόντα, όπως τα νιτρικά και τα θειικά, τα οποία απωθούνται από τον αρνητικά φορτισμένο αποπλάστη και κινούνται πολύ δυσκολότερα. Ορισμένα κατιόντα όπως το κάλιο και το ασβέστιο δεν κινούνται εντελώς ελεύθερα στα ανοίγματα των κυτταρικών τοιχωμάτων, επειδή οι καρβοξυλικές ομάδες του αποπλάστη δρουν ως ιοντοανταλλάκτες θετικά φορτισμένων ιόντων, δηλαδή δεσμεύουν και αποδεσμεύουν αυτά τα ιόντα. Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή. Ο συνολικός ελεύθερος χώρος στο εσωτερικό των κυτταρικών τοιχωμάτων χωρίζεται στον ελεύθερο ύδατος χώρο (waterfreespace, WFS) στον οποίο τα ιόντα και τα μη – φορτισμένα μόρια έχουν ελεύθερη πρόσβαση και τον ελεύθερο χώρο Donnan (DFS), στον οποίο πραγματοποιείται ανταλλαγή κατιόντων και απώθηση ανιόντων. Οι ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, οι ιοί ή παθογόνοι μικροοργανισμοί που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο των κενών μεταξύ των ινών του κυτταρικού τοιχώματος δεν μπορούν να το διαπεράσουν και αποκλείονται από την κυκλοφορία εντός του φυτού (Μανέτας, 2005).

Η κυτταροπλασματική μεμβράνη των κυττάρων της ενδοδερμίδας προσκολλάται σταθερά στην Κασπαρική λωρίδα με τη βοήθεια ειδικών πρωτεϊνών, που συνδέουν το τοίχωμα με τη μεμβράνη. Η σύνδεση αυτή είναι κρίσιμη κατά τον σχηματισμό της ενδοδερμίδας αφού κάθε μόριο που κινείται με κατεύθυνση από το φλοιό προς τη στήλη, περνά υποχρεωτικά από την κυτταροπλασματική μεμβράνη. (Μανέτας, 2005).

Γενικά, η συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στο εξωτερικό διάλυμα διαφέρει κατά πολύ από τις πραγματικές ανάγκες των κυττάρων. Λόγω αυτού η εκλεκτικότητα στην απορρόφηση των θρεπτικών στοιχείων είναι απαραίτητη (Μανέτας, 2005).

Οι ιδιότητες της εκλεκτικότητας και της συσσώρευσης να μεν προϋποθέτουν ορισμένες ειδικές θέσεις δέσμευσης αλλά και μια πηγή ενέργειας προκειμένου να δημιουργηθεί η κινούσα δύναμη για την μετακίνηση των ιόντων. Το κρίσιμο σημείο για την πορεία των ιόντων κατά την εκλεκτική είσοδό τους στο κύτταρο με ενεργό μεταφορά είναι η διάβαση της κυτταροπλασματικής μεμβράνης (Μανέτας, 2005)

2.1.2. Γενετικές διαφορές στη σύνθεση των φυτών σε μεταλλικά στοιχεία

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω η απορρόφηση των ιόντων από τα φυτά είναι σύνθετη διαδικασία και είναι λογικό να αναμένονται διαφορές μεταξύ των ειδών των φυτών. Οι πιο εντυπωσιακές αποδείξεις της επίδρασης του γενετικού υλικού των φυτών στη σύνθεσή τους σε μεταλλικά στοιχεία παρέχονται από ορισμένα γένη και είδη τα οποία αναπτύσσονται σε εδάφη πλούσια σε ορισμένα από αυτά, όπου αυτά τα φυτά δημιουργούν στους ιστούς τους συγκεντρώσεις συγκεκριμένων στοιχείων σε τάξεις μεγέθους πολλαπλά υψηλότερες από εκείνες άλλων ειδών που αναπτύσσονται στις ίδιες συνθήκες (Underwood and Suttle 1999). Για παράδειγμα, είδη *Atriplex* spp. και *Kochia* spp. παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση νατρίου και χλωρίου από άλλα λειμώνια φυτά. Τα παραπάνω είδη περιέχουν συνήθως 8-14% χλωριούχο νάτριο (NaCl) σε βάση ξηράς ουσίας (ΞΟ), σε σύγκριση με κοινά λειμώνια φυτά που περιέχουν μόνο το ένα εκατοστό από αυτές τις συγκεντρώσεις. Ομοίως, ορισμένα είδη *Astragalus* που αναπτύσσονται σε εδάφη πλούσια σε σελήνιο (Se) περιέχουν 5000 mg Se kg⁻¹ ΞΟ ή και περισσότερο, σε σύγκριση με κοινά λειμώνια είδη που αναπτύσσονται στα ίδια εδάφη και περιέχουν <20 mg Se kg⁻¹ ΞΟ. Η περίπτωση των φυτών που συσσωρεύουν σελήνιο δημιουργεί το πρόβλημα της τοξικότητας σεληνίου σε ζώα βοσκής. Επίσης, έχει αναφερθεί πως σε ορισμένα φυτικά είδη η συγκέντρωση σε στρόντιο μπορεί να διαμορφωθεί ως 26 g kg⁻¹ ΞΟ, σε σύγκριση με άλλα είδη που αναπτύσσονται σε παρόμοια εδάφη πλούσια σε στρόντιο και περιέχουν 0,1-0,2 g kg⁻¹ ΞΟ (Bowen και Dymond, 1955), αν και τέτοιες υψηλές περιεκτικότητες δεν έχουν γνωστή διατροφική σημασία στα ζώα.

2.1.3. Διαφορές στα ανόργανα στοιχεία μεταξύ ψυχανθών και αγρωστωδών

Οι διαφορές μεταξύ των δύο κυριότερων οικογενειών λειμώνιων φυτών (ψυχανθών και αγρωστωδών) ως προς την περιεκτικότητά τους σε ανόργανα άλατα είναι λιγότερο

έντονες από τα προηγούμενα παραδείγματα, αλλά είναι διατροφικά σημαντικές. Τα ψυχανθή, είναι γενικά πιο πλούσια σε ιχνοστοιχεία από τα αγρωστώδη όταν αναπτύσσονται κάτω από παρόμοιες συνθήκες, και η διαφορά αυτή ισχύει τόσο για τα λειμώνια είδη που αναπτύσσονται σε εύκρατο κλίμα όσο και για εκείνα σε τροπικό. Για παράδειγμα, ο Minson (1990) ανέφερε τις μέσες συγκεντρώσεις του ασβεστίου: 14,2 και 10,1 g Ca kg⁻¹ DM, σε εύκρατα και τροπικά ψυχανθή, έναντι των 3,7 και 3,8 g Ca kg⁻¹ DM στα αντίστοιχες αγρωστώδη. Η χλωρομάζα της συγκαλλιέργειας των *Lolium perenne* και *Trifolium repens* είχε σταθερά υψηλότερες συγκεντρώσεις ασβεστίου, μαγνησίου και καλίου από την απλή καλλιέργεια του *L. perenne*, σε μελέτες διάρκειας 4 ετών, σε 16 διαφορετικές τοποθεσίες, αλλά οι συγκεντρώσεις σε νάτριο, θείο και φώσφορο ήταν παραπλήσιες, χωρίς εφαρμογή αζωτούχου λιπάσματος (Hopkins et al., 1994).

Τα ιχνοστοιχεία, κυρίως σίδηρος, χαλκός, ψευδάργυρος, κοβάλτιο και νικέλιο, είναι γενικά υψηλότερα στα ψυχανθή από ότι στα αγρωστώδη που καλλιεργούνται σε εύκρατα κλίματα, με τον χαλκό και τον ψευδάργυρο υψηλότερο σε συγκαλλιέργεια από ότι σε απλή καλλιέργεια χορτοδοτικών αγρωστωδών (BurrIDGE et al., 1983, Hopkins et al, 1994). Ωστόσο, αυτές οι διαφορές μπορούν να περιοριστούν όταν το έδαφος έχει χαμηλό περιεχόμενο σε διαθέσιμα μεταλλικά στοιχεία και μπορεί να αντιστραφούν (π.χ. χαλκός) σε τροπικά κλίματα (Minson, 1990). Τα λειμώνια αγρωστώδη και τα δημητριακά συνήθως περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις μαγγανίου και πυριτίου από τα ψυχανθή που καλλιεργούνται σε παρόμοιες συνθήκες (Underwood, 1977).

Η περίπτωση του νατρίου είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Πολλά τροπικά ψυχανθή έχουν εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο, με το 50% των περιπτώσεων να περιέχουν λιγότερο από 4 g Na kg⁻¹ ΞΟ (Minson, 1990). Σημαντική παραλλακτικότητα έχει παρατηρηθεί στο περιεχόμενο σε νάτριο των κοινών ειδών βοσκοτόπων σε εύκρατα κλίματα στη Νέα Ζηλανδία (Sherrell, 1978). Επιπλέον, βρέθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι ειδών: νατριοφιλικά, με υψηλές συγκεντρώσεις νατρίου σε βλαστούς, σε φύλλα και χαμηλά στις ρίζες, και νατριοφοβικά, με την αντίστροφη κατανομή (Smith et al, 1978). Εκεί όπου τα νατριοφοβικά είδη, όπως το λειμώνιο τριφύλλι και ο φλέως, αποτελούν σημαντικό μέρος του σιτηρεσίου των ζώων και η θάλασσα απέχει σημαντικά, τελικά μπορεί να παρουσιαστεί διατροφικό πρόβλημα πενίας Na στα ζώα, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του υπέργειου τμήματος των φυτών στο στοιχείο αυτό. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι τα αυτοφυή είδη περιέχουν γενικά υψηλότερες συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων από ότι τα καλλιεργούμενα φυτά (π.χ. Derrick, 1994).

2.1.4. Παραλλακτικότητα μεταξύ των χορτονομών αγρωστωδών και άλλων ειδών

Σε μια μελέτη 58 ειδών λειμώνιων αγρωστωδών της Ανατολικής Αφρικής, που καλλιεργήθηκαν μαζί στον ίδιο τύπο εδάφους και δειγματίστηκαν στο ίδιο στάδιο ανάπτυξης, βρέθηκε το ακόλουθο εύρος συγκεντρώσεων ανόργανων στοιχείων: ολική τέφρα, 40-122, ασβέστιο 0,9 έως 5,5, και φώσφορος 0,5 έως 3,7 g kg⁻¹ ΞΟ (Dougall and Bogdan, 1958). Σε μια άλλη έρευνα στη Βόρεια Αμερική που περιλάμβανε 17 είδη λειμώνιων αγρωστωδών, που καλλιεργήθηκαν μαζί σε αμμοπηλώδη εδάφη και δειγματίστηκαν σε παρόμοια στάδια ανάπτυξης, οι συγκεντρώσεις (mg kg⁻¹ ΞΟ) κυμάνθηκαν από 0,05 έως 0,14 για το κοβάλτιο, 4,5 έως 21,1 για το χαλκό και από 96 έως 815 για το μαγγάνιο (Beeson et al., 1947). Ενώ μερικές από τις τιμές που προσδιορίστηκαν μπορεί να οφείλονται σε ρύπανση του εδάφους, κάποιες άλλες με τη σειρά τους μπορεί να καθορίζονται από γενετικά χαρακτηριστικά του είδους, όπως η το είδος ανάπτυξης (όρθια ή πρηνής).

Οι Jumba και συνεργάτες (1996) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βοτανική σύνθεση είναι πολύ πιο σημαντική από την προέλευση και τη σύνθεση του εδάφους για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε ανόργανα άλατα των τροπικών αγρωστωδών στη δυτική Κένυα. Οι ενδοειδικές διαφορές (μεταξύ σειρών ή ποικιλιών) στη σύνθεση σε μεταλλικά στοιχεία των φυτών περιγράφονται από έρευνα στη Νέα Ζηλανδία με λόλιο (*Lolium sp.*). Το υβρίδιο σύντομης εναλλαγής καλλιεργειών (HI) του *Lolium*, που καλλιεργήθηκε και επιλέχθηκε ειδικά για την υψηλή του απόδοση σε ξηρά ουσία, βρέθηκε να περιέχει μόνο περίπου το ένα δέκατο της συγκέντρωσης ιωδίου σε σύγκριση με το πολυετές λόλιο (*L. perenne*) τόσο με χαμηλά όσο και με υψηλά επίπεδα ιωδίου στο έδαφος. Η βοτανική σύνθεση των βοσκοτόπων από την άλλη πλευρά ήταν περισσότερο σημαντικός παράγοντας καθορισμού της προσλαμβανόμενης ποσότητας ιωδίου από τα βόσκοντα ζώα από ότι ο τύπος του εδάφους. Σε μια μελέτη των χορτονομών που καλλιεργήθηκαν σε ένα ιλυοπηλώδες έδαφος στη Φλόριδα των ΗΠΑ, οι συγκεντρώσεις σεληνίου ήταν διπλάσιες στο Bermuda grass σε σχέση με το Bahia grass και τα επίπεδα μαγνησίου ήταν 60% υψηλότερα σε ενσίρωμα σόργου σε σχέση με το ενσίρωμα αραβοσίτου (Kappel et al., 1983).

2.1.5. Διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα μεταξύ καρπών και σπερμάτων

Οι γενετικές διαφορές στην σύνθεση σε ανόργανα στοιχεία στα βλαστικά μέρη των φυτών δεν συσχετίζονται οπωσδήποτε με αντίστοιχες διαφορές στα σπέρματά τους. Τα σπέρματα των ψυχανθών και οι ελαιούχοι σπόροι που χρησιμοποιούνται ως συμπληρώματα πρωτεϊνών στη διατροφή είναι, ωστόσο, πάντοτε πιο πλούσια σε ανόργανα άλατα από ότι τα σπέρματα των αγρωστωδών και των δημητριακών, οι οποίοι έχουν εγγενώς χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και νάτριο (Underwood and Suttle 1999). Επιπλέον, έχουν προσδιοριστεί πενταπλάσιες διαφορές όσον αφορά το περιεχόμενο του μαγγανίου στα δημητριακά (Underwood et al., 1947, Gartner and Twist, 1968), οι τυπικές τιμές για το σιτάρι και τη βρώμη είναι: 35-40, για το κριθάρι και το σόργο 14-16 και για τον αραβόσιτο 5-8 mg kg⁻¹ ΞΟ, όπου ο αραβόσιτος έχει επίσης χαμηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο.

Οι διαφορές των ειδών των σπερμάτων λούπινου στην περιεκτικότητα σε μαγγάνιο (Mn) είναι ακόμη μεγαλύτερες: οι σπόροι του λευκού λούπινου (*Lupinus albus*) έχουν αναφερθεί ότι περιέχουν δυνητικά τοξικά επίπεδα Mn (817 - 3397 mg Mn kg⁻¹ ΟΟ), δηλαδή 10-15 φορές περισσότερο από άλλα είδη λούπινων που καλλιεργούνται σε ίδιες συνθήκες στη Δυτική Αυστραλία (Gladstone and Drover, 1962). Τα σπέρματα του *Lupinus albus* είναι επίσης πολύ πλουσιότερα σε κοβάλτιο από εκείνα του *Lupinus angustifolius* (240 έναντι 74 μg kg⁻¹ ΞΟ), ενώ οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (Zn) και σεληνίου είναι παρόμοιες και στα δύο είδη λούπινου (29-30 mg Zn kg⁻¹ ΞΟ και 57-89 μg Se kg⁻¹ ΞΟ αντίστοιχα), αλλά πολύ μεγαλύτερες από του σιταριού που συγκομίζεται από τις ίδιες θέσεις (22 mg Zn kg⁻¹ και 23 μg Se kg⁻¹ ΟΟ) (White et al., 1981). Έχει επίσης παρατηρηθεί ευρεία παραλλακτικότητα των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων σε σπόρους λειμώνων αγρωστωδών και ψυχανθών στη Νέα Ζηλανδία (Smith, 1978), αν και μερικές από αυτές τις διαφορές οφείλονται σε εδαφικές διαφορές.

2.1.5.1. Διαθεσιμότητα των ιόντων

Η συγκέντρωση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων στα φυτά επηρεάζεται από τη διαθεσιμότητά τους στο έδαφος. Με αυτόν τον τρόπο, αυτή και μόνο η τιμή της

συγκέντρωσης ενός θρεπτικού στοιχείου στο έδαφος δεν επαρκεί για να καταλήξει κανείς σε συμπέρασμα ως προς το βαθμό στον οποίο το στοιχείο αυτό είναι διαθέσιμο για το φυτό. Γενικά, η διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων επηρεάζεται από πολλούς φυσικούς και χημικούς παράγοντες του περιβάλλοντος, όπως η γεωλογική βάση, η οργανική ουσία αν και σημαντικότερος όλων παρουσιάζεται το pH του εδάφους. Ταυτόχρονα οι καλλιεργητικές επεμβάσεις όπως η λίπανση αλλά και η άρδευση μεταβάλλουν την αναλογία και την διαθεσιμότητα των ανόργανων στοιχείων.

2.1.5.2. Επίδραση του εδάφους και των λιπασμάτων στα ανόργανα στοιχεία των φυτών

Οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στα φυτά αντανακλούν εν γένει την επάρκεια με την οποία το έδαφος μπορεί να παρέχει απορροφήσιμα ανόργανα στοιχεία στις ρίζες τους. Ωστόσο, τα φυτά αντιδρούν στον ανεπαρκή εφοδιασμό των διαθέσιμων μετάλλων του εδάφους περιορίζοντας την ανάπτυξη τους, μειώνοντας τη συγκέντρωση των στοιχείων στους ιστούς τους ή, συνηθέστερα, εφαρμόζοντας και τις δύο τακτικές ταυτόχρονα. Ο βαθμός στον οποίο εμφανίζεται μια συγκεκριμένη ανταπόκριση ποικίλει ανάλογα με τα μέταλλα, τα διαφορετικά είδη φυτών ή ποικιλιών, το έδαφος και τις κλιματολογικές συνθήκες. Παρ' όλα αυτά, ο κύριος λόγος για την έλλειψη διαθεσιμότητας στοιχείων όπως ο φώσφορος, το νάτριο, το κοβάλτιο και το σελήνιο στα βόσκοντα ζώα, είναι ότι τα εδάφη των περιοχών που βόσκουν έχουν λίγα διαθέσιμα αποθέματα από αυτά (Underwood and Suttle 1999). Υπάρχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ των αναγκών των φυτών σε μέταλλα για την ανάπτυξή τους και εκείνων των αναγκών των ζώων που εξαρτώνται από αυτά τα φυτά. Για παράδειγμα, οι απαιτήσεις ανάπτυξης των φυτών για ιώδιο, σελήνιο και κοβάλτιο είναι αμελητέες και οι απαιτούμενες επεμβάσεις είναι ως εκ τούτου εκείνες που αυξάνουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών σε βαθμό ικανοποιητικό για τα ζώα. Είναι μερικές φορές αναγκαίο να γίνονται επιπλέον εφαρμογές ενώσεων μαγνησίου για να αυξηθεί η συγκέντρωση μαγνησίου στο βοσκότοπο, ώστε να καλυφθούν οι έντονες ανάγκες των αγελάδων για αυτό το στοιχείο κατά τη διάρκεια της πρώιμης γαλουχίας, αν και συνήθως δεν έχουν επίδραση στην απόδοση των βοσκοτόπων (Underwood and Suttle 1999).

Η περίπτωση του καλίου και του μαγγανίου είναι αρκετά διαφορετική. Αυτά τα δύο ανόργανα συστατικά είναι απαραίτητα για τα φυτά και τα ζώα, αλλά, ακόμη και σε ανεπαρκή εδάφη που γίνονται εφαρμογές λιπασμάτων που περιέχουν αυτά τα στοιχεία, τα ποσά που μεταφέρονται από μη λιπαινόμενη χορτονομή είναι γενικά επαρκή για τις ανάγκες των βοσκόντων ζώων (Underwood and Suttle 1999).

2.1.5.3. Χαρακτηριστικά του εδάφους

Η πρόσληψη των ανόργανων στοιχείων από τα φυτά και ως εκ τούτου η σύσταση τους σε αυτά επηρεάζονται σημαντικά από το pH του εδάφους, ιδιαίτερα μάλιστα στα ψυχανθή. Η πρόσληψη του μολυβδαίνιου (Mo) από τα φυτά αυξάνεται καθώς αυξάνεται το pH του εδάφους, και τα εδάφη στα οποία εμφανίζεται πενία του χαλκού σε ζώα, εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων του μολυβδαίνιου στη χορτονομή, ως επί το πλείστον προέρχονται από άργιλο, σχιστόλιθους και ασβεστόλιθους και είναι αλκαλικά ή ασβεστολιθικά. Αντίθετα, η ανεπάρκεια μολυβδαίνιου στα ψυχανθή, προκύπτει συνήθως σε εδάφη με όξινη αντίδραση. Η εφαρμογή ασβεστούχων υλικών και θειούχων μπορούν, αντίστοιχα, να αυξήσουν ή να μειώσουν το pH του εδάφους και έτσι να μεταβληθεί η διαθεσιμότητα συγκεκριμένων ανόργανων συστατικών στα φυτά (Underwood and Suttle 1999).

Η ασβέστωση είναι ένα σημαντικό μέρος των ενεργειών για τη βελτίωση της ποιότητας των βοσκοτόπων, αλλά η σχετική αύξηση των συγκεντρώσεων του μολυβδαίνιου μπορεί να προκαλέσει ανεπάρκεια χαλκού σε βόσκοντα πρόβατα (Suttle and Jones, 1986).

Η απορρόφηση του νικελίου, του κοβαλτίου και του μαγγανίου από τα φυτά ευνοείται από όξινες συνθήκες (Mitchell, 1957). Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις σε κοβάλτιο, μολυβδαίνιο και μαγγάνιο στα φυτά των βοσκοτόπων, αυξάνονται σημαντικά από κατακλυζόμενα εδάφη (Adams and Honeysett, 1964, Burrige et al., 1983). Έτσι, οι εδαφολογικές συνθήκες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αξία των χορτοδοτικών φυτών ως πηγές μεταλλικών στοιχείων για τα βόσκοντα ζώα. Επιπλέον, επηρεάζουν την επιτυχία των προσπαθειών του κτηνοτρόφου να βελτιώσει την κάλυψη των αναγκών σε ανόργανα στοιχεία σε συνδυασμό με την εφαρμογή των λιπασμάτων.

2.1.5.4. Λιπάσματα φωσφόρου

Τα περισσότερα εδάφη στις τροπικές περιοχές παρέχουν ανεπαρκείς ποσότητες φωσφόρου για καλλιέργειες ή ανάπτυξη βοσκοτόπων, και οι αποδόσεις μπορεί να αυξηθούν με την εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων: 20-50 kg ha⁻¹ (Jones, 1990). Οι συγκεντρώσεις φωσφόρου στη βλάστηση αυξάνονται από 0,2 - 1,2 σε 0,7 - 2,1 g kg⁻¹ ΞΟ, ανάλογα με την τοποθεσία, αλλά αυτό δεν οδηγεί απαραίτητα σε βλάστηση αρκετά πλούσια σε φώσφορο για να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις των προβάτων και βοοειδών σε όλες τις παραγωγικές φάσεις (Underwood and Suttle 1999).

Μία αυστραλιανή έρευνα απέδειξε ότι η υπερεφαρμογή φωσφόρου σε βοσκότοπους, πέραν εκείνου που απαιτείται για την ανάπτυξη των φυτών, μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένη γευστικότητα και πεπτικότητα, δίνοντας σημαντικά μεγαλύτερη αύξηση βάρους σε πρόβατα και βοοειδή, μεγαλύτερες αποδόσεις σε μαλλί, και μεγαλύτερες αποδόσεις στην εκτροφή αρνιών και μοσχαριών, αλλά η ανταπόκριση αυτή δεν είναι σταθερή (Winks, 1990). Μια εξήγηση στο φαινόμενο μπορεί να προκύψει επειδή η βοτανική σύνθεση των βοσκότοπων με τροπικά ψυχανθή σε μπορεί να αλλάξει με την εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων (Coates et al., 1990).

Η περίπτωση των καρπών και των σπερμάτων είναι παρόμοια με εκείνη που μόλις περιγράφηκε για ολόκληρα τα φυτά. Οι συγκεντρώσεις φωσφόρου σε καρπούς σιταριού, κριθαριού και βρώμης από τα εδάφη χαμηλής περιεκτικότητας σε διαθέσιμο φωσφόρο (P) είναι γενικά μόνο το 50-60% εκείνων που προέρχονται από πιο εύφορα εδάφη, αλλά μπορεί να αυξηθεί από 2-3 σε 4-5 g P kg⁻¹ ΞΟ με εφαρμογές υπερφωσφορικών, οι οποίες, ταυτόχρονα, αυξάνουν τις αποδόσεις των σιτηρών (Underwood and Suttle 1999).

2.1.5.5. Ιχνοστοιχεία και λιπάσματα θείου

Σε ορισμένες περιοχές, μικρές εφαρμογές του μολυβδαινίου σε ελλειμματικά εδάφη αυξάνουν σημαντικά τις αποδόσεις των ψυχανθών και τα ποσοστά πρωτεΐνης. Η αύξηση σε πρωτεΐνη είναι συνήθως επωφελής για τα βόσκοντα ζώα αλλά οι αυξήσεις σε μολυβδαίνιο δεν έχουν καμία αξία, εκτός και αν η πρόσληψη χαλκού είναι υψηλή. Στην τελευταία περίπτωση, η κατακράτηση του χαλκού μειώνεται και οι πιθανότητες χρόνιας τοξικότητας χαλκού μειώνονται, αλλά όταν οι συγκεντρώσεις χαλκού είναι χαμηλές, μπορεί να προκύψει πενία

χαλκού σε πρόβατα και βοοειδή (Underwood and Suttle 1999). Το περιεχόμενο των καρπών και των βοσκοτόπων σε ψευδάργυρο και σελήνιο αντανακλούν την κατάσταση του εδάφους σε αυτά τα μέταλλα καθώς και τη χρήση λιπασμάτων. Το σιτάρι από καλλιέργεια σε εδάφη ανεπαρκή σε ψευδάργυρο στη Δυτική Αυστραλία είχε κατά μέσο όρο μόνο $16 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ ΞΟ}$, σε σύγκριση με $35 \text{ mg Zn kg}^{-1} \text{ ΞΟ}$ του σιταριού από το ίδιο έδαφος που λιπάνθηκε με οξείδιο του ψευδαργύρου σε ποσότητα $0,6 \text{ kg ZnO ha}^{-1}$ (Underwood, 1977).

Η επίδραση της συγκέντρωσης του σεληνίου του εδάφους στο σελήνιο του σιταριού είναι εντυπωσιακή: μέσες τιμές $0,80$ και $0,05 \text{ mg Se kg}^{-1} \text{ DM}$ έχουν παρατηρηθεί αντίστοιχα σε εδάφη στις ΗΠΑ με υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα σε σελήνιο (Scott and Thompson, 1971) και ακόμη χαμηλότερες τιμές (έως $0,005$) εμφανίζονται σε μέρη της Νέας Ζηλανδίας, της Φινλανδίας και της Σουηδίας, όπου τα εδάφη είναι εξαιρετικά ελλειμματικά σε αυτό. Μια μόνο εφαρμογή λιπάσματος σεληνίου σε βοσκοτόπο αύξησε τις συγκεντρώσεις σεληνίου στη χορτονομή από περίπου $0,02$ έως $0,06 \text{ mg Se kg}^{-1} \text{ ΞΟ}$ για πάνω από 2 χρόνια ή περισσότερο και βελτίωσε την παραγωγή προβάτων στη Δυτική Αυστραλία.

Η συγκέντρωση σεληνίου σε κορυφές ζαχαροκάλαμου ήταν 6-14 φορές υψηλότερη σε περιοχές της Ινδίας πλούσιες σε σελήνιο από ότι σε περιοχές όχι τόσο πλούσιες, αλλά μειώθηκε από $15,2$ σε $5,1 \text{ mg Se kg}^{-1} \text{ ΞΟ}$ με την εφαρμογή ποσότητας γύψου 1 τόνου ha^{-1} ως λίπασμα (Dhillon and Dhillon, 1991).

Πολύ μικρότερες εφαρμογές του γύψου χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν τα επίπεδα θείου στα βοσκοτόπια. Η φύση του εδάφους και οι εφαρμογές θρεπτικών στοιχείων (λίπανση) είναι επομένως καθοριστικοί παράγοντες της περιεκτικότητας των σπερμάτων και των χορτονομών ως πηγές ανόργανων μεταλλικών στοιχείων για τα ζώα.

2.1.5.6. Αζωτούχα και καλιούχα λιπάσματα

Υπάρχει μια ευρέως διαδεδομένη άποψη ότι η «βελτίωση» των μόνιμων βοσκοτόπων με την επανασπορά και την εφαρμογή αζωτούχων λιπασμάτων αυξάνει τους κινδύνους πενιών ανόργανων στοιχείων σε βόσκοντα ζώα. Μια πρόσφατη πλήρης μελέτη, που περιλάμβανε 16 τοποθεσίες σε Αγγλία και Ουαλία, για διάστημα πάνω από 4 χρόνια, δεν φαίνεται να υποστηρίζει αυτή τη γενίκευση: οι συγκεντρώσεις τριών στοιχείων (μαγνήσιο (Mg), νάτριο (Na) και Zn) αυξήθηκαν, τεσσάρων (ασβέστιο (Ca), Mn, μολυβδαίνιο (Mo) και θείο (S)) μειώθηκαν και άλλων τριών (κάλιο (K), κοβάλτιο (Co) και χαλκός (Cu)) δεν άλλαξαν. Οι

συγγραφείς (Hopkins et al., 1994) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μόνο στην περίπτωση που η διαθεσιμότητα μειώθηκε (για Cu και Mg) αυξήθηκε ο κίνδυνος πενίας. Ωστόσο, δεδομένου ότι τα λιπάσματα χρησιμοποιούνται για την αύξηση των αποδόσεων των καλλιεργειών και των χορτονομών, καθώς και ότι η χρήση τους αυξάνει το ρυθμό με τον οποίο τα ανόργανα στοιχεία «εξάγονται» στα προϊόντα που προέρχονται από την περιοχή της εφαρμογής είναι αναμενόμενο ότι αυξάνεται ο κίνδυνος της πενίας ανόργανων στοιχείων.

Η εφαρμογή υψηλών ποσοτήτων αζωτούχων λιπασμάτων μπορεί να καταστείλει την ανάπτυξη των ψυχανθών, μειώνοντας έτσι τη συνολική περιεκτικότητα της χορτομάζας σε ασβέστιο, λόγω της μείωσης της συμβολής των ψυχανθών σε ασβέστιο στο σύνολο της βιομάζας. Η εφαρμογή υψηλών ποσοτήτων λιπασμάτων καλίου μπορεί να αυξήσουν τις αποδόσεις της βλάστησης σε κάλιο, ενώ την ίδια στιγμή να μειώσουν τις αποδόσεις σε μαγνήσιο και νάτριο (Underwood and Suttle 1999).

2.1.5.7. Το pH του εδάφους

Το pH του εδάφους καθορίζεται από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο εδαφικό διάλυμα, η οποία επηρεάζεται από τη σχετική ποσότητα των βασικών κατιόντων. Εδάφη πλούσια σε αυτά τα ιόντα έχουν υψηλότερο pH από εδάφη με χαμηλές συγκεντρώσεις των βασικών κατιόντων. Το νερό, κατά την καθοδική του κίνηση προς βαθύτερα στρώματα του εδάφους παρασύρει τα βασικά κατιόντα, την θέση των οποίων παίρνουν ιόντα H⁺.

Σε δύο περιοχές που δέχονται διαφορετικό ύψος βροχόπτωσης αλλά έχουν ίδιες όλες τις υπόλοιπες συνθήκες, η περιοχή με την υψηλότερη βροχόπτωση αναμένεται να έχει χαμηλότερο εδαφικό pH διότι, καθώς το νερό της βροχής αποστραγγίζει το έδαφος παρασύρει τα βασικά κατιόντα τα οποία αντικαθίστανται από τα H⁺. Τα αμμώδη εδάφη είναι γενικώς λιγότερο εύφορα από τα αργιλώδη αν και τα δεύτερα υπόκεινται εύκολα σε έκπλυση και απώλεια των νιτρικών και άλλων ιόντων. Σε μετρίως αλκαλικά εδάφη αναμένεται να βρίσκονται σε έλλειψη μακροστοιχεία όπως ο φώσφορος και μικροστοιχεία όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το βόριο, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος (Underwood and Suttle 1999).

Από οικολογικής πλευράς η κατανομή πολλών φυτών στο περιβάλλον επηρεάζεται σημαντικά από το εδαφικό pH. Τα περισσότερα είδη παρουσιάζουν το άριστο της ανάπτυξής τους σε pH= 6,5, τιμή στην οποία τα περισσότερα στοιχεία απορροφώνται εύκολα. Εάν η τιμή του pH αυξηθεί άνω του 7,5, όπως συμβαίνει στα ασβεστολιθικά εδάφη, τότε θρεπτικά

στοιχεία όπως P, Fe, Mn, B και Zn καθίστανται σχετικά μη – διαθέσιμα στα φυτά και συνεπώς η έλλειψή τους είναι δυνατόν να προκαλέσει τις αντίστοιχες τροφοπενίες. Αντίθετα, σε τιμές $pH < 6,0$ τα ίδια στοιχεία μπορεί να αποκτήσουν τοξικές συγκεντρώσεις, ενώ τα ιόντα Ca, Mg και P μπορεί να μην είναι διαθέσιμα στα φυτά. Τέτοιες όξινες συνθήκες, είναι χαρακτηριστικές σε τυρφώδη εδάφη ή εδάφη τα οποία αποστραγγίζονται έντονα, όπως αυτά που επικαλύπτουν γρανιτικά πετρώματα (Underwood and Suttle 1999).

Η συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στο φυτό επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθεσιμότητά τους στο έδαφος. Όμως, τα φυτά έχουν την δυνατότητα να ρυθμίζουν σε ένα βαθμό και την συγκέντρωση αυτών των θρεπτικών στοιχείων στα κύτταρά τους. Σε κυτταρικό επίπεδο αλλά και σε επίπεδο ιστών, η ρύθμιση πραγματοποιείται στα σημεία της κυτταροπλασματικής μεμβράνης όπου η είσοδος των ιόντων γίνεται με ενεργό μεταφορά. Στη διαδικασία αυτής της ενδοκυτταρικής ρύθμισης εμπλέκονται οι πρωτεΐνες – φορείς των κυτταροπλασματικών μεμβρανών. Επίσης, η ρύθμιση μπορεί να αφορά και διαδικασίες που συμβαίνουν στη ρίζα. Τα φυτά υιοθετούν κατά περίπτωση διάφορες στρατηγικές για τη βέλτιστη διαχείριση των αποθεμάτων των θρεπτικών στοιχείων του εδάφους. Η επιλογή της στρατηγικής που θα ακολουθήσει ένα φυτό εξαρτάται από τις τοπικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιούνται:

- Μηχανισμοί που αλλάζουν τη διαθεσιμότητα των ιόντων στο έδαφος
- Αλλαγές στην αρχιτεκτονική δομή της ρίζας
- Συμβιωτικές σχέσεις με μικροοργανισμούς αλλά και με άλλα φυτά

Τα φυτά διαθέτουν διάφορους μηχανισμούς ανάδρασης (feedback) με τους οποίους ρυθμίζουν την ταχύτητα πρόσληψης πολλών ανόργανων θρεπτικών στοιχείων.

Η ταχύτητα απορρόφησης ενός στοιχείου καθορίζεται από την ταχύτητα εισόδου και εξόδου σε ένα κύτταρο, έναν ιστό, ή ολόκληρη τη ρίζα. Όταν στα φυτά παρουσιαστεί έλλειψη ορισμένων θρεπτικών στοιχείων, η ταχύτητα απορρόφησης τους αυξάνεται με δύο τρόπους. Είτε με αύξηση της εισροής τους στο κύτταρο είτε με ελάττωση της εξόδου τους από αυτό. Ο πρώτος τρόπος είναι πιθανότατα και ο σημαντικότερος. Πειράματα έχουν δείξει ότι η έλλειψη των στοιχείων P, K ή S για διάστημα λίγων ημερών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των αντίστοιχων πρωτεϊνών – φορέων της μεμβράνης. Αν και υπάρχουν επίσης ενδείξεις αύξησης της χημικής συγγένειας των φορέων αυτών για τα ιόντα που μεταφέρουν, ο μηχανισμός αυτός πρέπει να συμμετέχει σε πολύ μικρότερο βαθμό στο όλο φαινόμενο. Έχει τεκμηριωθεί ότι η αντίδραση των φυτών στην έλλειψη αυτών των θρεπτικών συνδέεται με *de novo* σύνθεση των αντίστοιχων πρωτεϊνών – φορέων.

Γενικά, οι αντιδραστικοί μηχανισμοί που ενεργοποιούνται από τη γενική κατάσταση του φυτού από πλευράς θρεπτικών, επηρεάζουν την δραστηριότητα των πρωτεϊνών – φορέων στις κυτταροπλασματικές μεμβράνες, καθώς και την παραγωγή ριζικών εκκριμάτων. Οι μηχανισμοί αυτοί δρουν είτε στο κυτταρόπλασμα, είτε στο χυμοτόπιο, ή ακόμα και στο υπέργειο τμήμα του φυτού (Μανέτας, 2005).

2.1.5.8. Τοξικά εδάφη - μυκόρριζα

Πολλές από τις ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν ως αποτέλεσμα την μετατροπή των εδαφών σε τοξικά για τα περισσότερα φυτά. Οι καλλιεργήσιμες εκτάσεις που αρδεύονται υποφέρουν από υψηλή αλατότητα, η οποία είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας υψηλών συγκεντρώσεων αλάτων στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους. Επίσης, η βιομηχανική δραστηριότητα αποβαίνει συχνά ιδιαίτερος καταστροφική για μεγάλες εκτάσεις εδάφους (π.χ. όξινη βροχή). Όμως η ίδια η φύση έχει δημιουργήσει είδη φυτών ικανά να αναπτύσσονται σε ανάλογα δυσμενή περιβάλλοντα.

Εδάφη με τοξικές συγκεντρώσεις μετάλλων όπως ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός απαντώνται συχνά σε περιοχές με κοιτάσματα μεταλλευμάτων, ή σε περιοχές όπου τα μεταλλεύματα έχουν εξορυχθεί και έχουν υποστεί διάφορες επεξεργασίες (π.χ. τήξη). Παρά το γεγονός ότι ορισμένα από αυτά τα μέταλλα συγκαταλέγονται στα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, σε μεγάλες συγκεντρώσεις αποβαίνουν τοξικά για την ανάπτυξη των φυτών. Είναι γνωστό ότι πολλά είδη φυτών έχουν αναπτύξει ανθεκτικότητα σε ορισμένα μέταλλα αφού προηγουμένως είχαν εκτεθεί για ορισμένο χρονικό διάστημα σε αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων. Η τοξική δράση των μετάλλων, σε αντίθεση με τα λογικά αναμενόμενα, έχει βρεθεί να αμβλύνεται από την ύπαρξη μυκορριζών.

Το αποτέλεσμα της παρουσίας μυκορριζών χαρακτηρίζεται απρόσμενο διότι, οι μύκητες των μυκορριζών είναι πολύ αποτελεσματικοί συλλέκτες θρεπτικών στοιχείων ακόμη και όταν αυτά βρίσκονται σε έλλειψη. Έτσι λογικά θα συμπεραίνε κανείς, ότι η παρουσία τους σε εδάφη με υψηλές συγκεντρώσεις ενός μετάλλου, θα ενέτεινε την τοξικότητα του μετάλλου αυτού (Μανέτας, 2005).

2.1.5.9. Η επίδραση του κλίματος, της εποχής και του σταδίου ανάπτυξης

Τα φυτά ωριμάζουν εν μέρει λόγω εσωτερικών παραγόντων που συνδέονται με το γενετικό τους υλικό και εν μέρει λόγω εξωτερικών παραγόντων, όπως είναι το κλίμα και η εποχή, τα οποία μπορεί να τροποποιηθούν από την άρδευση και τις πρακτικές της διαχείρισης της καλλιέργειας. Η τάση αύξησης των συγκεντρώσεων χαλκού και μείωσης των συγκεντρώσεων του σεληνίου σε σχέση με την αύξηση του γεωγραφικού πλάτους (Qumba et al., 1996) είναι πιθανώς μια αντανάκλαση της επίδρασης των βροχοπτώσεων. Οι White et al. (1981) βρήκαν μια αρνητική συσχέτιση μεταξύ της βροχόπτωσης και της συγκέντρωσης σεληνίου στον καρπό σιταριού. Οι συγκεντρώσεις φωσφόρου και καλίου των καρποδοτικών και των χορτοδοτικών φυτών μειώνονται σημαντικά με την πρόοδο της ωρίμανσης αλλά οι εποχιακές διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα φωσφόρου είναι συνήθως λιγότερο έντονες στα ψυχανθή από ότι στα αγρωστώδη (Coates et al., 1990). Οι συγκεντρώσεις μαγνησίου, ψευδαργύρου, χαλκού, μαγγανίου, κοβαλτίου, νικελίου, μολυβδαινίου και σιδήρου μειώνονται επίσης, αλλά σπάνια στον ίδιο βαθμό όπως στο φώσφορο και το κάλιο, ενώ η συγκέντρωση του πυριτίου συνήθως αυξάνεται καθώς το φυτό ωριμάζει. Η μείωση της συγκέντρωσης των μεταλλικών στοιχείων, με την εξέλιξη του σταδίου ωρίμανσης είναι συνήθως αντανάκλαση της αλλαγής στο φυτό των σχέσεων των στελεχών ως προς τα φύλλα, και των "ηλικιωμένων" προς τα νεαρά φύλλα δεδομένου ότι παρατηρούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις ανόργανων στοιχείων στα στελέχη και τα παλιά φύλλα ως προς τα νεαρά (Minson, 1990), αν και υπάρχουν εξαιρέσεις. Επιπλέον, οι εποχιακές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση μεταλλικών στοιχείων (Ca, P, Mg, K, Mn, Cu και Se) παρέμειναν ως είχαν, όταν ένας βοσκότοπος με Bahia grass κρατήθηκε σε ανώριμη κατάσταση με εκ περιτροπής βόσκηση και θερισμό (Kappel et al., 1983). Στη Φλόριντα, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αντίθετων αποτελεσμάτων σε κτηνοτροφικά φυτά μεταξύ υγρής και ξηρής εποχής, όπου την υγρή εποχή τα κτηνοτροφικά φυτά είχαν υψηλότερη συγκέντρωση κατά 110, 60 και 75% σε κάλιο, φώσφορο και μαγνήσιο, αντίστοιχα (Kiatoko et al., 1982). Οι συγκεντρώσεις σεληνίου στο ζαχαροκάλαμο είναι πολύ υψηλότερες στις κορυφές του φυτού σε σχέση με το καλάμι (5,7 - 9,5 έναντι 1,8-2,1 mg Se kg⁻¹ ΞΟ) λόγω του πλούσιου σε σελήνιο εδάφους, αλλά οι τιμές μειώνονται ανάλογα με την πρόοδο του σταδίου ανάπτυξης (Dhillon and Dhillon, 1991).

Η αποβολή του σπόρου είναι συνήθως υπεύθυνη για απώλειες πολλών μετάλλων, έτσι ώστε το υλικό που απομένει, όπως το άχυρο, γίνεται μια φτωχή πηγή (Suttle, 1991). Επιπλέον, το άχυρο που παραμένει στο αγρό υπόκειται σε απόπλυση του φωσφόρου και καλίου. Σε μια μελέτη δύο Αυστραλιανών καλλιεργειών κριθαριού, η μέση συγκέντρωση του φωσφόρου στο άχυρο μειώθηκε από 0,7 έως 0,4 g kg⁻¹ ΞΟ και του καλίου από 9 στο εξαιρετικά χαμηλό επίπεδο των 0,9 g kg⁻¹ ΞΟ, ενώ παρέμενε στον αγρό από τη συγκομιδή τον Δεκέμβριο έως τον επόμενο Μάιο. Καμία συγκρίσιμη ή σημαντική μείωση της συγκέντρωσης σε χαλκό, ψευδάργυρο και μαγγάνιο δεν ήταν εμφανής σε αυτές τις συνθήκες. Αντιθέτως, το ασβέστιο και το πυρίτιο, είναι σε υψηλότερα ποσοστά στο άχυρο δημητριακών από ότι στον καρπό (Underwood and Suttle 1999).

2.2. ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΖΩΟΤΡΟΦΩΝ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.2.1. Συμπυκνωμένες και χονδροειδείς ζωοτροφές

Λόγω των πολλών παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν τη σύνθεση σε μεταλλικά στοιχεία του προϊόντος μιας συγκεκριμένης καλλιέργειας συμπυκνωμένης ή χονδροειδούς ζωοτροφής ή βοσκής, υπάρχουν σημαντικές δυσκολίες για τον υπολογισμό των αντιπροσωπευτικών τιμών τους. Για πολλά χρόνια, ήταν σύνηθες να χρησιμοποιούνται οι τιμές των πινάκων του Εθνικού Συμβούλιο Ερευνών (NRC) για συμβουλευτικούς σκοπούς (McDowell, 1992), αλλά αυτές χρειάζονται αναθεώρηση (Berger, 1995). Ερευνητές στην Αλμπέρτα (Suleiman et al., 1997) χρησιμοποίησαν μια τοπική βάση δεδομένων η οποία έδειξε πολύ μεγαλύτερο κίνδυνο ελλείψεων χαλκού και μικρότερο κίνδυνο ελλείψεων ψευδαργύρου στα βοοειδή της Αλμπέρτα, από αυτόν ο οποίος προέκυπτε από τα πρότυπα του NRC.

Σημείωσαν επίσης μεγάλους συντελεστές διακύμανσης που συνδέονταν με πολλές από τις μέσες τιμές, για παράδειγμα εκείνοι του σανού μηδικής κυμαίνονταν από 23,1 έως 107,4% (για τον φώσφορο και το μαγγάνιο, αντίστοιχα, με n> 220), και πρότειναν συχνότερη δειγματοληψία. Για το κριθάρι, υπάρχει μια γενικότερη μείωση του χαλκού και αύξηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου, σε σύγκριση με το παλαιό πρότυπο NRC.

Για το σανό τριφυλλιού και το ενσίρωμα αραβοσίτου δεν υπάρχουν «παγκόσμιες» τάσεις, αλλά αυτές μπορεί να έχουν στρεβλωθεί από ορισμένες ακραίες τιμές στην περίπτωση του μαγγανίου και του ψευδαργύρου. Όταν οι κατανομές πληθυσμού είναι «ασύμμετρες», οι ενδιάμεσες τιμές είναι πιο αντιπροσωπευτικές και μπορεί να συμφωνούν περισσότερο μεταξύ των κρατών ή των χωρών και των συνολικών ιστορικών δεδομένων. Η επάρκεια της παροχής ιχνοστοιχείων σε ένα σιτηρέσιο σπάνια μπορεί να προβλεφθεί με επαρκή ακρίβεια από τους πίνακες της στοιχειακής σύστασης των απλών ζωοτροφών (Underwood and Suttle 1999).

2.2.1.1. Παραπροϊόντα καλλιέργειας

Η χρήση των υπολειμμάτων των καλλιεργειών έχει πλέον επεκταθεί. Για παράδειγμα, οι πλακούντες των ελαιούχων σπερμάτων χρησιμοποιούνται ως πηγές ενέργειας, πρωτεϊνών και φυτικών ινών στη διατροφή των ζώων και η χρήση τους στο σιτηρέσιο μπορεί να οδηγήσει σε εμπλουτισμό του περιεχομένου του σε μεταλλικά στοιχεία. Τα παραπροϊόντα καλλιέργειας ποικίλλουν ευρέως σε στοιχειακή σύνθεση αλλά γενικά χρησιμεύουν περισσότερο ως πηγές φωσφόρου (εκτός από την πούλπα τεύτλων και τα περιβλήματα σόργου). Το πρόβλημα της ποικιλομορφίας στη στοιχειακή σύνθεση ενός τύπου τροφής είναι ακόμα πιο σημαντικό για τα υποπροϊόντα της καλλιέργειας από τα προϊόντα της κύριας καλλιέργειας (Arosemena et al., 1995). Οι διαφορές μεταξύ των θρεπτικών συστατικών των παραπροϊόντων των βιομηχανιών ζυθοποιίας και οينوπνευματοποιίας στις ΗΠΑ και το Ηνωμένο Βασίλειο προέρχονται εν μέρει από τα διάφορα σιτηρά που χρησιμοποιούνται. Η υψηλή και ποικίλουσα συγκέντρωση χαλκού στα παραπροϊόντα από το Ηνωμένο Βασίλειο πρέπει να αποδοθεί στην ευρεία χρήση χάλκινων αποστακτών για τη διαδικασία της απόσταξης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για μια δεδομένη πηγή παραπροϊόντος, μόνο οι τιμές του φωσφόρου έχουν ικανοποιητικά χαμηλή παραλλακτικότητα για να μπορεί να γίνει χρήσιμη πρόβλεψη ως προς τη συνεισφορά του μεταλλικού στοιχείου από το παραπροϊόν στο συνολικό σιτηρέσιο (Underwood and Suttle 1999). Στις τροπικές χώρες, τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ζαχαροκάλαμου, όπως τα υπολείμματα ζαχαροκάλαμου και η μελάσα, αποτελούν σήμερα τη βάση της επιτυχούς επιχείρησης παραγωγής βοείου κρέατος και γάλακτος. Η διαθεσιμότητα των γεωργικών παραπροϊόντων είναι πιθανό να αυξηθεί σημαντικά στις τροπικές χώρες, αφού οι καλλιέργειες διπλού σκοπού καλλιεργούνται για την παραγωγή καυσίμων, καθώς και για την παραγωγή ζωοτροφών (Leng and Preston, 1984).

2.2.1.2. Ατμοσφαιρικές προσθήκες

Σημαντικές ποσότητες ανόργανων στοιχείων μπορούν να ενσωματωθούν στα συστήματα γεωργικής εκμετάλλευσης από την ατμόσφαιρα. Μια μελέτη της Νέας Ζηλανδίας διαπίστωσε ότι οι εισροές θείου με τις βροχοπτώσεις ποικίλλουν από 0,5 έως 15,0 kg ha⁻¹, μειούμενες εκθετικά με την απόσταση από την ακτή (Ledgard and Urpsdell, 1991), ενώ παρόμοια μεγέθη ισχύουν για το ιώδιο και νάτριο. Εισροές θείου από βιομηχανικές πηγές, υφίστανται επίσης αλλά μειώνονται σε πολλές χώρες κάτω από την επίδραση των αυστηρότερων ελέγχων σχετικά με τη ρύπανση. Η ρύπανση από σκόνες που περιέχουν φθόριο, από καπνούς από βιομηχανικές πηγές και από τη διασπορά των αποβλήτων από τις εξορυκτικές δραστηριότητες, μπορούν επίσης να αποτελέσουν έναν επιπλέον κίνδυνο για τα βόσκοντα ζώα σε ορισμένες περιοχές (Underwood and Suttle 1999).

2.2.2. Ο εφοδιασμός των ζώων με ανόργανα στοιχεία

Το περιεχόμενο μίας τροφής ή ζωοτροφής σε ανόργανα στοιχεία, ταυτόχρονα χαρακτηρίζει το επίπεδο της ανάγκης, των κινδύνων, την αναλογία των στοιχείων και ενδεχομένως την αυθεντικότητα της τροφής - δείγματος. Τα στοιχεία, των οποίων τα επίπεδα συνεχώς μεταβάλλονται, μπορούν να αντικατοπτρίσουν τον τόπο προέλευσης του δείγματος. Αυτό παραπέμπει στα επίπεδα των Li, Rb, Cs, Ba, Ti και στις Σπάνιες Γαίες (Rare Earth Elements). Τα αντίστοιχα δεδομένα είναι λιγοστά, όμως. Ως επιπλέον εργαλεία για τον εντοπισμό της αυθεντικότητας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι αναλογίες ισοτόπων για C, N, O, Pb ή Sr. (Sager, 2013). Ο προσδιορισμός των στοιχείων και των ισοτόπων είναι δύο πολύ σημαντικά είδη ανάλυσης, που πραγματοποιούνται σε τρόφιμα, με σκοπό την εγγύηση της ασφάλειας και ποιότητας των τροφίμων. Συγκεκριμένα, οι τεχνικές φασματομετρίας στοιχείων και μαζών ισοτόπων διεξάγονται εύκολα και φαίνονται πως είναι αρκετά κατάλληλες για την ανάλυση τροφίμων λόγω της ευαισθησίας τους, της αποτελεσματικότητας, την υψηλή ικανότητα απόδοσης, την ακρίβεια αλλά και την ευκολία του αυτοματισμού. Τα ισότοπα είναι άτομα με τον ίδιο αριθμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων, αλλά με διαφορετικούς αριθμούς νετρονίων N στους πυρήνες τους. Αυτό συνεπάγεται πως

έχουν διαφορετικά ατομικά βάρη για τον ίδιο ατομικό αριθμό. Σχεδόν όλα τα 92 χημικά στοιχεία βρίσκονται στη φύση σε περισσότερες από μία ισοτοπικές μορφές, με εξαίρεση τα 21 στοιχεία, όπως το φθόριο και ο φώσφορος, τα οποία είναι μονοϊσοτοπικά. Το χαρακτηριστικό που χαρακτηρίζει ένα χημικό στοιχείο, που ορίζει χημική φύση του και κάνει, π.χ., τον άνθρακα να συμπεριφέρεται διαφορετικά από το θείο, είναι ο αριθμός των πρωτονίων στον πυρήνα του, δεδομένου ότι αυτό συνδυάζεται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τον πυρήνα. Οι παραλλαγές στις αφθονίες των σταθερών ισοτόπων μεταξύ των διαφόρων ενώσεων προκύπτουν, επειδή σε μόρια που περιέχουν βαρύτερα ισοτοπικές μορφές, ο χημικός δεσμός είναι ισχυρότερος, καθιστώντας πιο δύσκολο να διασπαστεί το μόριο σε μια χημική αντίδραση (κινητική κλασμάτωση), ή εξαιτίας των διαφορών στις φυσικές ιδιότητες των μορίων που περιέχουν βαρύτερα ισοτοπικές μορφές (διάχυση και κλασμάτωση ισορροπίας). Με την κινητική κλασματοποίηση, ο ρυθμός μιας ενζυματικής αντίδρασης είναι ταχύτερος λόγω των υποστρωμάτων που περιέχουν ελαφρύτερη ισοτοπική μορφή από ό, τι των αντιδράσεων που περιλαμβάνουν βαρύτερη ισοτοπική μορφή. Κατά συνέπεια, θα υπάρξουν διαφορές στα αφθονίες των σταθερών ισοτόπων μεταξύ υποστρώματος και προϊόντος. Τέτοιες διαφορές θα υπάρχουν εάν, φυσικά, όλο το υπόστρωμα καταναλώνεται, στην οποία περίπτωση δεν θα υπάρχει διαφορά στην ισοτοπική σύνθεση του υποστρώματος και του προϊόντος. Η έκφραση μιας σημαντικής κινητικής κλασμάτωσης στις περισσότερες βιολογικές αντιδράσεις εμπλέκει υποστρώματα στα σημεία διακλάδωσης στο μεταβολισμό, όπως για παράδειγμα η αρχική σταθεροποίηση του διοξειδίου του άνθρακα στη φωτοσύνθεση. Η έκφραση της κλασμάτωσης ισορροπίας φαίνεται κατά τη διάρκεια αντιδράσεων ισορροπίας, όπως η εξισορρόπηση υγρών και αέριων, όπου τα μόρια με τα βαρύτερα ισότοπα είναι συνήθως πιο άφθονα στη φάση χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης. Στη διάχυση, οι βαρύτερες ισοτοπικές μορφές διαχέονται πιο αργά από τις ελαφρύτερες ισοτοπικές μορφές.

Τα ζώα αποτελούν ένα πολύ περίπλοκο υπόστρωμα, διότι οι ισοτοπικές αφθονίες των ιστών και των προϊόντων τους είναι το άθροισμα των καταναλωμένων ζωοτροφών συν την κινητική κλασματοποίηση που συμβαίνει στο μεταβολισμό των ζώων. Η αναλογία $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ τόσο για το λίπος του γάλακτος όσο και για τις πρωτεΐνες του τυριού δίνει πληροφορίες για το είδος της τροφής που χορηγείται στις αγελάδες. Η αναλογία $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ στο γάλα εξαρτάται από το νερό που προσλαμβάνεται από το ζώο και το ποσοστό του νερού και ξηρού στις ζωοτροφές. (Georgiou & Danezis, 2015).

Αν εξαιρεθεί η περίπτωση της υδροπονικής καλλιέργειας, τα λαχανικά, λαμβάνουν τα μη – μεταβολικά στοιχεία από το τοπικό έδαφος και οι αγελάδες, ως μηρυκαστικά, από το νερό και το χορτάρι της περιοχής.

Η συνολική περιεκτικότητα των στοιχείων όμως, αφού περάσουν τη διαδικασία μεταβολισμού, δεν είναι ανάλογη της πεπτικότητας. Η περιεκτικότητα μπορεί να προσεγγιστεί με διαδοχική έκπλυση σε προσομοιωμένο γαστρικό υγρό, όμως η ομοιόσταση και ο χρόνος παραμονής στον πεπτικό σωλήνα δεν μπορεί να προσομοιωθεί με ακρίβεια. Δεύτερον, μετά την οξειδωτική πέψη, δεν έχουν μείνει άλλες πληροφορίες για τη σύνθεση της πρωτεΐνης ή για την ακατέργαστη χορτονομή. (Sager, 2013)

2.2.3. Η ομοιόσταση των ανόργανων στοιχείων και ο μεταβολισμός

Για να εκτιμήσει κανείς τη δυνητική αξία των δεδομένων της απέκκρισης και άλλων παραμέτρων της ομοιόστασης των ανόργανων στοιχείων, ως βιοδείκτες της πρόσληψης και της κατάστασης ενός οργανισμού, είναι χρήσιμο να εξεταστούν, σε επίπεδο οργάνου ή συστήματος, οι διαφορές στους μηχανισμούς με τους οποίους αυτή η ομοιόσταση των ιχνοστοιχείων διατηρείται. Τα νεφρά έχουν πρωταρχικό ρόλο στη διατήρηση της ομοιόστασης σημαντικών ιχνοστοιχείων με την αξιοσημείωτη εξαίρεση του ασβεστίου, για την οποία ο ρόλος των νεφρών είναι δευτερεύων ως προς εκείνο του εντέρου (Underwood and Suttle 1999).

Η απορρόφηση κάποιων ανόργανων συστατικών από τη διατροφή είναι οργανωμένη σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, και η κλασματική απορρόφηση μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την ποσότητα του βιοδιαθέσιμου μεταλλικού στοιχείου που απορροφάται. Όπως συμβαίνει και με την εντερική απέκκριση των ενδογενών ανόργανων στοιχείων, αυτές οι μετρήσεις απαιτούν τεχνικές με ιχνηλάτες και μεταβολικές συλλογές, με σκοπό να επιτευχθούν οι μέγιστες πληροφορίες και οι πολύ προσεκτικές μετρήσεις της διαιτητικής πρόσληψης (Underwood and Suttle 1999).

Η κατανόηση των μηχανισμών ομοιόστασης σε υποκυτταρικό αλλά και σε μοριακό επίπεδο προχωρά με γρήγορους ρυθμούς και αρχίζει να αποφέρει πολύτιμους νέους βιοδείκτες: τα ιχνοστοιχεία και την πρόσληψη των βιοδιαθέσιμων μετάλλων. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι οι υποδοχείς της τρανσφερίνης, που μπορούν τώρα να

μετρώνται απλώς χρησιμοποιώντας ένα μικρό δείγμα πλάσματος και οι οποίοι συσχετίζονται αντίστροφα με τον εφοδιασμό του σιδήρου που φθάνει τις κυτταρικές μεμβράνες (Hambidge, 2003).

2.2.4. Κατανάλωση εδάφους

Η ρύπανση της φυτομάζας των χορτοδοτικών φυτών από εδαφικό υλικό και από σκόνη μπορεί μερικές φορές να γίνει περαιτέρω σημαντική πηγή εφοδιασμού με ανόργανα στοιχεία στα βόσκοντα ζώα, ειδικά όταν η ένταση της βόσκησης είναι υψηλή ή όταν η διαθεσιμότητα των βοσκοτόπων είναι χαμηλή. Η πρόσληψη του εδάφους μπορεί να φτάσει τα 163 g την ημέρα σε πρόβατα που βόσκουν σε ξηρικές συνθήκες (Singh and Vaithyanathan, 1994) και μπορεί να αποτελεί το 10-25% της συνολικής πρόσληψης Ξ.Ο. στα πρόβατα και τα βοοειδή που διαβιούν όλο το χρόνο στο ύπαιθρο (Healy et al, 1974, Thornton, 1974). Δεδομένου ότι στοιχεία όπως το κοβάλτιο, το φθόριο, το ιώδιο και το σελήνιο, υπάρχουν στα εδάφη σε συγκεντρώσεις συνήθως πολύ υψηλότερες από εκείνες των φυτών που αναπτύσσονται πάνω σε αυτά, η άμεση κατανάλωση εδάφους μπορεί να γίνει ευεργετική για το ζώο (Grace et al., 1996).

Σε αντίθεση, οι ανταγωνιστές του χαλκού, σίδηρος, μολυβδαίνιο και ψευδάργυρος είναι βιολογικά ενεργοί στα εδάφη (Suttle et al., 1975) και ο μεταβολισμός τους στα φυτά μπορεί να αποτελέσει αιτία πενίας χαλκού (hypercuprosis) στα βοοειδή και στα πρόβατα (Suttle et al., 1984). Η κατανάλωση εδάφους μπορεί επίσης να αποτελέσει σημαντική οδό για τη συσσώρευση στους ιστούς των βοσκόντων ζώων τοξικών στοιχείων, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο (Bramley, 1990). Η ρύπανση των δειγμάτων κτηνοτροφικών φυτών με έδαφος συχνά προκαλεί ανώμαλα υψηλές τιμές στις συγκεντρώσεις κοβαλτίου, σιδήρου και μαγγανίου, και μπορεί να επιβεβαιωθεί από τις αντίστοιχες υψηλές τιμές του τιτανίου που δεν απορροφάται από τα φυτά (Underwood and Suttle 1999).

2.2.5. Πόσιμο νερό

Το πόσιμο νερό συνήθως δεν είναι σημαντική πηγή ανόργανων στοιχείων για τα ζώα, αν και υπάρχουν εξαιρέσεις. Οι συγκεντρώσεις θείου στο νερό που προέρχεται από βαθιά υδροφόρα στρώματα μπορεί να φτάσει τα 600 mg l^{-1} , και σε συνδυασμό με την προσθήκη 3 g S kg^{-1} ΞΟ στη διατροφή, αυτές οι τιμές ξεπερνούν οποιαδήποτε διατροφική απαίτηση και μπορεί ακόμη και να δημιουργήσουν προβλήματα πρόκλησης ανεπάρκειας χαλκού στα ζώα (Smart κ.ά., 1986).

Στις περισσότερες περιοχές πλούσιες σε φθόριο, όπως για παράδειγμα οι ημι-άνυδρες περιοχές στην Αργεντινή, τα αποθέματα νερού και όχι η τροφή είναι κυρίως υπεύθυνα για την παροχή τοξικών ποσοτήτων φθορίου, και, σε μερικά μέρη του κόσμου, το νερό που διατίθεται στα ζώα είναι τόσο αλατούχο ώστε το νάτριο και το χλώριο να προσλαμβάνονται σε ποσότητες πολύ πέρα από τις ανάγκες τους. Μερικά «σκληρά» ύδατα παρέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες ασβεστίου, μαγνησίου και θείου και ενίοτε άλλων μετάλλων. Η ατομική ημερήσια κατανάλωση του νερού είναι εξαιρετικά μεταβλητή, όπως είναι και η σύνθεση σε ανόργανα στοιχεία διαφορετικών πηγών πόσιμου νερού. Μια μελέτη στη Νέα Ζηλανδία με βόσκοντα βοοειδή αναφέρει τετραπλάσια διακύμανση στην ατομική πρόσληψη νερού. Αξιόπιστα αποτελέσματα για τη «μέση» πρόσληψη ιχνοστοιχείων από το πόσιμο νερό είναι επομένως αδύνατον να υπολογιστούν (Wright et al., 1978).

2.2.6. Συμπληρώματα ιχνοστοιχείων

Ιδανικά, τα συμπληρώματα ανόργανων αλάτων θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο όταν οι ανάγκες δεν μπορούν να καλυφθούν με επάρκεια από την κατάλληλη επιλογή και τον συνδυασμό των διαθέσιμων ζωοτροφών. Ωστόσο, αυτό απαιτεί γνώση της σύστασης των τροφών σε ανόργανα στοιχεία, και η επιτυχία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάλληλη βάση δεδομένων που είναι διαθέσιμη (Arosemena et al., 1995).

Η προσθήκη συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών σε ένα μίγμα τροφής αυξάνει το περιεχόμενο σε μεταλλικά στοιχεία, όπως είναι το ασβέστιο, ο φώσφορος, ο ψευδάργυρος και το ιώδιο. Τα πίτυρα σίτου είναι διαθέσιμα σε πολλά αγροκτήματα και αποτελούν εξαιρετική πηγή φωσφόρου για τα μηρυκαστικά (Suttle, 1991). Ενώ η υποκατάσταση μιας πηγής φυτικής

πρωτεΐνης με ζωικά παραπροϊόντα, όπως το κρεατάλευρο ή το ιχθυάλευρο, μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερη διαθεσιμότητα ορισμένων ανόργανων στοιχείων για τους χοίρους και τα πουλερικά, συνήθως του ψευδαργύρου και του φωσφόρου, λόγω της παρουσίας των ινών και αλάτων φυτικού οξέος, τα πύτυρα μπορεί να φανούν επωφελή γιατί περιέχουν φυτάση. Στην πράξη, τα συμπληρώματα ιχνοστοιχείων προστίθενται συνήθως σε ιδιοπαραγόμενα μίγματα ζωοτροφών και εμπορικά συντιθέμενα σιτηρέσια για την εξασφάλιση απέναντι στη χρήση συστατικών που αποκλίνουν από τη συνήθη σύσταση σε μεταλλικά στοιχεία (Underwood and Suttle 1999).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα συμπληρώματα των ανόργανων αλάτων είναι απαραίτητα, επειδή οι βοσκότοποι ή οι ζωοτροφές αποκλίνουν ως προς τη σύσταση σε μεταλλικά στοιχεία, ως συνέπεια των ιδιοτήτων του τοπικού εδάφους και των κλιματικών χαρακτηριστικών. Ένα ευρύ φάσμα ισορροπιστών ανόργανων στοιχείων, που καλύπτουν όλα τα βασικά μέταλλα είναι τώρα διαθέσιμα και χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο για να ενισχύσουν τα σιτηρέσια, λόγω της αύξησης της παραγωγικότητας των ζώων, της μείωσης της διαθεσιμότητας και της αποδοχής των ζωικών υποπροϊόντων στη σύνθεση των σιτηρεσίων και της αύξησης της χρήσης βιομηχανικών προϊόντων, όπως η ουρία, η οποία αντικαθιστά την πρωτεΐνη στις ζωοτροφές για τα μηρυκαστικά χωρίς να καλύπτει τον εφοδιασμό σε μεταλλικά στοιχεία. Τα συμπληρώματα ιχνοστοιχείων είναι απαραίτητα για την συμπλήρωση της ουρίας και παίζουν ζωτικό ρόλο στην αύξηση της θρεπτικής αξίας των χαμηλής ποιότητας χορτονομών και των παραπροϊόντων των καλλιεργειών στις αναπτυσσόμενες χώρες (Suttle, 1991).

2.2.7. Γάλα

Η πιο σημαντική ζωική πηγή ανόργανων στοιχείων για τα νεαρά είδη που θηλάζουν είναι το γάλα, και αυτό υπογραμμίζεται από το γεγονός ότι το πρώτο γάλα, ή πρωτόγαλα, είναι πλούσιο σε μέταλλα σε σχέση με άλλα συστατικά και σε σχέση με το γάλα σε κατοπινότερο στάδιο.

2.2.7.1. Η επίδραση του είδους και του στάδιου γαλουχίας

Η μείωση στη συγκέντρωση των διαφόρων ιχνοστοιχείων στο πρωτόγαλα κατά τη διάρκεια των 3 πρώτων ημερών μετά τον τοκετό είναι σημαντική. Οι Kume και Tanabe, (1993) έδειξαν ότι, κατά τον τέταρτο τοκετό, οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου, του φωσφόρου, του μαγνησίου και του ψευδαργύρου στο πρωτόγαλα είχαν πέσει στο 72 έως 83% του επιπέδου που βρέθηκαν στο πρώτο τοκετό: δεν υπήρξε όμως καμία επίδραση του αριθμού τοκετού μετά την 4^η μέρα γαλουχίας. Η τέφρα του γάλακτος τείνει να μειώνεται ανάλογα με το μήκος της γαλουχίας των ειδών. Η χοιρομητέρα και η προβατίνα εκκρίνουν γάλα υψηλότερης περιεκτικότητας σε τέφρα (περίπου 10 g l⁻¹), και ακολουθούνται από την κατσίκα και την αγελάδα (7-8 g l⁻¹). Η σύνθεση του γάλακτος σε ανόργανα στοιχεία ποικίλλει επίσης ανάλογα με το στάδιο της γαλουχίας και τη συχνότητα εμφάνισης διαφόρων ασθενειών. Το γάλα είναι σαφώς μια πλούσια πηγή ασβεστίου, φωσφόρου, καλίου, χλωρίου και ψευδαργύρου, αλλά είναι πολύ λιγότερο ικανοποιητική ως πηγή μαγνησίου, σιδήρου, χαλκού και μαγγανίου (Underwood and Suttle 1999).

	g l ⁻¹					mg l ⁻¹				
	Ca	P	Mg	K	Na	Cl	Zn	Fe	Cu	Mn
Αγελάδα	1,2	1,0	0,1	1,5	0,5	1,1	4,0	0,5	0,15	0,03
Προβατίνα	1,9	1,5	0,2	1,7	0,5	1,4	4,0	0,5	0,25	0,04
Αίγα	1,4	1,2	0,2	1,7	0,4	1,5	5,5	0,4	0,15	0,08
Χοιρομητέρα	2,7	1,6	0,1	1,0	0,03	0,9	5,0	1,5	0,70	0,15
Φορβάδα	1,0	0,6	0,1	0,7		0,2	1,5	0,7	0,20	0,05
Βουβάλα	1,8	1,2				0,6				

Πίνακας 2.2.7.1.α. Συγκεντρώσεις των κυριότερων ανόργανων στοιχείων στο γάλα διαφόρων αγροτικών ζώων (από Morin et al., 1995).

2.2.7.2. Η επίδραση της διατροφής

Η επίδραση της διατροφής στην σύσταση του γάλακτος ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό για τα διάφορα ανόργανα στοιχεία (Kirchgeßner et al., 1967). Οι πενιές ασβεστίου, φωσφόρου, νατρίου και σιδήρου αντικατοπτρίζονται στη μειωμένη απόδοση του γάλακτος, αλλά όχι στη συγκέντρωση των ανόργανων συστατικών στο γάλα που παράγεται. Αντίθετα, κατά τις πενιές χαλκού και ιωδίου, παρατηρείται σήμανση πτώση στη συγκέντρωση αυτών των ανόργανων συστατικών στο παραγόμενο γάλα. Κατά την πενία κοβαλτίου, μειώνεται η συγκέντρωση της βιταμίνης B12 στο γάλα, η οποία μπορεί να αποκατασταθεί με κοβάλτιο ή με συμπληρώματα βιταμίνης B12. Επίσης, οι συγκεντρώσεις ιωδίου και μολυβδαίνιου στο γάλα μπορούν να αυξηθούν πέρα από τα κανονικά επίπεδα, με αυξημένη διαιτητική πρόσληψη των στοιχείων αυτών, κάτι το οποίο δεν μπορεί να συμβεί με τις συγκεντρώσεις του χαλκού, του μαγγανίου, και του ψευδαργύρου. Η υψηλή πρόσληψη φθορίου από πρόβατα και βοοειδή έχει επίσης μικρή επίδραση στη συγκέντρωση φθορίου στο γάλα που παράγεται (Underwood and Suttle 1999).

2.2.8. Ζωικά παραπροϊόντα

Το βόειο γάλα και τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας παρασκευής τυριών και βουτύρου (τυρόγαλα, αποβουτυρωμένο γάλα, βουτυρόγαλα ή ορός γάλακτος) είναι από τα πιο σημαντικά ζωικά παραπροϊόντα που χρησιμοποιούνται για τη διατροφή των ζώων. Το αποκορυφωμένο γάλα και το βουτυρόγαλα διαφέρουν λίγο σε σύνθεση σε μεταλλικά στοιχεία από το γάλα από το οποίο είναι παρασκευασμένα, δεδομένου ότι ορισμένα από τα ανόργανα στοιχεία διαχωρίζονται κατά τη διαδικασία μαζί με το βούτυρο και την κρέμα, και διαφέρουν ελάχιστα από πηγή σε πηγή. Αυτά τα υλικά, είτε στην υγρή ή στην αποξηραμένη μορφή τους, ως εκ τούτου, αποτελούν πολύτιμα συμπληρώματα διατροφής σιτηρεσίου για χοίρους και πουλερικά, πλούσια σε ανόργανα στοιχεία, καθώς και πρωτεΐνες, και είναι ιδιαίτερα σημαντικά λόγω της υψηλής περιεκτικότητας τους σε ασβέστιο (Underwood and Suttle 1999).

Ο ορός γάλακτος δεν είναι τόσο πλούσιος σε ασβέστιο και φώσφορο όσο το γάλα ή το βουτυρόγαλα, καθώς ένα μεγάλο μέρος του φωσφόρου και ένα σχετικό ποσοστό του ασβεστίου και άλλων μετάλλων στο γάλα παραμένουν στο τυρόπηγμα κατά την παρασκευή

τυριών. Τα ποσά που παραμένουν δεν είναι ωστόσο αρκετά για να καταστήσουν την συγκέντρωση των υδατανθράκων πολύτιμη πηγή ιχνοστοιχείων.

Τα περισσότερα από τα προϊόντα ζωικής προέλευσης που χρησιμοποιούνται κυρίως ως συμπληρώματα πρωτεΐνης συνεισφέρουν σημαντικές ποσότητες ανόργανων στοιχείων, όπως ασβέστιο, φώσφορο, σίδηρο, ψευδάργυρο και σελήνιο. Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχεται και με τις μεθόδους επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται. Έτσι, το αιματάλευρο και το ηπατάλευρο περιέχουν μόνο το 2-3% σε ολική τέφρα και έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και φώσφορο, αλλά μπορεί να είναι πολύτιμες πηγές σιδήρου, χαλκού, σεληνίου και ψευδαργύρου (Underwood and Suttle 1999).

Τα εμπορικά κρεατάλευρα και ιχθυάλευρα, από την άλλη πλευρά, είναι συνήθως πλούσια σε ασβέστιο, φώσφορο, μαγνήσιο και ψευδάργυρο, ανάλογα με την αναλογία οστών που περιέχουν. Η περιεκτικότητα των κρεαταλεύρων και των οστεαλεύρων σε τέφρα κυμαίνεται από 4 έως 25% και το μεγαλύτερο μέρος αυτής της τέφρας αποτελείται από ασβέστιο και φώσφορο. Ένα τυπικό Ευρωπαϊκό, Βορειοαμερικανικό ή Αυστραλιανό κρεατάλευρο περιέχει 6-8% Ca και 3-4% P, δηλαδή αυτά περιέχουν περίπου 100 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ασβέστιο και δέκα φορές τη συγκέντρωση σε φωσφόρο σε σχέση με τους καρπούς δημητριακών στους οποίους συνήθως προστίθενται για συμπλήρωμα. Το ιχθυάλευρο συχνά περιέχει σημαντικές ποσότητες χλωριούχου νατρίου, καθώς επίσης ασβεστίου και φωσφόρου (Underwood and Suttle 1999).

2.2.9. Η διαθεσιμότητα των ανόργανων στοιχείων στα ζώα

Η αξιολόγηση των ζωοτροφών και των συμπληρωμάτων ζωοτροφών ως πηγές ανόργανων στοιχείων δεν εξαρτάται μόνο από τη συνολική περιεκτικότητα ή τη συγκέντρωσή τους σε ανόργανα άλατα, αλλά επίσης από το κατά πόσο αυτά μπορούν να απορροφηθούν από το έντερο και να χρησιμοποιηθούν από τα κύτταρα και τους ιστούς του ζώου. Ορισμένοι παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση είναι οι εξής: η ηλικία και το είδος του ζώου, η πρόσληψη του μεταλλικού στοιχείου σε σχέση με τις ανάγκες του ζώου, η χημική μορφή στην οποία προσλαμβάνεται το στοιχείο, οι ποσότητες και οι αναλογίες των άλλων διατροφικών συστατικών με τα οποία αλληλεπιδρά μεταβολικά και περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως για παράδειγμα η διαθεσιμότητα και η ένταση του ηλιακού φωτός (Hazell, 1985). Η αξιολόγηση

της φυσιολογικής διαθεσιμότητας των ανόργανων στοιχείων σε βασικές ή σε συμπληρωματικές ζωοτροφές παρουσιάζει δυσκολίες οι οποίες δεν συναντώνται στα οργανικά θρεπτικά συστατικά. Οι κλασικές δοκιμές πεπτικότητας έχουν περιορισμένη αξία, διότι η κόπρος αποτελεί ένα σημαντικό δρόμο αποβολής πολλών από τα στοιχεία αυτά αλλά με μεγάλη παραλλακτικότητα και ως εκ τούτου περιέχει μεταλλικά άλατα που έχουν προηγουμένως απορροφηθεί, μαζί με ένα ποσοστό που διέφυγε την απορρόφηση όσο διέρχονταν από την γαστρεντερική οδό. Μελέτες ισοζυγίου, οι οποίες μετρούν τη διαφορά μεταξύ του ποσοστού των μετάλλων που εμφανίζονται στα ούρα και τα κόπρανα κατά τη διάρκεια μιας ορισμένης περιόδου, και της τροφής που προσλαμβάνεται, μπορεί ως εκ τούτου να είναι παραπλανητικοί δείκτες της διαθεσιμότητας. Επιπλέον, η επίδραση των αποθηκών του σώματος μπορεί να αλλάζει κατά την εξέλιξη της μελέτης καθώς μπορεί να υπάρχουν απώλειες (π.χ. από εφίδρωση και εκπνοή), οι οποίες μπορεί να περάσουν απαρατήρητες (Underwood and Suttle 1999).

Η εφαρμογή του ιχνηθέτη και άλλες τεχνικές για την εκτίμηση της αξίας των πηγών μετάλλων έχει οδηγήσει σε μεγάλες προόδους. Στα πειράματα του Heth και του Hoekstra (1965), παρατηρήθηκε σημαντική καταστολή στην απορρόφηση ψευδαργύρου όταν η περιεκτικότητα της διατροφής σε ασβέστιο αυξήθηκε. Σε άλλες περιπτώσεις, έχει αποδειχθεί ότι το ασβέστιο του γάλακτος απορροφάται καλύτερα από τα μοσχάρια από ότι το ασβέστιο του σανού και των σιτηρών. Επίσης, έχουν τεκμηριωθεί διαφορές στη διαθεσιμότητα των διαφόρων διατροφικών μορφών του σεληνίου. Ο Cantor et al. (1975) βρήκε ότι, στις περισσότερες από τις ζωοτροφές φυτικής προέλευσης, το σελήνιο ήταν άμεσα διαθέσιμο (τιμές που κυμαίνονται από 60% έως 90%) για τους νεοσσούς, ενώ το σελήνιο στα ζωικά προϊόντα ήταν λιγότερο από 25% διαθέσιμο.

Ωστόσο, αυτά τα αποσπασματικά παραδείγματα απεικονίζουν απλώς ότι απομένει να γίνει γνωστό από την απορροφητικότητα και τη σχέση της με τις χημικές μορφές τις οποίες παίρνουν τα μέταλλα. Για παράδειγμα, γιατί τα φρέσκα κτηνοτροφικά φυτά είναι λιγότερο αποτελεσματικά στην προώθηση αποθηκών χαλκού στο σώμα των βοοειδών και των προβάτων από ότι το σανό ή τα αποξηραμένα κτηνοτροφικά φυτά ίσης συνολικής περιεκτικότητας σε χαλκό (Hartmans και Bosman, 1970? Suttle, 1983). Μόνο οι εξελιγμένες, φυσιολογικές και βιοχημικές προσεγγίσεις χρήσης ιχνηθετών (π.χ. Buckley, 1988), θα παρέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες σχετικά με αυτά και άλλα ενδιαφέροντα ερωτήματα σχετικά με την απορροφητικότητα των ιχνοστοιχείων, που είναι αναμφισβήτητα ο πιο σημαντικός καθοριστικός παράγοντας για ασθένειες ανεπάρκειας μετάλλων (Buckley, 1988).

2.3.10. Προβλήματα που παρουσιάζονται από το ζώο

Το πρόβλημα της απορρόφησης σύμφωνα με την ανάγκη θεωρητικά ξεπερνιέται με τη μέτρηση της απορρόφησης των προσλαμβανομένων ανόργανων στοιχείων που χρειάζονται (AFRC, 1991). Ωστόσο, η ανάγκη καθορίζεται από τη διαθεσιμότητα και η ιδανική πρόσληψη στοιχείων μπορεί συνεπώς να διαφέρει από πηγή σε πηγή. Υπάρχει ένας αυξανόμενος αριθμός λανθασμένων εκτιμήσεων της διαθεσιμότητας στη βιβλιογραφία, που ως επί το πλείστον αφορούν χηλικές πηγές ιχνοστοιχείων (π.χ. Mn), στις οποίες η χρήση των διαφόρων σειρών της πρόσληψης για διαφορετικές πηγές μετάλλων έχει οδηγήσει σε επιρροές των ζώων και ερμηνεύεται ως υπερδιαθεσιμότητα μιας συγκεκριμένης πηγής. Η καλύτερη προσέγγιση είναι η αξιολόγηση κάθε πηγής σε προοδευτικά χαμηλότερες προσλήψεις και η σημείωση της μέγιστης απόδοσης που επιτυγχάνεται κατά την απορρόφηση (AFRC, 1991). Ο όρος «απορροφητικότητα» θα πρέπει να χρησιμοποιείται για να περιγράψει τιμές που λαμβάνονται από αυτό το είδος της προσέγγισης και διακρίνουν τις ορθές εκτιμήσεις του πλήρους δυναμικού μιας πηγής μετάλλων από τις διάφορες μετρήσεις που έχουν καλυφθεί στο παρελθόν με τον όρο «διαθεσιμότητα» (Underwood and Suttle 1999).

2.3.11. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανόργανων στοιχείων

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ανόργανων στοιχείων είναι μια σημαντική αιτία της παραλλακτικότητας στη διαθεσιμότητα και έτσι επηρεάζεται η θρεπτική αξία και η πιθανή τοξικότητα μιας συγκεκριμένης πηγής. Μια αλληλεπίδραση προκύπτει όταν οι αντιδράσεις σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο που μελετάται σε δύο ή περισσότερα επίπεδα άλλου στοιχείου και σε συνδυασμένες επιπτώσεις, δεν μπορούν να προβλεφθούν με την απλή συνεκτίμηση των σημαντικών επιπτώσεων του κάθε στοιχείου (Underwood and Suttle 1999).

Το απλούστερο παράδειγμα παρέχεται από το παραγοντικό πείραμα 2 X 2 όπου μια πρώιμη ένδειξη της αλληλεπίδρασης παρουσιάζεται διατάσσοντας τα αποτελέσματα σε έναν αμφίδρομο πίνακα. Οι εντυπωσιακές κύριες επιδράσεις παρουσιάζονται από τις διαφορές στα σύνολα των σειρών και των στηλών, αλλά η αλληλεπίδραση που φαίνεται από τις διαφορές στα διαγώνια σύνολα είναι εξίσου έντονη. Συχνά χρειάζονται μεγάλες ομάδες για να εμφανιστούν ως σημαντικές οι αλληλεπιδράσεις, επειδή η αλληλεπίδραση έχει λίγους βαθμούς ελευθερίας στην ανάλυση της διακύμανσης (μόνο 1 βαθμός ελευθερίας (df) σε

πειράματα 2 X 2). Η συχνότητα με την οποία παρουσιάζονται οι φυσιολογικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων προφανώς υποτιμάται (Underwood and Suttle 1999).

2.3.11.1. Μηχανισμοί

Οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να συμβούν σε κάθε ένα από τα παρακάτω βήματα του μεταβολισμού ενός στοιχείου: απορρόφηση, μεταφορά, κυτταρική πρόσληψη, ενδοκυτταρική λειτουργία, αποθήκευση ή απέκκριση. Μερικές φορές τα διάφορα στάδια επηρεάζονται ταυτόχρονα. Οι κύριοι μηχανισμοί με τους οποίους αλληλεπιδρούν τα μέταλλα είναι:

- ο σχηματισμός μη απορροφήσιμων συμπλοκών μεταξύ ανόμοιων ιόντων στο έντερο (π.χ. άλατα φυτικού οξέος)
- ο ανταγωνισμός μεταξύ παρόμοιων ιόντων για μεταβολικές οδούς (π.χ. θειικό (SO / -) και μολυβδαινίου (MoO / -))
- επαγωγή μη-ειδικών μεταλλοδεσμευτικών πρωτεϊνών (π.χ. δημιουργία μεταλλοθειονίνης από Cu, Zn ή Cd)

Το καθαρό αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης είναι συνήθως η μειωμένη κατακράτηση ενός μετάλλου υπό την επίδραση ενός άλλου, όμως μπορεί να υπάρχει μόνο εντοπισμένη συσσώρευση του επηρεαζόμενου στοιχείου σε όργανα όπως τα νεφρά, όταν οι δράσεις συμβαίνουν μεταπορορητικά. Περιστασιακά, οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι ευεργετικές, όπως στην περίπτωση της ενίσχυσης της χρησιμοποίησης του σιδήρου από μικρές ποσότητες από συμπληρώματα χαλκού, αλλά μεγάλες ποσότητες συμπληρωμάτων χαλκού μπορούν να αυξήσουν τις ανάγκες σε σίδηρο (Underwood and Suttle 1999).

2.3.11.2. Αποτελέσματα

Η θρεπτική αξία μιας συγκεκριμένης πηγής ανόργανου στοιχείου καθορίζεται από το άθροισμα όλων των αλληλεπιδράσεων με άλλα θρεπτικά συστατικά, ανόργανα και μη. Λίγες προσπάθειες έχουν γίνει για την ποσοτικοποίηση του αποτελέσματος των ενεργειών μεταξύ των ανόργανων συστατικών, με χαρακτηριστικές εξαιρέσεις τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ καλίου και μαγνησίου και μεταξύ χαλκού, μολυβδαινίου και θείου στη διατροφή των

μηρυκαστικών και την επίδραση της φυτάσης στην απορρόφηση του ψευδαργύρου σε μη μηρυκαστικά.

Η πρόβλεψη είναι ιδιαίτερα δύσκολη στην περίπτωση τριών στοιχείων, όπως ο χαλκός, το κάδμιο και ο ψευδάργυρος, τα οποία είναι αμοιβαία ανταγωνιστικά. Έτσι οι Campbell και Mills (1979) προβλέψαν ότι, δεδομένου ότι το κάδμιο και ο ψευδάργυρος, το καθένα ξεχωριστά διαταράσσουν το μεταβολισμό του χαλκού στα πρόβατα, η προσθήκη των δύο στοιχείων θα έθετε σοβαρά σε κίνδυνο την κατάσταση του χαλκού.

Ωστόσο, ο ψευδάργυρος (120 mg kg⁻¹ ΞΟ) προφανώς προστατεύει τα αρνιά από την εξουδετέρωση του χαλκού από το κάδμιο (+ 3 mg kg⁻¹ ΞΟ) και χρειάζονται υπερβολικά υψηλά επίπεδα ψευδαργύρου (750 mg kg⁻¹ ΞΟ) για να επιτείνουν την μείωση του χαλκού (Campbell, 1980). Όταν κάθε στοιχείο μπορεί να επηρεάσει αρνητικά ένα άλλο, ένα συμπλήρωμα οποιουδήποτε στοιχείου μπορεί να έχει θετική επίδραση πάνω στο πρώτο, είτε με την εξουδετέρωση ενός ανταγωνιστή απέναντι στον εαυτό του ή με εξουδετέρωση των ανταγωνιστικών ιδιοτήτων του δεύτερου στοιχείου πάνω σε ένα τρίτο.

Η κλινική έκβαση αυτών των τριών κατευθύνσεων αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από το ποιο στοιχείο, είναι το πρώτο που θα καταστείλει τον ρυθμό του. Αυτό, με τη σειρά του, καθορίζει την αντοχή του κάθε ενός ανταγωνισμού και αλλάζει ανάλογα με το επίπεδο στο οποίο συμμετέχει ο κάθε ανταγωνιστής. Έτσι, το κάδμιο είναι ικανό να επάγει πενίες είτε του χαλκού ή του ψευδαργύρου. Η πρόβλεψη για τους τρεις δρόμους αλληλεπίδρασης είναι επίσης δύσκολη, εάν υπάρχει ένας κοινός ενισχυτής. Έτσι, το θείο (ως σουλφίδιο) είναι απαραίτητο για τον διαμεσολαβούμενο ανταγωνισμό του σιδήρου και του μολυβδαινίου έναντι του χαλκού στα μηρυκαστικά. Όταν προστίθενται μαζί ο σίδηρος και το μολυβδαίνιο σε σιτηρέσιο με οριακή περιεκτικότητα σε χαλκό, δεν υπάρχει πρόσθετος ανταγωνισμός προς τον χαλκό (Campbell, 1980), πιθανώς λόγω του ότι ο σίδηρος και το μολυβδαίνιο ανταγωνίζονται για το σουλφίδιο.

2.4. ΚΥΚΛΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Ο φυσικός εφοδιασμός των ζώων σε ανόργανα στοιχεία είναι σαφώς το αποτέλεσμα μιας σύνθετης αλυσίδας γεγονότων και η εκτίμηση της κατάστασης των ανόργανων στοιχείων του εδάφους, των φυτών και των ζώων μπορεί να δώσουν αντικρουόμενα αποτελέσματα ως προς τον επαρκή εφοδιασμό των ζώων (Kiatoko et al., 1982). Η καθαρή ροή των

χρησιμοποιήσιμων ιχνοστοιχείων στα βόσκοντα ζώα, είναι πολύ πιθανό να διαφέρει σημαντικά από εποχή σε εποχή και από έτος σε έτος.

Όταν τα ανόργανα θρεπτικά συστατικά στα κτηνοτροφικά φυτά είναι αμελητέα σε ποσότητα σε σχέση με τις ανάγκες των ζώων, οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις, που επιφέρουν οι ατμοσφαιρικές, κλιματικές ή εποχιακές επιδράσεις και η ωρίμανση των φυτών και η αποβολή των σπόρων, μπορεί προφανώς να είναι σημαντικοί παράγοντες στη συχνότητα ή τη σοβαρότητα των καταστάσεων ανεπάρκειας του ζωικού κεφαλαίου εξ ολοκλήρου, ή να εξαρτώνται από αυτά τα φυτά σε μεγάλο βαθμό. Για παράδειγμα, έχει αναγνωριστεί από καιρό ότι ο κίνδυνος της «swayback» σε νεογέννητα αρνιά που στερούνται τον χαλκό είναι υψηλός μετά από ήπιους χειμώνες στο Ηνωμένο Βασίλειο. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη μειωμένη χρήση των συμπληρωματικών ζωοτροφών, με υψηλότερη διαθέσιμη περιεκτικότητα σε χαλκό, και στην αυξημένη πρόσληψη ποσοτήτων εδάφους (που περιέχουν ανταγωνιστές του χαλκού) κατά τη διάρκεια χειμώνων με χαμηλή κάλυψη χιονιού (Underwood and Suttle 1999).

Επιπλέον, υπάρχει σημαντική ανακύκλωση των ανόργανων θρεπτικών στοιχείων μέσω των περιττωμάτων, και υπάρχει απομάκρυνση ανόργανων στοιχείων από το αγρόκτημα - οικοσύστημα κάθε χρόνο με τη διάθεση των προϊόντων της παραγωγής (φυτικής και ζωικής) στην αγορά, τα οποία αντικαθίστανται σε διαφορετικό κατά περίπτωση βαθμό. Αλλαγές στο σύστημα εκτροφής μπορούν, ως εκ τούτου, να αλλάζουν σημαντικά τα ισοζύγια των ιχνοστοιχείων. Είναι σημαντικό να εκτιμηθεί η κυκλική φύση της κάλυψης των αναγκών σε ιχνοστοιχεία πριν από το διαμερισμό των προβλημάτων σε περιπτώσεις, και υπάρχει ανάγκη να επανεκτιμάται συχνά η επάρκεια της διαθεσιμότητας των μεταλλικών στοιχείων στην οποία βρίσκεται το ζώο (Underwood and Suttle 1999).

2.4.1. Η αύξηση της πρόσληψης

Για ορισμένα μέταλλα, οι βιοδείκτες της πρόσληψης και της κατάστασης του οργανισμού παραμένουν ανεπαρκείς. Λόγω αυτών των συνθηκών η ανίχνευση ή η επιβεβαίωση μιας προϋπάρχουσας διαιτητικής ανεπάρκειας και μειωμένης διατροφικής κατάστασης μπορεί να εξαρτάται από την έκβαση προσεκτικά σχεδιασμένης, ελεγχόμενης μελέτης παρέμβασης με φυσιολογικές ποσότητες του υπό έρευνα μεταλλικού στοιχείου (Hambidge, 2003).

2.4.2. Η βιοδιαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων στα μηρυκαστικά

Η αποτελεσματικότητα της απορρόφησης πολλών ιχνοστοιχείων και η ύπαρξη διατροφικών παραγόντων που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των μηρυκαστικών και των μονογαστρικών. Στα μηρυκαστικά, η μικροβιακή πέψη στους προστόμαχους προηγείται της πέψης στο ήνυστρο και στο λεπτό έντερο και διαφέρει εκείνης των άλλων θηλαστικών. Η διατροφή τους είναι πλούσια σε φυτικές ίνες και η πέψη των ινωδών ουσιών γίνεται μέσω μικροβιακής ζύμωσης στη μεγάλη κοιλία (Underwood and Suttle 1999).

Ωστόσο, η σύνδεση των μεταλλικών στοιχείων με τα κλάσματα ινών στη διατροφή και η πρόσδεση των ανόργανων στοιχείων σε μη χωνευμένα ινώδη συστατικά στο γαστρεντερικό σωλήνα μπορεί να τροποποιήσει τη βιοδιαθεσιμότητα μερικών ιχνοστοιχείων στα μηρυκαστικά. Το pH στο περιβάλλον της μεγάλης κοιλίας είναι μόνο ελαφρώς όξινο (6,0 - 6,8), και στη μεγάλη κοιλία, πολλά ιχνοστοιχεία υπάρχουν σε μεγάλο βαθμό σε αδιάλυτη μορφή. Τουλάχιστον κάποια από τα μεταλλικά σύμπλοκα που σχηματίζονται στον προστόμαχο παραμένουν αδιάλυτα ακόμη και κάτω από τις όξινες συνθήκες που βρίσκονται στο ήνυστρο (Spears, 2003).

2.4.3. Ιχνοστοιχεία στη διατροφή των μηρυκαστικών

Η σημασία των ιχνοστοιχείων στη διατροφή των ζώων δεν αμφισβητείται. Όπως υποδηλώνει το όνομα, ακόμη και μικρές ποσότητες από αυτά τα στοιχεία έχουν σημαντικές και ποικίλες επιδράσεις στο ζωικό οργανισμό.

Η λειτουργία των ενζύμων και των ορμονών συνδέεται ουσιαστικά με ιχνοστοιχεία. Αυτός ο σημαντικός ρόλος στο μεταβολισμό, δεν μπορεί να αντικατασταθεί από άλλες θρεπτικές ουσίες, γι' αυτό αποκαλούμε τα ιχνοστοιχεία "απαραίτητα" (αναντικατάστατα).

Για τα βοοειδή, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, το ιώδιο και το σελήνιο είναι μεταξύ των πλέον σημαντικών στοιχείων και συνήθως προστίθενται σε διάφορες συμπληρωματικές ζωοτροφές. Ο σίδηρος έχει μεγάλη συμμετοχή στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων.

Όσον αφορά στη βιοδιαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων από τα τρόφιμα, υπάρχουν σημαντικές διαφορές, λόγω της πρόσδεσής τους με τη μορφή στοιχείων. Σε γενικές γραμμές μπορούν να διακριθούν δύο κύριοι τύποι προσδεμένων στοιχείων:

- Ανόργανα δεσμευμένα ιχνοστοιχεία (θειικά άλατα, οξείδια, χλωρίδια, ανθρακικά)
- Οργανικά δεσμευμένα ιχνοστοιχεία (χηλικές ενώσεις, πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, λιπαρά οξέα, ανάλογα μεθειονίνης)

Τα ανόργανα δεσμευμένα ιχνοστοιχεία είναι πιθανό να έχουν ειδικές αλληλεπιδράσεις και πρέπει να συνδέονται με τους μεταφορείς ώστε να απορροφώνται μέσω του μεταβολισμού. Τα οργανικά, απορροφώνται στο λεπτό έντερο μέσω του αμινοξέο – πεπτιδίου. Η πιο αποδοτική απορρόφηση συμβαίνει όταν τα ιχνοστοιχεία δεσμεύονται σε μεμονωμένα αμινοξέα. Τα ιχνοστοιχεία που βρίσκονται σε χηλική μορφή είναι ένα μίγμα όλων των φυσικώς ενυπαρχόντων αμινοξέων και απορροφώνται μέσω διάφορων μηχανισμών απορρόφησης αμινοξέων στο σώμα (Underwood and Suttle 1999).

2.5. ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΝΙΚΑ

Τα ιχνοστοιχεία ορίζονται από τις εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις τους στο σώμα: η μικρότερη από 50 mg σιδήρου ανά kg ιστού. Με βάση αυτό, οι καθημερινές ανάγκες των ζώων σε ιχνοστοιχεία ανέρχονται σε χιλιοστά. Οι ανάγκες για ιχνοστοιχεία προσδιορίζονται από συγκεκριμένα «μοντέλα» θρεπτικών συστατικών και θρεπτικών απαιτήσεων.

ΣΙΔΗΡΟΣ – ΧΑΛΚΟΣ – ΜΑΓΓΑΝΙΟ – ΙΩΔΙΟ – ΚΟΒΑΛΤΙΟ – ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ – ΣΕΛΗΝΙΟ

Είναι υπεύθυνα για συγκεκριμένες λειτουργίες στον οργανισμό για ορισμένες μεταβολικές διαδικασίες και πρέπει να παρέχονται στον οργανισμό τακτικά μέσω τροφής. Μία βασική λειτουργία των ιχνοστοιχείων είναι ότι δρουν ως ενεργοποιητές και μέρος πολλών ενζύμων. Επιπλέον είναι παρόντα σε πρωτεΐνες και εκτελούν διάφορες εργασίες στο

ορμονικό σύστημα. Ως εκ τούτου, βασικές λειτουργίες, όπως η λειτουργία της αναπαραγωγής εξαρτώνται κατά πολύ από την προμήθεια του οργανισμού σε ιχνοστοιχεία.

2.5.1. Ρύθμιση της απορρόφησης και της απέκκρισης

Για έναν λειτουργικό μεταβολισμό, τα ιχνοστοιχεία πρέπει να είναι πάντα παρόντα σε συγκεκριμένη συγκέντρωση στον στόχο – ιστό. Για να αποφευχθεί η υπερβολική συγκέντρωση και έτσι, ο κίνδυνος δηλητηρίασης, ο μεταβολισμός του ιχνοστοιχείου ελέγχεται αυστηρά μέσω της ομοιοστατικής ρύθμισης. Αυτό σημαίνει ότι η είσοδος και η έξοδος ρυθμίζονται έτσι ώστε το εσωτερικό του σώματος θα έχει πάντοτε την ίδια συγκέντρωση στους διαφορετικούς ιστούς – στόχους. Οι διαδικασίες της απόκτησης, αποθήκευσης και απέκκρισης των ιχνοστοιχείων είναι επικαλυπτόμενες και βρίσκονται πάντα σε μία δυναμική ισορροπία Αφρικής (Mariye et al. 2010, Gwel, Tefera, Muchenje, 2015).

2.5.2. Αλληλεπιδράσεις των ιχνοστοιχείων

Στην πρόσληψη των ιχνοστοιχείων, είναι πάντα σημαντικό να εξετάζονται ορισμένες δυσμενείς αλληλεπιδράσεις με άλλα ιχνοστοιχεία, μακροστοιχεία ή άλλες ενώσεις που υπάρχουν στις πηγές των τροφίμων. Για παράδειγμα μπορεί να δημιουργηθεί φυτικό σύμπλοκο με ψευδάργυρο, χαλκό, μαγγάνιο και σίδηρο και έτσι να επηρεαστεί αρνητικά η απορρόφησή τους εντός του οργανισμού. Οι ολικές ινώδεις ουσίες μπορούν επίσης να εμποδίσουν την απορρόφηση μεταλλικών ιόντων.

Η διατροφή που είναι πλούσια σε ασβέστιο, το πόσιμο νερό ή το ενσίρωμα με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο μπορεί να δημιουργήσουν δύσκολα διαλυτά σύμπλοκα με χαλκό και μαγγάνιο και να μειώσουν δραματικά τη διαθεσιμότητά τους. Σε παρουσία υψηλών επιπέδων μόλυβδου και θεικών, μπορεί να προκύψει θεικός χαλκός ο οποίος είναι δύσκολο διαλυτός και καθόλου χρηστικός για τα μηρυκαστικά. Εάν η διατροφή περιέχει πάρα πολύ θείο, η πρόσληψη του σεληνίου στον οργανισμό επηρεάζεται αρνητικά. Το ασβέστιο και ο φώσφορος αναστέλλουν την απορρόφηση ψευδαργύρου Αφρικής (Mariye et al. 2010, Gwel, Tefera, Muchenje, 2015).

2.5.3. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σε ζωοτροφές και συμπυκνώματα

Κατ' αρχήν, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ζωοτροφές και τα συμπυκνώματα δεν περιέχουν αρκετά ιχνοστοιχεία για να καλύψουν τις ανάγκες των αγελάδων γαλακτοπαραγωγής υψηλών αποδόσεων. Ως εκ τούτου, οι διατροφές πρέπει να συμπληρωθούν με πρόσθετα ιχνοστοιχεία.

Οι αναλύσεις δείχνουν ότι το ενσίρωμα καλαμποκιού έχει χαμηλότερα επίπεδα ιχνοστοιχείων από το χόρτο ενσίρωσης. Στα βοσκοτόπια, η τοποθεσία, οι εγκαταστάσεις του πληθυσμού, η ένταση και η χρησιμοποίηση γονιμοποίησης έχουν μεγάλη επιρροή επί του περιεχομένου των ιχνοστοιχείων.

Τα συμπυκνώματα που στοχεύουν στην ενέργεια είναι διαφορετικά από τα συμπυκνώματα πρωτεϊνών γιατί τα τελευταία είναι πιο πλούσια σε ιχνοστοιχεία από τα πρώτα.

Οι βοσκότοποι αποτελούν την κύρια πηγή τροφής ζώων για τους αγρότες με περιορισμένους κοινόχρηστους πόρους στη Νότια Αφρική. Τα αγρωστώδη δίνουν όγκο στις ζωοτροφές των βοοειδών και των προβάτων, και αποτελούν πηγή απαραίτητων ανόργανων αλάτων όλο το χρόνο. Παρά το γεγονός ότι η φυσική βοσκή παρέχει τα απαραίτητα μέταλλα για να βόσκουν τα ζώα, σπάνια ανταποκρίνεται σε όλες τις απαιτήσεις, ειδικά κατά τη διάρκεια της ξηράς περιόδου (McDowell 1992). Τόσο η βιομάζα της βοσκής όσο και η διαθεσιμότητα των μεταλλικών στοιχείων μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το έδαφος (Ramirez et al. 2004), την εποχή (Scholes και Walker 1993, McDonald et al. 1996), τη σύσταση των ειδών (Tefera et al. 2009), την τοπογραφία (Gizachew et al. 2002) και τη διαχείριση της βόσκησης, δημιουργώντας διακύμανση στη χωροχρονική διανομή των πόρων σε μικρή αλλά και μεγάλη μονάδα κλίμακας γης. Οι Ramirez et al. (2004) ανέφεραν ότι σε περιοχές με θρεπτικά ανεπαρκή εδάφη, μπορεί να υπάρξουν ελλείψεις σε θρεπτικά συστατικά στις ζωοτροφές.

Οι ελλείψεις σε μεταλλικά εδάφη μπορεί να προκαλέσουν την χαμηλή παραγωγή και αναπαραγωγή στα μηρυκαστικά που εξαρτώνται κυρίως από την ανάπτυξη φυσικών βοσκοτόπων (Ndebele et al. 2005). Οι Smaling (1990) και Gizachew et al. (2002) μελέτησαν τους βοσκοτόπους στην Αφρική (Κάτω Σαχάρα), και ανέφεραν πως υπάρχει μειωμένη

παραγωγικότητα των ζώων που βόσκουν σε περιοχές οι οποίες έχουν συγκεντρώσεις σε μεταλλικά στοιχεία κάτω του ιδανικού. Οι χωρικές και χρονικές κατανομές των θρεπτικών συστατικών του εδάφους εξαρτώνται από την ίδια τη φύση του εδάφους, την τοπογραφία, το κλίμα και / ή από τους τύπους και τα επίπεδα των ανθρωπογενών διαταραχών (Kariuki et al. 2010) και τις αλληλεπιδράσεις τους.

Αυτοί οι παράγοντες μπορούν επίσης να επηρεάσουν τα χωροχρονικά πρότυπα της παραγωγής και των συγκεντρώσεων των μεταλλικών στοιχείων των ζωοτροφών. Οι Loganathan et al. (1995) και Gizachew et al. (2002) ανέφεραν ότι κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου, οι μέσες συγκεντρώσεις των περισσότερων μεταλλικών στοιχείων στη φυσική βοσκή τείνουν να είναι υψηλότερες στις πεδινές περιοχές από ότι στις ορεινές περιοχές της βοσκής.

Οι συγγραφείς ανέφεραν επίσης ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων στις πεδιάδες οφείλονται στην υψηλή μεταλλική και οργανική σύσταση του εδάφους των χαμηλών πλαγιών και στην επικράτηση των ειδών τα οποία προσαρμόστηκαν στα περιβάλλοντα υψηλής γονιμότητας. Αναφέρθηκε επίσης από Minson (1990) και Grings et al. (1996) η ύπαρξη εποχιακής διακύμανσης στις συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στους φυσικούς βοσκότοπους. Αυτές οι διαφορές στην ποσότητα και την ποιότητα της διαθέσιμης βοσκής τείνει να επηρεάζει την παραγωγή βοοειδών σε ημιάγονους κοινόχρηστους βοσκοτόπους της Αφρικής (Mariye et al. 2010, Gwel, Tefera, Muchenje, 2015).

2.6. ΕΠΑΡΚΗΣ ΕΦΟΔΙΑΣΜΟΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΗΡΥΚΑΣΤΙΚΑ;

Η ανάγκη για ιχνοστοιχεία καθορίζεται κυρίως από το στάδιο ανάπτυξης, το γάλα ή τη χρήση του βοείου κρέατος και των επιδόσεων των βοοειδών. Έτσι, τα μοσχάρια και τα βοοειδή έχουν διαφορετικές αυξανόμενες ποσοτικά απαιτήσεις από ότι οι υψηλής απόδοσης γαλακτοπαραγωγές αγελάδες. Οι συστάσεις των ιχνοστοιχείων προέρχονται από τις μελέτες δόσης – απόκρισης. Κατά την εξέταση της βιοδιαθεσιμότητας και της ενδιάμεσης αλληλεπίδρασης, υπάρχουν ορισμένα περιθώρια ασφαλείας για την εξασφάλιση επαρκούς εφοδιασμού ιχνοστοιχείων.

Από πρακτική άποψη, η ζήτηση για ιχνοστοιχεία αυξάνεται σε ορισμένα στάδια παραγωγής μιας αγελάδας. Σε περιόδους υψηλών θερμοκρασιών (θερμικό στρες), σε

καταστάσεις άγχους (γύρω από τον τοκετό, ασθένεια) και μάλιστα σε εποχές υψηλής απόδοσης, αναμένονται αυξημένες απαιτήσεις ιχνοστοιχείων.

Η σημασία του όρου βιοδιαθεσιμότητα είναι αρκετά ασαφής, αλλά γενικά περιγράφει την απορρόφηση των μεταλλικών στοιχείων από τον οργανισμό ή / και τη διατήρηση μέσα στον οργανισμό. Θεωρητικά, ένα συμπλήρωμα μεταλλικού στοιχείου που είναι πιο πολύ βιοδιαθέσιμο από ένα άλλο θα παρέχει μεγαλύτερη αναλογία απορροφημένων μετάλλων που θα υποστηρίξουν τη ζωική παραγωγή και την υγεία.

Ένα εργαλείο για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της παροχής ιχνοστοιχείων είναι η ανάλυση του ορού του αίματος. Γι αυτό, μερικά αντιπροσωπευτικά δείγματα από γαλακτοπαραγωγές αγελάδες του κοπαδιού (συμπεριλαμβανομένων υγιών αγελάδων, θηλαζουσών και ξηράς περιόδου) επιλέγονται για να ληφθούν τα δείγματα αίματος από τους κτηνιάτρους. Ανάλογα με τα αποτελέσματα, κάθε έλλειψη αλλά και μεγαλύτερη προμήθεια σε ιχνοστοιχεία, μπορεί να αποφευχθεί. Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι λογικό να αναλυθεί και η ζωοτροφή για το περιεχόμενο ιχνοστοιχείων. Με τον υπολογισμό της πρόσληψης των μεταλλικών στοιχείων που βασίζονται στη διαίτα του ζώου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπληρώματα για να καλυφθούν οι ανάγκες του.

2.6.1. Οργανικά δεσμευμένα ιχνοστοιχεία

Για να αποφευχθούν οι αρνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόργανων αλάτων και ιχνοστοιχείων, τα οργανικά δεσμευμένα ιχνοστοιχεία χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στη διατροφή των βοοειδών με επιτυχία. Συγκεκριμένα, τα χηλικά αμινοξέα λειτουργούν πολύ αποτελεσματικά σαν συνεταιίρος δέσμευσης για τα ιχνοστοιχεία. Αυτό σημαίνει ότι ένα ιόν - ιχνοστοιχείο είναι συνδεδεμένο με ένα χηλικό αμινοξύ. Ο στόχος είναι να βελτιωθεί η βιοδιαθεσιμότητα και έτσι η πρόσληψη των ιχνοστοιχείων. Με αυτόν τον τρόπο η οργανική δεσμευτική μορφή χρησιμοποιεί μια ξεχωριστή διαδικασία απορρόφησης στην εντερική οδό με αποτέλεσμα τις υψηλότερες περιεκτικότητες ιχνοστοιχείων στο αίμα, τον ιστό, κλπ. Η βελτιωμένη περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στο μεταβολισμό είναι η βάση για έναν υγιή και πολύ παραγωγικό οργανισμό.

Πολυάριθμες μελέτες έχουν αποδείξει ότι τα βιολογικά δεσμευμένα ιχνοστοιχεία απορροφώνται πιο αποτελεσματικά. Για παράδειγμα οι Kincaid et al. (1999) ανέφεραν υψηλότερες τιμές του ψευδαργύρου στο ήπαρ των μόσχων, μετά τη συμπλήρωσή τους με

οργανικά δεσμευμένο ψευδάργυρο. Ωστόσο, οι διάφοροι μηχανισμοί μεταφοράς των διαφόρων πηγών ιχνοστοιχείων από την τροφή στο σώμα δεν είναι πλήρως γνωστοί.

Είναι σημαντικό να εξασφαλιστεί ένα επαρκές επίπεδο ιχνοστοιχείων στη διατροφή των υψηλών αποδόσεων βοοειδών. Αυτό απαιτεί γνώση του περιεχομένου των ζωοτροφών, των συμπυκνωμάτων και των ανόργανων στοιχείων, καθώς και συγκεκριμένη χρήση τους στη διατροφή. Επίσης πρέπει να ληφθούν υπόψη οι πιθανές αρνητικές αλληλεπιδράσεις που οφείλονται σε υπερχορήγηση ενός συγκεκριμένου στοιχείου. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό όλα τα μέταλλα και ιχνοστοιχεία που συμπληρώνονται να καλύπτουν πλήρως τις ανάγκες του ζώου. Μια τοξική κατάσταση θα πρέπει να αποφεύγεται σε κάθε περίπτωση,

Οι εφαρμογές οργανικά δεσμευμένων ιχνοστοιχείων έχουν δείξει σαφή θετικά αποτελέσματα στην πράξη, και η χρήση τους αποτρέπει τυχόν αρνητικές αλληλεπιδράσεις. Ακόμα, μελέτες δείχνουν ότι η βιοδιαθεσιμότητα αυξάνεται και έτσι η κατάσταση της απόδοσης και της υγείας των γαλακτοπαραγωγών αγελάδων θα μπορούσε να βελτιωθεί. Επιπλέον τα οργανικά δεσμευμένα ιχνοστοιχεία βοηθούν στη γονιμότητα σε αγελάδες γαλακτοπαραγωγής. Με την υψηλότερη βιοδιαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων, είναι δυνατόν να μειωθούν τα επίπεδα των συμπληρωμάτων ιχνοστοιχείων. Αυτό διασφαλίζει επίσης χαμηλότερη απαλλαγή στην κοπριά που ωφελεί το περιβάλλον και τη γεωργία.

Η ουσία των ανόργανων στοιχείων δεν είναι πάντοτε εύκολο να αποδειχθεί (Underwood & Mertz, 1987), αλλά αυτά που θεωρούνται απαραίτητα για τις κανονικές λειτουργίες του σώματος περιλαμβάνουν (i) τα κύρια στοιχεία, νάτριο (Na), κάλιο (K), ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), φωσφόρο (P), και χλώριο (Cl), (ii) ιχνοστοιχεία, κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), σίδηρο (Fe), ιώδιο (I), μαγγάνιο (Mn), μολυβδαίνιο (Mo), σελήνιο (Se) και ψευδάργυρο (Zn), και (iii) τα «νεότερα» ιχνοστοιχεία, αρσενικό (As), μόλυβδος (Pb), λίθιο (Li), νικέλιο (Ni), πυρίτιο (Si), βανάδιο (V), και, ενδεχομένως, φθόριο (F) και κασσιτέρο (Sn).

Η βιοδιαθεσιμότητα ενός μεταλλικού στοιχείου ή ενός ιχνοστοιχείου ορίζεται ως το κλάσμα του λαμβανόμενου θρεπτικού συστατικού που απορροφάται και στην συνέχεια χρησιμοποιείται για τις κανονικές φυσιολογικές λειτουργίες ενός οργανισμού. Για ορισμένα από τα στοιχεία, αυτό σημαίνει την ενσωμάτωση σε διάφορες μεταλλοπρωτεΐνες, όπως ο Fe στην αιμοσφαιρίνη. Επιπλέον, ορισμένα στοιχεία, όπως το Ca και το Mg, έχουν δομικό ρόλο στα οστά και τα δόντια. Τα περισσότερα στοιχεία αποτελούν αναπόσπαστο μέρος ενός ευρέως φάσματος ενζυμικών συστημάτων, για παράδειγμα το Se στην υπεροξειδάση της γλουταθειόνης.

Οι ομοιοστατικοί μηχανισμοί λειτουργούν σύμφωνα με την απορρόφηση, η οποία αν είναι υψηλή ή χαμηλή ρυθμίζεται όταν η παροχή ενός στοιχείου είναι περιορισμένη ή υπερβολική. Όταν η ποσότητα του στοιχείου που απορροφάται είναι μεγαλύτερη από τις άμεσες απαιτήσεις, η περίσσεια είτε αποθηκεύεται στο σώμα (π.χ. σίδηρος στο ήπαρ), απεκκρίνεται στα ούρα (π.χ. Ca), απεκκρίνεται μέσω γαστρεντερικών εκκρίσεων ή μέσω κυττάρων του εντερικού βλεννογόνου (π.χ. Zn, Cu).

Τα ιχνοστοιχεία που απορροφώνται λιγότερο περιλαμβάνουν το Fe, Zn, Mn και Cr, με την απορρόφηση να ποικίλλει ευρέως, ανάλογα με τη διατροφική κατάσταση (συμπεριλαμβανομένων των καταστάσεων του σώματος) του οργανισμού και τη σύνθεση της διατροφής.

Τα διαιτητικά συστατικά επηρεάζουν σημαντικά την απορρόφηση των περισσότερων από τα θρεπτικώς σημαντικά ιχνοστοιχεία και τα ανόργανα άλατα, με εξαίρεση ίσως το Se και το I. Κάποια συστατικά φυτών, όπως το φυτικό οξύ και τα φαινολικά, μπορεί να έχουν ισχυρή ανασταλτική επίδραση στην απορρόφηση, τα προϊόντα πέψης πεπτιδίου από διαιτητικές πρωτεΐνες μπορούν να ενισχύσουν ή να αναστείλουν την απορρόφηση ανάλογα με τη φύση τους, και υπάρχουν πολλές αλληλεπιδράσεις στα ανόργανα άλατα.

2.6.2. Απορρόφηση και μεταβολισμός

Ca - Ασβέστιο

Το Ca απορροφάται στο έντερο μέσω δύο οδών, τη διακυτταρική και την παρακυτταρική (Bronner, 1987). Η διακυτταρική είναι κορεσμένη και υπόκειται στη φυσιολογική και διατροφική ρύθμιση μέσω της βιταμίνης D, ενώ η παρακυτταρική οδός είναι μη κορεσμένη, ουσιαστικά ανεξάρτητη από τη διατροφική και φυσιολογική ρύθμιση, και είναι εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση.

Φυτικά τρόφιμα

Η απορρόφηση Ca από ένα σιτηρέσιο που περιέχει οξαλικό Ca είναι μικρότερη από ότι σε ένα σιτηρέσιο που περιέχει ανθρακικό Ca (Heaney et al., 1990). Τα φυτικά μειώνουν την απορρόφηση Ca (McCance & Widdowson, 1942, Reinhold κ.ά. 1973).

CHROMIUM - Χρόμιο

Στα ζώα, έχουν σημειωθεί αλληλεπιδράσεις του Cr με το Zn, Fe, V και Ca. Ομοίως, η υπεροχή του Fe αναστέλλει την απορρόφηση του Cr, υποδεικνύοντας ότι το Cr και το Fe μοιράζονται επίσης ένα κοινό μηχανισμό γαστρεντερικής μεταφοράς. Μελέτες σε ζώα δείχνουν ότι ορισμένα αμινοξέα και το νικοτινικό οξύ, αυξάνουν την απορρόφηση Cr ενώ το Zn και το Fe την μειώνουν.

COPPER - Χαλκός

Τα διαιτητικά συστατικά που μπορούν να επηρεάσουν τη βιοδιαθεσιμότητα του Cu περιλαμβάνουν αμινοξέα και πρωτεΐνες, υδατάνθρακες (φρουκτόζη), διαιτητικές ίνες, φυτικό, ασκορβικό οξύ και άλλα ανόργανα στοιχεία (Fe, Zn, Mo) που μπορεί να αλληλεπιδράσουν με το Cu. Τα αμινοξέα, οι πρωτεΐνες και η φρουκτόζη αυξάνουν την απορρόφηση του Cu, ενώ το ασκορβικό οξύ και φυτικό τη μειώνουν. Τα φάρμακα, όπως τα αντιόξινα, μπορεί επίσης να επηρεάσουν αρνητικά την απορρόφηση του Cu. (Fairweather – Taits, Hurrellf, 1996).

Η συγκέντρωση του Cu στο ήπαρ των μηρυκαστικών συσχετίζεται με το βιοδιαθέσιμο Cu στη διατροφή των μηρυκαστικών (McDowell, 1992). Στα πρόβατα, το ήπαρ περιέχει περίπου το ήμισυ του συνολικού Cu στο σφάγιο (Langlands et al., 1984). Επιπλέον σε βιοδιαθέσιμο διαιτητικό Cu, η συγκέντρωση του Cu στο ήπαρ επηρεάζεται από φυσιολογικές ανάγκες (π.χ., την ανάπτυξη του εμβρύου). Σε έγκυες αγελάδες που τρέφονται με 5,5 ppm Cu, το ηπατικό Cu μειώνεται συνεχώς μέχρι τον τοκετό κατά τη διάρκεια 8 εβδομάδων χωρίς την περίοδο της λοχείας. Ωστόσο, η διαιτητική συμπλήρωση 10 ppm Cu εμποδίζει την πτώση στο ηπατικό Cu (Xin et al., 1993). Η πρόσληψη Zn, Fe, Mo, και S επηρεάζουν τη χρησιμοποίηση Cu (McDowell, 1992). Μεγάλη πρόσληψη Zn μπορεί να μειώσει τις συγκεντρώσεις του Cu στο πλάσμα και το ήπαρ των βοοειδών και των προβάτων (Ott et al, 1966, Kincaid κ.ά., 1976). Το διαιτητικό Mo μπορεί να αναστέλλει την πρόσληψη και τη χρησιμοποίηση του Cu. (Kincaid, 1999).

IODINE - Ιώδιο

Το ποσό του βιοδιαθέσιμου I σε μια διατροφή εξαρτάται κυρίως από το επίπεδο του I και όχι τόσο από τη χημική μορφή και τα διαιτητικά συστατικά. Ωστόσο, ορισμένοι παράγοντες, όπως η ανεπάρκεια Se παίζουν δευτερεύοντα ρόλο. Ελάχιστες μετρήσεις έχουν

γίνει για τη βιοδιαθεσιμότητα του I από τα τρόφιμα. Υποτίθεται ότι είναι υψηλή, με ορισμένες εξαιρέσεις

IRON - Σίδηρος

Το Fe απορροφάται εντός των κυττάρων του βλεννογόνου του λεπτού εντέρου, κυρίως στο δωδεκαδάκτυλο, μέσω μίας ενεργού, κορεσμένης διεργασία (Charlton & Bothwell, 1983). Το φυτικό οξύ (μυοϊνοσιτόλη εξαφωσφατάση) βρίσκεται σε δημητριακά και σπόρους και είναι ένας καθοριστικός παράγοντας της χαμηλής βιοδιαθεσιμότητας Fe σε αυτά τα τρόφιμα. Θεωρείται ότι σχηματίζεται ένα αδιάλυτο σύμπλοκο με το Fe, άλλα μέταλλα και προϊόντα αποικοδόμησης πεπτιδίου στον εντερικό αυλό, από την οποία το Fe δεν μπορεί να απορροφηθεί (Hurrell et al. 1992).

Η αποικοδόμηση του φυτικού οξέος στα πίτουρα σιταριού απομακρύνει σχεδόν πλήρως την ανασταλτική επίδραση του πίτουρου στην απορρόφηση Fe (Hallberg 1987 et al.)

Το φυτικό οξύ είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην ανασταλτική απομονωμένη πρωτεΐνη σόγιας.

MANGANESE - Μαγγάνιο

Η απορρόφηση του Mn είναι σχετικά αναποτελεσματική, γενικά λιγότερο από 5%. Η ομοιοστατική ρύθμιση του Mn προκαλείται κυρίως μέσω της απέκκρισης (κυρίως μέσω της χολής) και όχι μέσω της ρύθμισης της απορρόφησης (Korc, 1988? Keen & Zidenberg Cherr, 1990). Το πιο απορροφήσιμο Mn μεταφέρεται μέσω cc-2-μακροσφαιρίνης (ως Mn^{2+}) και τρανσφερίνη (ως Mn^{3+}).

Στα ζώα, οι υψηλές ποσότητες Ca, P και οι φυτικές ίνες αυξάνουν την απαίτηση του Mn, πιθανώς μέσω του σχηματισμού αδιάλυτων συμπλοκών Mn, με αποτέλεσμα τη μείωση του διαλυτού διαθέσιμου κλάσματος για απορρόφηση (Keen & Zidenberg - Cher, 1990), (Fairweather – Taits, Hurrellf, 1996).

Zinc - Ψευδάργυρος

Στα μηρυκαστικά, οι συγκεντρώσεις Zn στο πλάσμα μειώνονται κατά τη διάρκεια ανεπάρκειας Zn. Οι Neathery et al. (1973a) βρήκαν ότι μειώθηκε ο Zn στο πλάσμα του αίματος (0,79 έναντι 0,96 ppm Zn) μετά από 6 εβδομάδες σε αγελάδες που τρέφονταν με 17 έναντι 40 ppm Zn.

Selenium - Σελήνιο

Οι μετρήσεις για την εκτίμηση της κατάστασης του ζωικού κεφαλαίου σε Se περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις του Se στο ήπαρ, στον ορό, και στο πλήρες αίμα, η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx) δραστηριοποιείται στα ερυθροκύτταρα και το συκώτι (Kincaid, 1995). Στον ορό των αγελάδων, το Se συνδέεται με τη λευκωματίνη, τη GPx και τη σεληνοπρωτεΐνη P (Awadeh et al., 1998). Αυτές οι διάφορες μετρήσεις μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικές ερμηνείες, εκτός εάν ληφθούν υπόψη το επίπεδο και η χημική μορφή του διαιτητικού Se.

3. ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΤΥΡΙΩΝ

Η αναλογία σταθερών ισοτόπων C και N της καζεΐνης, που μετράται με τη χρήση της τεχνικής Isotope ratio Mass Spectrometry (IRMS), έχει τη δυνατότητα να διακρίνει το πεκορίνο που παράγεται στη Σαρδηνία από αυτό που παράγεται στη Σικελία και την Απουλία, όπως επίσης και τη μοτσαρέλα από βουβάλι που προέρχεται από δύο διαφορετικές περιοχές της νότιας Ιταλίας. Μαζί με την ισοτοπική αναλογία των άλλων βιοστοιχείων (S και H της καζεΐνης και C και O της γλυκερόλης), αυτή η αναλυτική προσέγγιση επιτρέπει να διαχωρίζονται διαφορετικά ευρωπαϊκά τυριά προερχόμενα από τη Γαλλία, την Ιταλία και την Ισπανία, το τυρί Emmental από τη Φινλανδία, από τη Βρετανία και το Savoy, το τυρί Peretta της Σαρδηνίας, από τυριά ανταγωνιστές που παράγονται στη Βόρεια Ευρώπη. Η στοιχειακή σύνθεση, χρησιμοποιώντας την φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ή οπτική φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES, MS), επιτρέπει τη διαφοροποίηση βουβαλίσιας μοτσαρέλας από δύο περιοχές της Νότιας Ιταλίας (με σημαντικά στοιχεία: Li, Mg, K και Ca) και των Emmental, Edam και τυριών προερχόμενων από κατσίκια από διάφορες ευρωπαϊκές χώρες (Ca, Cu, Mn, Na, Zn, I, Mo, Cr, Hg, V, Mg, Hg, V, Ba). Μια μελέτη δείχνει ότι ο συνδυασμός της αναλογίας σταθερών ισοτόπων και των στοιχειακών δεδομένων (Ba, Ca, K, Mg, Rb, ¹³Ccasein, ¹⁵Ncasein και ¹⁸Oglycerol) βελτιώνει τη διάκριση μεταξύ αλπικών τυριών ΠΟΠ. (Camin, Wehrens, Bertoldi, Bontempo, Ziller, Perin, 1999, 2006)

Προκειμένου να προσδιοριστεί η γνησιότητα των τυπικών γαλακτοκομικών προϊόντων είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η γεωγραφική προέλευση του γάλακτος και του τελικού προϊόντος που λαμβάνεται από αυτήν. Έχουν χρησιμοποιηθεί κλασικές τεχνικές, όπως ιοντική χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPIC), φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP- AES), πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) και τεχνική Isotope ratio Mass Spectrometry (IRMS), για τον προσδιορισμό διαφορετικών ενώσεων σε συνδυασμό με χημειομετρικές μεθόδους, όπως και για τον γεωγραφικό χαρακτηρισμό των τυριών μοτσαρέλα από βουβαλίσιο γάλα που προέρχεται από δύο περιοχές της Νότιας Ιταλίας.

Οι ισοτοπικές αναλογίες ($^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ και $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$) και άλλες μεταβλητές φάνηκαν να επηρεάζονται από τη συγκεκριμένη περιοχή προέλευσης των δειγμάτων γάλακτος, ενώ τα δεδομένα NMR, μαζί με τις ισοτοπικές αναλογίες, ήταν χρήσιμα για τη διάκριση των δειγμάτων της μοτσαρέλας.

Όσον αφορά στα δείγματα μοτσαρέλας από βουβαλίσιο γάλα, μόνο η σύζευξη των ισοτοπικών παραμέτρων με τα δεδομένα NMR προσδιορίστηκαν με εκχυλίσματα μοτσαρέλας σε υγρή μορφή που επιτρέπουν ορθά αποτελέσματα για τη διάκριση της γεωγραφικής προέλευσης. Αυτό οφειλόταν σε ενώσεις που προέρχονται από τη μεταβολική δραστηριότητα, οι οποίες συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ωρίμανσης της μοτσαρέλας. Το πείραμα αυτό θα πρέπει να επαναληφθεί σε επόμενα έτη και σε έναν υψηλότερο αριθμό δειγμάτων προκειμένου να εκτιμηθεί η ετήσια μεταβλητότητα. Η μελλοντική έρευνα αυτού του πειράματος θα αποτελείται από την επέκταση αυτής της μεθόδου για τον χαρακτηρισμό των άλλων παραδοσιακών τυριών. (Brescia et al., 2004)

Σε πείραμα εντοπίστηκαν οι δείκτες προέλευσης του τυριού bryndza βάσει των στοιχείων (περίπου 36 διαφορετικά στοιχεία, που αναφέρονται στο "σλοβακικό γεωχημικό άτλαντα του εδάφους". Σύμφωνα με μεταβλητότητες τους, τα Ba, Cu, Cr, Hg, Mg, Mn, Ni, V παρουσιάστηκαν ως οι καλύτεροι δείκτες της γεωγραφικής ταυτότητας. Η μελέτη της γεωγραφικής μεταβλητότητας και της ταυτότητας ενός τυπικού πρόβειου τυριού bryndza της κεντρικής Ευρώπης, έδειξε κάποιες σημαντικές διαφορές ως προς το περιεχόμενο ορισμένων στοιχείων. Οι στοιχειακοί δείκτες Ba, Cu, Cr, Mg, Ni επέτρεψαν την αποτελεσματική ταυτοποίηση του τυριού bryndza στην πλειονότητα των δειγμάτων από περιοχές παραγωγής της Σλοβακίας. Για την επιτυχή πολυπεριφερειακή διαφοροποίηση της προέλευσης τυριών

bryndza σε Σλοβακία, Πολωνία και Ρουμανία, τα Cr, Hg, Mn & V βρέθηκαν να είναι οι καλύτεροι στοιχειακοί δείκτες (Korenovska & Suhaj, 2006).

Άλλη μελέτη έδειξε ότι η συγκέντρωση επιλεγμένων μετάλλων και ιχνοστοιχείων σε αγελαδινά τυριά τύπου Emmental και Edam μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με ποικίλες χημειομετρικές διαδικασίες αναγνώρισης προτύπων, προκειμένου να αναπτυχθούν κανόνες ταξινόμησης για τον έλεγχο της αυθεντικότητας των τυριών. Στα σύνολα δεδομένων της δοκιμής που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή περιλαμβάνονται δείγματα από διαφορετικές προελεύσεις που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των δύο ετών παραγωγής τους. Διαπιστώθηκε ότι οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των στοιχείων επιτρέπουν την αρκετά αποτελεσματική διάκριση των τυριών. Μεταξύ των κλασικών μεθόδων αναγνώρισης εφαρμόστηκε ο κανόνας ταξινόμησης που αναπτύχθηκε από την Canonical διακριτική ανάλυση, η οποία ήταν η πλέον κατάλληλη για τους σκοπούς της αυθεντικότητας με ποσοστά σωστής κατηγοριοποίησης και πρόβλεψης σε εύρος 85.9 - 93 % (Korekova & Suhaj, 2008).

4. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ (Rare Earth Elements REEs)

Ο όρος σπάνιες γαίες περιλαμβάνει τα στοιχεία σκάνδιο (21), ύτριο (39), λανθάνιο (57) και τα 14 χημικά στοιχεία μετά το λανθάνιο (58-71) που ονομάζονται λανθανοειδή. Ονομάστηκαν έτσι εξαιτίας της σχετικά μικρής τους φυσικής αφθονίας. Οι περισσότερες σπάνιες γαίες απομονώθηκαν τον 18^ο και 19^ο αιώνα ως οξειδία σπάνιων μετάλλων. Εξαιτίας της δραστικότητάς τους, ήταν δύσκολο να εξαχθούν σαν καθαρό μέταλλο. Επιπλέον δεν είχαν αναπτυχθεί αποτελεσματικές διαδικασίες διαχωρισμού μέχρι τον 20^ο αιώνα λόγω της μεταξύ τους φυσικό - χημικής ομοιότητας. Όλες οι Σπάνιες Γαίες τελικά ταυτοποιήθηκαν στη διάρκεια του 20ού αιώνα. Το προμήθειο, ως το σπανιότερο, δεν είχε εντοπιστεί μέχρι το 1945, και το καθαρό λουτέτιο μέχρι το 1953 (Emsley, 2001). Μόλις τα τελευταία 50 χρόνια έχουν βγει οι σπάνιες γαίες στο εμπόριο.

Στη φύση, οι σπάνιες γαίες βρίσκονται σε διάφορα ορυκτά πετρώματα, όπως ο μοναζίτης (monazite) και ο μπαστναζίτης (bastnasite) τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανική παραγωγή. Οι περισσότερες δεν είναι τόσο «ασυνήθιστες» στη φύση, όπως δηλώνει το όνομά τους. Το δημήτριο (Ce), το πιο άφθονο στοιχείο από τις Σπάνιες Γαίες, καταλαμβάνει περισσότερη έκταση στο φλοιό της γης από ότι ο χαλκός ή ο μόλυβδος. Πολλές

Σπάνιες Γαίες είναι πιο συχνές από τον κασσίτερο (Sn) και το μολυβδαίνιο (Mo). (Taylor and McClelland 1985)

Το προμήθειο (Pm), από τα πιο γνωστά τεχνητά στοιχεία, εμφανίζεται σε μικροποσότητες σε φυσικά υλικά, διότι δεν έχει σταθερά ισότοπα. Οι λανθανίδες με μικρούς ατομικούς αριθμούς είναι γενικά πιο άφθονες στο φλοιό της γης από εκείνες με υψηλό ατομικό αριθμό. Ακόμη τα στοιχεία με άρτιο ατομικό αριθμό είναι σε μεγαλύτερη αφθονία από αυτά με περιττό. Το τελευταίο φαινόμενο αποτελεί τον κανόνα των Oddon - Harkins, ο οποίος ισχύει γενικά για όλα τα στοιχεία, αλλά πολύ πιο έντονα στην περίπτωση των σπάνιων γαιών. (Sonich-Mullin, C., 2012)

Οι λανθανίδες έχουν κατηγοριοποιηθεί σε δύο ομάδες: τις ελαφριές σπάνιες γαίες (LREEs) – από λανθάνιο ως ευρώπιο ($Z = 57$ ως 63) και τις βαριές σπάνιες γαίες (HREEs) – από γαδολίνιο ως λουτέτιο ($Z = 64$ ως 71). Αν και το ύτριο είναι το ελαφρότερο στοιχείο από τις σπάνιες γαίες, συνήθως δε ομαδοποιείται με τις HREEs γιατί είναι χημικά και φυσικά παρόμοιος.

Οι Σπάνιες Γαίες συνήθως βρίσκονται σε τρισθενή κατάσταση (εκτός από το Ce^{+4} και το Eu^{+2} σε ορισμένα περιβάλλοντα) και έχουν παρόμοια ιοντική ακτίνα. Μια αύξηση στον ατομικό αριθμό των λανθανιδών δεν συνοδεύεται από αλλαγή στο σθένος. Οι λίγες χημικές και φυσικές διαφορές που υπάρχουν μέσα στην ομάδα των Σπάνιων Γαιών προκαλούνται από μικρές διαφοροποιήσεις στην ιοντική ακτίνα και γενικά μπορούν να οδηγήσουν στο διαχωρισμό τους σε ελαφριές ή βαριές όπως αναφέρθηκε παραπάνω. (Taylor and McClelland 1985, Emsley 2001)

Οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων καθορίζονται από τα ηλεκτρόνια σθένους και από τους δεσμούς που μπορούν να σχηματιστούν από ένα άτομο. Οι REEs διαφέρουν από τα άλλα μέταλλα, καθώς τα ηλεκτρόνια σθένους τους είναι κατανεμημένα στην 4f στοιβάδα. Η 4f στοιβάδα βρίσκεται εσωτερικά, καθώς εξωτερικά βρίσκονται οι μεγαλύτερες στοιβάδες $5s^2$ και $5p^6$. Σε αυτό οφείλονται οι παρόμοιες χημικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών. Εξαιτίας της τρισθενούς οξειδωτικής τους κατάστασης, οι σπάνιες γαίες παρουσιάζουν υψηλή τάση για ιοντικούς δεσμούς. Έτσι μπορεί να σχηματιστεί ένας μεγάλος αριθμός από οργανικά και ανόργανα άλατα σπάνιων γαιών (Sonich-Mullin, 2012).

Σπάνιες Γαίες (Λανθανίδες & Ακτινίδες)

Periodic Table
of the Elements

* Lanthanide Series
 + Actinide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Εικόνα 4.α. Οι Σπάνιες Γαίες στον Περιοδικό Πίνακα

Τα χαρακτηριστικά των λανθανιδών:

- 1) Παρόμοιες φυσικές ιδιότητες για όλα τα στοιχεία.
- 2) Η +3 οξειδωτική βαθμίδα επικρατεί σε όλα τα μέταλλα, κατά κύριο λόγο.
- 3) Οι αριθμοί σύνταξης (δηλαδή πόσους υποκαταστάτες έχει στα σύμπλοκα) είναι μεγαλύτεροι από 6 (συνήθως 8 – 9) στις σύμπλοκες ενώσεις τους.
- 4) Υπάρχει μια τάση μείωσης του αριθμού σύνταξης όσο μειώνεται η ιοντική ακτίνα τους. (δηλαδή λιγότερους υποκαταστάτες)
- 5) Προτιμούν ‘σκληρούς’ δότες ηλεκτρονίων (όπως O, F).
- 6) Τα ιοντικά σύμπλοκα μπορούν να ανταλλάζουν υποκαταστάτες πολύ γρήγορα.

Πίνακας 1: Μερικές ιδιότητες των ιόντων των λανθανιδίων

	ΗΔ του μετάλλου	ΗΔ των Ln^{3+}	Χρώματα των Ln^{3+}	Θεωρητική Κατάσταση ($2S+1L_J$)	$\mu_{\text{L}}(\text{Hund})$	$\mu_{\text{L}}(\text{Van Vleck})$	$M(\text{phen})_3$	$M(\text{Cp})_3$	$M(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$M(\text{dmp})_3$
Λανθάνιο	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^0$	Αχρωμο	1S_0	0	0	0	0	0	0
Σέριο	$4f^1 5d^1 6s^2$	f^1	Αχρωμο	$^2F_{5/2}$	2.54	2.56	2.46	2.46	2.39	-
Πρασεόδομο	$f^2 s^2$	f^2	Πράσινο	3H_4	3.58	3.62	3.48	3.61	3.62	3.65
Νεοδόμο	$f^3 s^2$	f^3	Μωβ	$^4I_{9/2}$	3.62	3.68	3.44	3.63	3.62	3.6
Προμήθειο	$f^6 s^2$	f^4	Ροζ	5I_4	2.68	2.83	-	-	-	-
Σαμάριο	$f^6 s^2$	f^5	Υποκίτρινο	$^6H_{5/2}$	0.845	1.6	1.64	1.54	1.54	2.05
Ευρόπιο	$f^7 s^2$	f^6	Αχρωμο	7F_0	0	3.45	3.36	3.74	3.61	3.5
Γαδολίνιο	$f^7 d^1 s^2$	f^7	Αχρωμο	$^8S_{7/2}$	7.94	7.94	7.97	7.98	7.95	7.7
Τέρβιο	$f^8 s^2$	f^7	Απαλό ροζ	7F_6	9.72	9.7	9.81	8.9	9.6	9.6
Δυσπρόσιο	$f^{10} s^2$	f^9	Υποκίτρινο	$^6H_{15/2}$	10.60	10.6	10.6	10.0	10.5	10.3
Όσμιο	$f^{11} s^2$	f^{10}	Κίτρινο	5I_8	10.61	10.6	10.7	10.2	10.5	10.0
Ερβίο	$f^{12} s^2$	f^{11}	Ροζ	$^6H_{15/2}$	9.58	9.6	9.46	9.45	9.55	9.3
Θουόλιο	$f^{13} s^2$	f^{12}	Αχρνοπράσινο	3H_5	7.56	7.6	7.51	7.1	7.2	7.2
Υπέρβιο	$f^4 s^2$	f^3	Αχρωμο	$^7F_{7/2}$	4.54	4.54	4.47	4.0	4.4	4.3
Λουτέτιο	$f^4 d^1 s^2$	f^4	Αχρωμο	1S_0	0	0	0	0	0	0
Υτταριο	$[\text{Kr}]4d^1 5s^2$	$[\text{Kr}]$	Αχρωμο	1S_0	0	0	0	0	0	0

Εικόνα 4.β. Ορισμένες από τις ιδιότητες ιόντων των λανθανιδίων(Πλακατούρας, 2012)

Σήμερα, οι σπάνιες γαίες αποτελούν μέρος πολλών καθημερινών συσκευών που χρησιμοποιούνται όπως τηλεοράσεις, «έξυπνα» κινητά και υπολογιστές. Επιπλέον, βρίσκονται στην ιατρική τεχνολογία, στην πυρηνική μηχανική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε στρατιωτικές συσκευές, ακόμη και στα διαστημόπλοια. Επιπλέον, οι σπάνιες γαίες περιέχονται σε φάρμακα που χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία της υπερφωσφαταιμίας σε ασθενείς με χρόνια νεφρική ανεπάρκεια και για τη θεραπεία εγκαυμάτων. Λόγω των παραμαγνητικών ιδιοτήτων τους, οι σπάνιες γαίες, ειδικά το γαδολίνιο, έχουν επίσης θεσπιστεί σαν παράγοντες αντίθεσης στην απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού και υπολογιστικής τομογραφίας. Ακόμη οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται συχνά στη βιομηχανία για την παραγωγή πρόσθετων γυαλιού, ως φθορίζοντα υλικά, καταλύτες, κεραμικά, αναπτήρες, μαγνήτες ή συμπυκνωτές. Στο μέλλον, μεταξύ άλλων χρήσεων, οι σπάνιες γαίες πιθανώς θα χρησιμοποιηθούν στην θεραπεία του καρκίνου, τη θεραπεία και την πρόληψη της οστεοπόρωσης και της αθηροσκλήρωσης, καθώς και τη μεταμόσχευση οργάνων.(Redling, 2006)

4.1. Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΗ ΖΩΟΤΕΧΝΙΑ

Χρησιμοποιούνται περισσότερο ευρέως στη γεωργία, κυρίως στην Κίνα. Ακόμη τις συναντούμε σε τροφές ζώων ως προωθητικά ανάπτυξης.(Andrès, et al., 2008) Σχετικά με την χρήση τους στη ζωική παραγωγή, έχει αναφερθεί ότι η χαμηλή συγκέντρωση σε σπάνιες γαίες ως συμπλήρωμα διατροφής μπορεί να βελτιώσει τόσο την αύξηση του σωματικού βάρους, όσο και το ποσοστό μετατρεψιμότητας της τροφής σε σχεδόν όλες τις κατηγορίες των εκτρεφόμενων ζώων, συμπεριλαμβανομένων των χοίρων, των βοοειδών, των προβάτων και των κοτόπουλων. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν αυξήσεις στην παραγωγή γάλακτος και αυγών, λόγω της εφαρμογής σπάνιων γαιών σε αγελάδες γαλακτοπαραγωγής και σε ωοτόκες όρνιθες. (Redling, 2006)

4.2. ΜΠΟΡΟΥΝ ΟΙ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΟΥΝ ΑΚΟΜΑ ΕΝΑΝ ΔΕΙΚΤΗ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ;

Με αυτό το ερώτημα οργανώθηκε η συγκεκριμένη έρευνα. Εκτός από την εγκυρότητα των παραγωγών αναφορικά με τις γεωγραφικές ενδείξεις που αναγράφονται σε ετικέτες των προϊόντων και την πιστοποίηση που θα μπορούσε κάποιος καταναλωτής να λάβει από τα Πρότυπα εμπορίας γεωργικών προϊόντων από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα, υπάρχουν αρκετές μέθοδοι, όπως προαναφέρθηκε, οι οποίες είναι κατάλληλες για τον προσδιορισμό της αυθεντικότητας των προϊόντων.

Στην προκειμένη περίπτωση, έγινε για πρώτη φορά, η προσπάθεια να διερευνηθεί αν οι Σπάνιες Γαίες μπορούν να αποτελέσουν έναν δείκτη αυθεντικότητας των ελληνικών τυριών «Γραβιέρα».

- **ΛΙΓΑ ΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΓΡΑΒΙΕΡΑ**



Η γραβιέρα είναι είδος ελληνικού σκληρού κίτρινου τυριού. Το όνομά του είναι παραφθορά του γκρυγιέρ ή γκρουγιέρ (gruyère), του ελβετικού τυριού που προέρχεται από την ομώνυμη πόλη, Γκρυγιέρ. Είναι και τα δύο τυριά με παρόμοια διαδικασία ωρίμανσης, ωστόσο έχουν διαφορετική γεύση και σύσταση καθώς η γραβιέρα παρασκευάζεται αποκλειστικά με πρόβειο ή αιγοπρόβειο γάλα ενώ το γκρυγιέρ παρασκευάζεται με αγελαδινό γάλα. Υπάρχουν διάφορα είδη γραβιέρας που παρασκευάζονται στην Ελλάδα, όπου είναι το δεύτερο πιο δημοφιλές τυρί μετά την φέτα.

Η παραγωγή ελληνικών τυριών βοηθά στην ανάπτυξη της ελληνικής τυροκομίας και κατ' επέκταση, στην ανάπτυξη της οικονομίας της χώρας.

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (1998) τα παρακάτω τυριά, παραγόμενα με τους όρους που περιγράφονται, διακρίνονται να φέρουν το αντίστοιχο όνομα ως προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης εντός και εκτός της χώρας.(Μάντη, 2011).

ΓΡΑΒΙΕΡΑ ΑΓΡΑΦΩΝ

Περιγραφή:

Σκληρό επιτραπέζιο τυρί, κυλινδρικού σχήματος, που παράγεται αποκλειστικά παραδοσιακά από γάλα πρόβειο, ή μίγματα αυτού με γίδινο, το οποίο δεν υπερβαίνει το 30% κατά βάρος. Είναι ένα σκληρό τυρί με ευχάριστη υπόγλυκη γεύση και πλούσιο άρωμα, άριστης ποιότητας. Έχει μέγιστη υγρασία 38% και ελάχιστη λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού 40%.

Γεωγραφική περιοχή: Περιοχή Αγράφων νομού Καρδίτσας

Μέθοδος παραγωγής:

Η πήξη του γάλακτος γίνεται στους 34 – 36 βαθμούς Κελσίου με πυτιά. Το πήγμα διαιρείται μετά από 25 – 35 λεπτά και αναθερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση στους 48 – 52 βαθμούς. Πιέζεται για μία μέρα, παραμένει σε ξύλινα ράφια μέχρι 2 μέρες για να στεγνώσει και τοποθετείται σε 18 – 20 B για 2 – 4 ημέρες. Η ωρίμανση γίνεται αρχικά στους 12 – 15 βαθμούς με σχετική υγρασία περίπου 85%, στη συνέχεια στους 16 – 18 βαθμούς και ολοκληρώνεται στους 12 – 15 βαθμούς και σχετική υγρασία 90 – 95%. Ο ελάχιστος χρόνος ωρίμανσης είναι 3 μήνες.

Δεσμός:

Οι νομάδες κτηνοτρόφοι και κύρια οι αιγοπροβατοτρόφοι αποτέλεσαν την αρχαιότερη παραγωγική τάξη των Αγράφων. Στην περίοδο της τουρκοκρατίας και στο διάστημα της επανάστασης των Αγραφιωτών ενάντια στους Τούρκους (1821 – 1877), το γάλα και το τυρί ήταν η μοναδική τροφή τους. Από την απελευθέρωση της Θεσσαλίας και μετά (1881) η αιγοπροβατοτροφία ανθεί. Τότε (1888), είναι που παράγεται από τον Ρεϋνόλδο Δημητριάδη το πρώτο βελτιωμένο ελληνικό σκληρό τυρί που ονομάστηκε τυρός Αγράφων και που αργότερα επεκτάθηκε σε όλο το νομό Καρδίτσας με την ονομασία Γραβιέρα Αγράφων.

ΓΡΑΒΙΕΡΑ ΚΡΗΤΗΣ

Περιγραφή:

Σκληρό επιτραπέζιο τυρί κυλινδρικού σχήματος, με συμπαγή ελαστική μάζα την οποία υπάρχουν οπές και το οποίο παράγεται παραδοσιακά από γάλα πρόβειο ή μίγμα αυτού με γίδινο το οποίο δεν υπερβαίνει το 20% κατά βάρος. Έχει μέγιστη υγρασία 38%, ελάχιστη λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού 40% και μέγιστη περιεκτικότητα σε αλάτι 2%. Είναι εκλεκτό επιτραπέζιο τυρί με ευχάριστη υπόγλυκη γεύση και πλούσιο άρωμα.

Γεωγραφική περιοχή: Νομοί Χανίων, Ρεθύμνης, Ηρακλείου και Λασιθίου

Μέθοδος παραγωγής:

Η πήξη του γάλακτος γίνεται στους 34 – 36 βαθμούς Κελσίου. Ακολουθεί διαίρεση του πήγματος μετά από 30 λεπτά και αναθέρμανση υπό συνεχή ανάδευση στους 50 – 52 βαθμούς. Κατόπιν, εξάγεται το τυρόπηγμα, τοποθετείται σε καλούπια και υποβάλλεται σε πίεση για λίγες ώρες. Στη συνέχεια το τυρί παραμένει για μία μέρα σε θερμοκρασία 14 – 16 βαθμούς και σχετική υγρασία 85% περίπου και ακολούθως μπαίνει σε άλμη 18 – 20 Β για 2 – 5 ημέρες ανάλογα με το μέγεθος του τυριού. Ακολούθως εξάγεται από την άλμη και οδηγείται για ωρίμανση σε θαλάμους θερμοκρασίας 14 – 18 βαθμούς και σχετική υγρασία 85 – 90% για 3 μήνες τουλάχιστον. Παράλληλα διενεργούνται μέχρι 10 επιφανειακά αλατίσματα και αναστροφές των τυριών.

Δεσμός:

Η γραβιέρα Κρήτης είναι ένα από τα πιο φημισμένα ελληνικά τυριά τύπου γραβιέρας και παρασκευάζεται στην Κρήτη. Σε αναφορές από τη Βυζαντινή περίοδο περιγράφεται «...εκ των κατά τόπους κατασκευαζόμενων τυριών, εξ ου εμφανίζεται και η ακμή της τυροκομίας, αναφέρεται ο Κρητικός τυρός...». Το 1815 αναφέρεται η Παρασκευή τυριού καλής φήμης στην Κρήτη, λόγω της οποίας εμπορεύεται σε περιοχές εκτός Κρήτης: «...η Πελοπόννησος κάμνει αρκετόν τύρον καθώς και η Κρήτη και τα πωλούν εις κομμάτια στρογγυλά, επίπεδα εις το Αρχιπέλαγος και Κωνσταντινούπολιν, πλην και αυτά είναι άπαχα και με πολύ άλας έξω, μόνον από μερικά Κρητικά επί τόπου καμωμένα καλά».

ΓΡΑΒΙΕΡΑ ΝΑΞΟΥ

Περιγραφή:

Σκληρό επιτραπέζιο τυρί, κυλινδρικού σχήματος που παράγεται παραδοσιακά αποκλειστικά από γάλα αγελαδινό ή μίγμα αυτού με πρόβειο και γίδινο σε αναλογία των τελευταίων όχι μεγαλύτερη του 20% κατά βάρος. Έχει μέγιστη υγρασία 38% και ελάχιστη λιποπεριεκτικότητα 40% κατά βάρος. Έχει ευχάριστη γεύση και ελαφρύ άρωμα.

Γεωγραφική περιοχή: Νήσος Νάξου του νομού Κυκλάδων

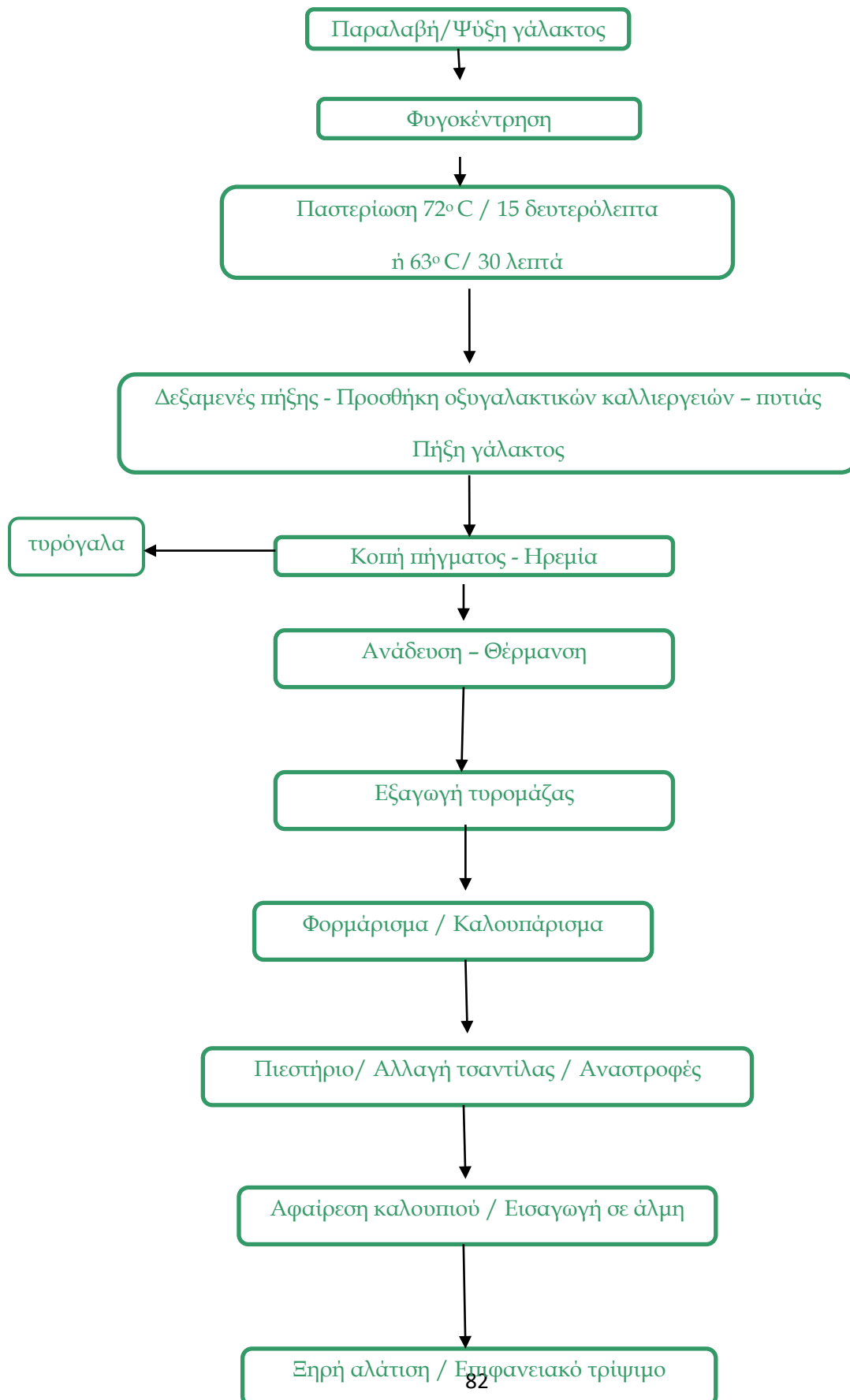
Μέθοδος παραγωγής:

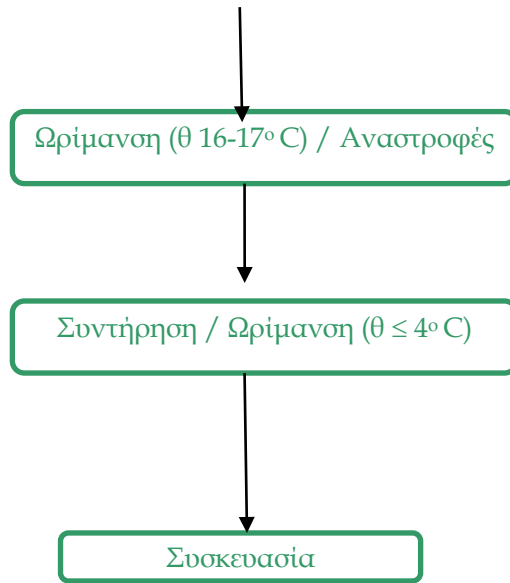
Το γάλα πήζει τους 36 – 37 βαθμούς Κελσίου για 30 – 40 λεπτά. Ακολουθεί διαίρεση του τυροπήγματος και αναθέρμανσή του στους 50 βαθμούς για 30 λεπτά περίπου. Σε σταθερή θερμοκρασία 50 βαθμών το τυρί ψήνεται για 60 λεπτά υπό ανάδευση και στη συνέχεια εξάγεται σε καλούπια με τουλουπάνι και οδηγείται στα πιεστήρια όπου παραμένει για 3 – 4 ώρες. Ακολουθεί αλάτισμα σε άλμη θερμοκρασίας 14 – 15 βαθμών και πυκνότητας 20 B για 2 – 5 μέρες. Στη συνέχεια τα τυριά στεγνώνουν και οδηγούνται για ωρίμανση σε θαλάμους 15 βαθμών για 70 – 80 μέρες.

Δεσμός:

Η γραβιέρα Νάξου είναι ένα ευρύτατα γνωστό παραδοσιακό τυρί που δημιουργήθηκε και εξελίχθηκε στη Νάξο, όπου παρασκευάζεται συνεχώς επί πολλά χρόνια. Είναι προϊόν ευρείας λαϊκής κατανάλωσης και εμφανίζει μεγάλη κατά κεφαλή κατανάλωση. Αναφορές σε «αξιότιμο τυρί» εμφανίζονται σε διατιμήσεις της Τουρκοκρατίας. (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2006)

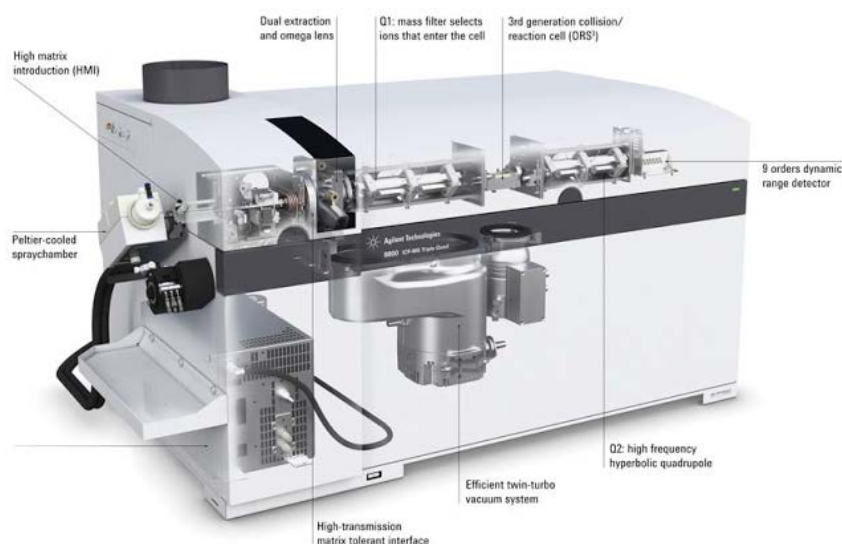
Διάγραμμα ροής παραγωγής σκληρών τυριών Γραβιέρας





Σχήμα 4.2.α. Διάγραμμα Εφαρμογής Συστήματος Ελέγχων στην Γραβιέρα άσει των αρχών του HACCP.

5. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ (ICP – MS)



Εικόνα 5.α. ICP - MS (measurementest.com)

5.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 η φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICPMS) αναπτύχθηκε ως μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, λόγω των επιτυχανόμενων χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, του υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας και της σχετικά καλής επαναληψιμότητας και ακρίβειας. Στις εφαρμογές αυτές, για την ατομοποίηση και τον ιοντισμό χρησιμοποιείται πυρσός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP).

Η εισαγωγή του δείγματος σε μορφή διαλύματος επιτυγχάνεται με έναν συμβατικό ή υπερηχητικό εκνεφωτή. Για στερεά δείγματα εφαρμόζεται η αποσύνθεση του δείγματος με σπινθήρα ή λέιζερ ή εκκένωση λάμψης. Όργανα κατάλληλα για τις τεχνικές αυτές διατίθενται στην αγορά από το 1983. Θετικά μεταλλικά ιόντα, που παράγονται σε έναν πυρσό ICP συμβατικού τύπου εισάγονται ως δείγματα με τη βοήθεια μιας διαφορικής αντλίας συνδεδεμένης με το τετραπολικό φασματόμετρο μαζών. Με τον τρόπο αυτό παράγονται

φάσματα που αποτελούνται από απλές σειρές κορυφών που αντιστοιχούν στα ισότοπα των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα.

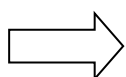
Τα φάσματα αυτά χρησιμοποιούνται τόσο για την ποιοτική ταυτοποίηση, όσο και για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του δείγματος. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιείται συνήθως με καμπύλες βαθμονόμησης, που αποδίδουν τον λόγο του σήματος των ιόντων του αναλύτη προς το σήμα των ιόντων ενός εσωτερικού προτύπου, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Περίληπτικά η ανάλυση με φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Ατομοποίηση
- Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορτισμένων θετικών ιόντων
- Διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z
- Απαρίθμηση των ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτη

Τα στάδια 1 και 2 πραγματοποιούνται στο ICP

Τα στάδια 3 και 4 πραγματοποιούνται σε αναλυτή MS



Συζευγμένη τεχνική ICP – MS (<http://www.aua.gr/georgiou>)

Χρήσεις της Τεχνικής ICP-MS

Πολυστοιχειακή ποσοτική ανάλυση : 72 στοιχεία (> 75% του Περιοδικού Πίνακα)

Ισοτοπική ανάλυση

Οικονομικά ασύμφορη για ανάλυση ενός μόνο στοιχείου ανά δείγμα (εκτός από ισοτοπική ανάλυση ή ανάλυση σπανίων γαιών)



Σχήμα 5.1.α. Κάλυψη Στοιχείων ΠΠ από ICP- MS

Πλεονεκτήματα της Τεχνικής ICP-MS

- Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (<math>< \text{ppt}</math>)
- Μεγαλύτερη ταχύτητα: 150 δείγματα x 72 στοιχεία/8 ώρες = 10800 αναλύσεις/8 ώρες
- Αποκλειστική δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης
- Ανάλυση σπανίων γαιών
- Μικρότερες παρεμποδίσεις
- Μεγαλύτερη δυναμική περιοχή

Μειονεκτήματα:

- Αρχικό κόστος κεφαλαίου, ~150.000 € για ένα ICP-MS με απλό τετράπολο
- Κόστος λειτουργίας, ~300 € / 10 ώρες
- Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις, αν και είναι σαφώς προσδιορισμένες

- Ανάγκη για υπερκάθαρα οξέα για την υγρή χώνευση

Εφαρμογές της Τεχνικής ICP-MS στα Τρόφιμα

- 1) Προσδιορισμός θρεπτικής αξίας και τοξικότητας τροφίμων
- 2) Έλεγχος αυθεντικότητας γεωργικών προϊόντων (πολυστοιχειακή ανάλυση σε συνδυασμό με χημειομετρικές τεχνικές ή ισοτοπική ανάλυση για προσδιορισμό προέλευσης και νοθείας) (<http://www.aua.gr/georgiou>)

5.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

5.2.1. Πλάσμα

Ως πλάσμα ορίζεται ένα αέριο, ηλεκτρικά αγωγίμο μίγμα, που περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις κατιόντων και ηλεκτρονίων, τέτοιες, ώστε το σύνολο να εμφανίζεται ηλεκτρικά ουδέτερο. Στο πλάσμα αργού, το οποίο είναι και το συχνότερα χρησιμοποιούμενο στις αναλύσεις εκπομπής, τα ιόντα αργού και τα ηλεκτρόνια είναι οι κύριοι φορείς ηλεκτρικού φορτίου, αν και σε μικρότερες ποσότητες είναι παρόντα στο μίγμα και κατιόντα τα οποία προέρχονται από το δείγμα. Τα ιόντα αργού, αφού σχηματίσουν το πλάσμα, είναι ικανά να απορροφήσουν αρκετή ενέργεια από μία εξωτερική πηγή, ώστε να διατηρήσουν την θερμοκρασία σε επίπεδο, όπου περαιτέρω ιοντισμός συντηρεί την κατάσταση του πλάσματος. Οι θερμοκρασίες του πλάσματος φτάνουν έως τους 10.000 K.

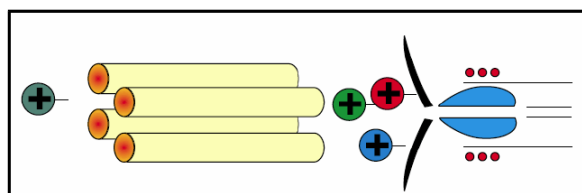
5.2.2. Πηγή

Η τυπική πηγή ενός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος καλείται πυρσός (torch). Αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία μέσα από τους οποίους ρέει αέριο αργό. Ανάλογα με τον σχεδιασμό του πυρσού ο ρυθμός κατανάλωσης του αργού κυμαίνεται από 5 έως 20 L min⁻¹. Η διάμετρος του μεγαλύτερου σωλήνα είναι συνήθως 2,5cm. Γύρω από τον εξωτερικό σωλήνα υπάρχει ένα υδρόψυκτο επαγωγικό πηνίο, το οποίο τροφοδοτείται από μία γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων ισχύος 0,2 έως 2 KW στα 27 ή 41 MHz.

Η έναρξη του ιοντισμού γίνεται με έναν σπινθήρα από πηνίο. Τα σχηματιζόμενα ιόντα και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια, αλληλεπιδρούν στη συνέχεια με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, που παράγεται από το επαγωγικό πηνίο. Η αλληλεπίδραση αυτή αναγκάζει τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια εντός του πηνίου να κινούνται σε κλειστές δακτυλιοειδείς διαδρομές. Λόγω αυτής της κίνησης δημιουργείται ωμική θέρμανση από την αντίσταση στην κίνηση των ιόντων και ηλεκτρονίων. Η θερμοκρασία του πλάσματος που δημιουργείται με τον τρόπο αυτό είναι πολύ υψηλή, σε σημείο που απαιτείται θερμική μόνωση του εξωτερικού κυλίνδρου χαλαζία. Η μόνωση αυτή επιτυγχάνεται με ροή αργού γύρω από τα τοιχώματα του σωλήνα. Η επαπτόμενη ροή ψύχει τα εσωτερικά τοιχώματα του κεντρικού σωλήνα και επικεντρώνει το πλάσμα ακτινωτά.

5.2.3. Τετραπολικός αναλυτής μαζών

Ο συνηθέστερος τύπος φασματομέτρου μαζών, που χρησιμοποιείται στη φασματομετρία ατομικών μαζών, είναι ο τετραπολικός αναλυτής μαζών (quadropole mass analyzer), ο οποίος απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα. Το όργανο αυτό έχει μικρό μέγεθος, σχετικά μικρό κόστος και είναι μηχανικά πιο ανθεκτικό από τους περισσότερους τύπους των φασματομέτρων μαζών. Έχει το πλεονέκτημα των υψηλών ταχυτήτων σάρωσης, ώστε ολόκληρο το φάσμα μαζών να λαμβάνεται σε χρόνο μικρότερο των 100 ms.



Σχήμα 5.2.3.α.. Σχηματικό διάγραμμα του τετραπολικού αναλυτή (Perkin Elmer)

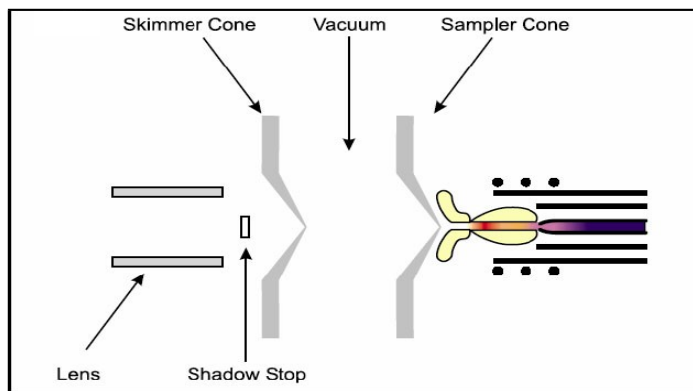
Καρδιά του τετραπολικού φασματομέτρου είναι οι τέσσερις παράλληλες κυλινδρικές ράβδοι, οι οποίες δρουν ως ηλεκτρόδια. Για να ληφθεί το φάσμα μαζών με αυτή τη συσκευή, τα ιόντα επιταχύνονται στο χώρο ανάμεσα στις ράβδους με δυναμικό από 5 έως 10 V. Τα εναλλασσόμενα και συνεχή δυναμικά των ράβδων αυξάνουν συγχρόνως διατηρώντας τον

λόγο τους σταθερό. Κάποια χρονική στιγμή, όλα τα ιόντα, εκτός από αυτά που έχουν μία συγκεκριμένη τιμή λόγου μάζας προς φορτίο, m/z , φθάνουν στις ράβδους και μετατρέπονται σε ουδέτερα μόρια. Έτσι φθάνουν στον μεταλλάκτη μόνο τα ιόντα των οποίων οι λόγοι m/z βρίσκονται σε μία στενή περιοχή τιμών.

Εισαγωγή δείγματος - Δημιουργία ατόμων – Διαχωρισμός - Μέτρηση

Το δείγμα μεταφέρεται στον πυρσό με ροή αργού 0,3 έως 1,5 L min⁻¹ μέσα από τον κεντρικό σωλήνα χαλαζία. Οι περισσότερες χρησιμοποιούμενες συσκευές έγχυσης δείγματος είναι οι εκνεφωτές. Τη στιγμή που τα άτομα του δείγματος φθάνουν στο σημείο παρατήρησης, παραμένουν μόλις 2 ms σε περιοχή θερμοκρασιών 4000 έως 8000 K. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι περίπου δύο με τρεις φορές μεγαλύτερες από τις θερμοκρασίες που επικρατούν στις φλόγες ακετυλενίου/ υποξειδίου του αζώτου, οι οποίες χρησιμοποιούνται στις τεχνικές φλόγας. Αυτό συνεπάγεται πληρέστερη ατομοποίηση και λιγότερα προβλήματα χημικών παρεμποδίσεων. Η ατομοποίηση πραγματοποιείται σε χημικώς αδρανές περιβάλλον, γεγονός που επιμηκύνει τη ζωή του αναλύτη εμποδίζοντας τον σχηματισμό οξειδίων.

Κρίσιμο τμήμα του οργάνου είναι το σημείο διασύνδεσης του πυρσού ICP, ο οποίος λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση, με το φασματόμετρο μαζών, όπου η πίεση πρέπει να είναι μικρότερη των 10⁻⁴ torr. Η σύζευξη αυτή επιτυγχάνεται με ένα διαφορικά αντλούμενο συζεύκτη, ο οποίος αποτελείται από έναν κώνο δειγματοληψίας (sampler cone), που είναι ένας υδρόψυκτος κώνος νικελίου με ένα μικρό στόμιο (<1,0mm) στο κέντρο του (σχήμα8.4). Το θερμό αέριο πλάσμα μεταφέρεται μέσω του στομίου σε μία περιοχή, η οποία διατηρείται σε πίεση 1 torr με μηχανική αντλία. Στην περιοχή αυτή πραγματοποιείται ταχεία διαστολή του αερίου με αποτέλεσμα την ψύξη του. Ένα κλάσμα του αερίου της περιοχής αυτής μεταφέρεται στη συνέχεια μέσω μίας μικρής οπής σε έναν δεύτερο κώνο, ο οποίος ονομάζεται αποκορυφωτής (skimmer) και στην συνέχεια σε έναν θάλαμο, ο οποίος διατηρείται στην πίεση του φασματομέτρου μαζών. Εδώ τα θετικά ιόντα διαχωρίζονται από τα ηλεκτρόνια και τα μοριακά σωματίδια με αρνητικό δυναμικό επιταχύνονται και εστιάζονται με μαγνητικό φακό ιόντων στο στόμιο εισόδου ενός τετραπολικού αναλυτή μαζών.



Σχήμα 5.2.3.β.: Η περιοχή σύζευξης του οργάνου ICP με το MS (PerkinElmer)

Το φασματόμετρο μαζών είναι ένα όργανο το οποίο διαχωρίζει ταχέως κινούμενα ιόντα με βάση τον λόγο μάζα προς φορτίο, m/z . Τα περισσότερα ιόντα που εξετάζονται είναι μονοφορισμένα επομένως ο λόγος αυτός ισούται απλά με τη μάζα του ιόντος. Ένα φασματόμετρο μαζών περιλαμβάνει έναν μεταλλάκτη που μετατρέπει την ιοντική δέσμη σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία, να αποθηκευθεί στην μνήμη ενός υπολογιστή και να παρουσιασθεί ή να καταγραφεί με διάφορους τρόπους. Οι μεταλλάκτες είναι ηλεκτρονιο πολλαπλασιαστές. Τα φασματόμετρα μαζών απαιτούν ένα πολύπλοκο σύστημα παραγωγής κενού για διατήρηση της πίεσης σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε όλα τα τμήματά του, εκτός από το τμήμα επεξεργαστή σήματος και το σύστημα ανάγνωσης και καταγραφής.

Φασματοσκοπικές Παρεμποδίσεις

Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις προκύπτουν όταν ένα ιοντικό σωματίδιο στο πλάσμα έχει τον ίδιο λόγο m/z με το ιόν του αναλύτη. Διακρίνονται οι εξής κατηγορίες: Ισοβαρικές παρεμποδίσεις. Ισοβαρικά σωματίδια είναι δύο στοιχεία με ισότοπα, που έχουν ουσιαστικά την ίδια μάζα. Για τη φασματομετρία ατομικών μαζών με τετραπολικό φασματόμετρο μαζών, ισοβαρικά σωματίδια είναι ισότοπα, που διαφέρουν ως προς τη μάζα τους λιγότερο από μία μονάδα. Επειδή οι ισοβαρικές επικαλύψεις είναι ακριβώς προβλέψιμες από τους πίνακες φυσικής αφθονίας των ισωτόπων, μπορούν να πραγματοποιηθούν διορθώσεις με χρήση κατάλληλου λογισμικού. Σε ορισμένα σύγχρονα όργανα οι διορθώσεις αυτές πραγματοποιούνται αυτόματα.

Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων. Ένα σοβαρότερο πρόβλημα παρεμπόδισης δημιουργείται από διάφορα πολυατομικά σωματίδια, που σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων του πλάσματος και σωματιδίων της μήτρας του δείγματος ή της ατμόσφαιρας. Συνέπεια των αλληλεπιδράσεων αυτών είναι ο σχηματισμός διαφόρων μοριακών ιόντων, τα οποία είναι δυνατόν να παρεμποδίζουν. Μερικές από τις παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να διορθωθούν με μέτρηση τυφλού. Σε άλλες περιπτώσεις θα πρέπει να επιλεγεί ένα διαφορετικό ισότοπο του αναλύτη.

Παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια. Οι σοβαρότερες παρεμποδίσεις οφείλονται στα οξείδια και υδροξείδια, που σχηματίζονται από τον ίδιο τον αναλύτη, από τα συστατικά της μήτρας, από τον διαλύτη και τα αέρια του πλάσματος. Οι πειραματικές μεταβλητές του οργάνου μπορούν να ρυθμιστούν ώστε να εξουδετερωθεί το πρόβλημα των επικαλύψεων από κορυφές οξειδίων και υδροξειδίων.

Επιδράσεις των συστατικών της μήτρας. Οι επιδράσεις της μήτρας του δείγματος γίνονται αντιληπτές σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 500–1000 μg mL⁻¹. Συνήθως οι επιδράσεις αυτές μειώνουν το σήμα του αναλύτη, αν και κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί και ενίσχυση του σήματος. Οι παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να εξουδετερωθούν με χρήση του κατάλληλου εσωτερικού προτύπου, το οποίο θα πρέπει να είναι ένα στοιχείο με μάζα και δυναμικό ιοντισμού περίπου ίδια με εκείνα του αναλύτη (Thomas, 2004).

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Συγκέντρωση δειγμάτων. Για τους σκοπούς της παρούσης μελέτης χρησιμοποιήθηκαν 88 δείγματα τυριού γραβιέρας που προέρχονταν από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Τα δείγματα αυτά συλλέχθηκαν στη μεγάλη τους πλειονότητα από τοπικά τυροκομεία που χρησιμοποιούν γάλα προερχόμενο από παραγωγούς της περιοχής. Ορισμένα δείγματα αποκτήθηκαν από εμπορικά καταστήματα και με την προϋπόθεση της ύπαρξης σαφούς και αδιαμφισβήτητης ετικέτας δήλωσης των στοιχείων ταυτότητας του προϊόντος. Τα στοιχεία ταυτότητας των δειγμάτων παραθέτονται στο Παράρτημα 1.

Στάδια προετοιμασίας του δείγματος

Αρχικά, τα δείγματα φυλάχθηκαν στη κατάψυξη ($\sim -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) μέχρι την επεξεργασία. Για να γίνει η χώνευση, τα δείγματα αφήθηκαν να ξεπαγώσουν. Τοποθετήθηκαν 0,5g στον ειδικό περιέκτη από Teflon (οβίδα Teflon) του φούρνου χώνευσης. Προστέθηκαν 4,0 mL 65% (v/v) HNO_3 SUPRAPUR. Ακολούθησε προ-χώνευση, τουλάχιστον 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Εν συνεχεία, προστέθηκαν άλλα 4,0 mL 65% (v/v) HNO_3 SUPRAPUR και 2,0 mL 30% (w/w) H_2O_2 SUPRAPUR. Ακολούθησε χώνευση στο φούρνο CEM microwave-assistedsystem (Mars 5, USA). Στον Πίνακα 6.1.1. παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τη χώνευση των δειγμάτων.

Πίνακας 6.1.1 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χώνευσης των δειγμάτων της μελέτης

Βήμα	1	2
Ισχύς, W	Από 0 σε 1200	1200
Χρόνος, min	20	15

Τα δείγματα αφού χωνεύθηκαν, τους έγινε φιλτράρισμα με κατάλληλο φίλτρο 15 mm διαμέτρου πόρων 0,20 μm (polyester, polar and non-polar media, HPLC certified), αραιώθηκαν με νερό milliQ και αναλύθηκαν στο ICP-MS. Οι συνθήκες λειτουργίας του ICP-MS παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.2.

Προσδιορισμός σπάνιων γαιών με χρήση ICP-MS

Πίνακας 6.1.2 Συνθήκες λειτουργίες του ICP-MS στην παρούσα μελέτη

Ισχύς Ραδιοσυχνοτήτων (ICP RF power)	1050 W
Ροή φέροντος αερίου Εκνεφωτή [Nebulizer (carrier gas flow rate)]	0,77 L min ⁻¹
Τάση Ιοντικών Φακών (Lens Voltage)	8,5 V
Τάση Παλμών (Pulse stage voltage)	950 V
Διακριτική Ικανότητα (Resolution)	0,7 amu
Ταχύτητα Περισταλτικής Αντλίας (Speed of peristaltic pump)	24 rpm
Αλλαγές/ διάβασμα (Sweeps/ reading)	2

Στον Πίνακα 6.1.3 παρουσιάζονται κατά ομάδες τα ανόργανα στοιχεία που προσδιορίστηκαν, στα δείγματα γραβιέρας της μελέτης.

Πίνακας 6.1.3 Τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη

A. A.	Σπάνιες Γαίες	
1	Δημήτριο	Ce
2	Δυσπρόσιο	Dy
3	Έρβιο	Er
4	Ευρώπιο	Eu
5	Γαδολίνιο	Gd

6	Όλμιο	Ho
7	Λανθάνιο	La
8	Λουτέτιο	Lu
9	Νεοδύμιο	Nd
10	Πρασεοδύμιο	Pr
11	Σκάνδιο	Sc
12	Σαμάριο	Sm
13	Τέρβιο	Tb
14	Θούλιο	Tm
15	Ύτριο	Y
16	Υττέρβιο	Yb
<i>Ακτινίδες</i>		
17	Θόριο	Th
18	Ουράνιο	U
<i>Πολύτιμα μέταλλα</i>		
19	Χρυσός	Au
20	Ιρίδιο	Ir
21	Παλλάδιο	Pd
22	Λευκόχρυσος	Pt
23	Ρήνιο	Re
24	Ρόδιο	Rh
25	Ρουθίνιο	Ru
<i>Ιχνοστοιχεία</i>		
26	Άργυρος	Ag
27	Αργίλιο	Al

28	Αρσενικό	As
29	Βόριο	B
30	Βάριο	Ba
31	Βισμούθιο	Bi
32	Κάδμιο	Cd
33	Κοβάλτιο	Co
34	Χρώμιο	Cr
35	Χαλκός	Cu
36	Σίδηρος	Fe
37	Γάλλιο	Ga
38	Ήφνιο	Hf
39	Μαγγάνιο	Mn
40	Μολυβδαίνιο	Mo
41	Νιόβιο	Nb
42	Νικέλιο	Ni
43	Μόλυβδος	Pb
44	Ρουβίδιο	Rb
45	Αντιμόνιο	Sb
46	Σελήνιο	Se
47	Πυρίτιο	Si
48	Κασσίτερος	Sn
49	Στρόντιο	Sr
50	Ταντάλιο	Ta
51	Τιτάνιο	Ti
52	Θάλλιο	Tl

53	Βανάδιο	V
54	Βολφράμιο	W
55	Ψευδάργυρος	Zn
56	Ζιρκόνιο	Zr
<i>Μακροστοιχεία</i>		
57	Ασβέστιο	Ca
58	Κάλιο	K
59	Μαγνήσιο	Mg
60	Φώφορος	P

Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των σπανίων γαιών Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb των ακτινιδών, Th & U των πολύτιμων μετάλλων Au, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Ru των ιχνοστοιχείων Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, Pb, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Tl, Ti, V, W, Zn, Zr και των μάκρο στοιχείων Ca, K, Mg και P. Για τον έλεγχο της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πρότυπα υλικά αναφοράς: ERM-BD151 skimmed milk powder για τα ιχνοστοιχεία και τα μάκρο στοιχεία, και το BCR-668 mussel tissue για τις σπάνιες γαίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.1.4. Οι ανακτήσεις για τα περισσότερα στοιχεία κυμάνθηκαν μεταξύ 70-120%. Τα πρότυπα υλικά αναφοράς υποβλήθηκαν ακριβώς στην ίδια διαδικασία με τα δείγματα και αναλύθηκαν εις τριπλούν. Τα όρια ποσοτικοποίησης LOQ's (limits of quantification) ήταν χαμηλότερα από τις τιμές των δειγμάτων για όλα τα στοιχεία.

Πίνακας 6.1.4. Αποτελέσματα της σύνθεσης σε σπάνιες γαίες των προτύπων υλικών αναφοράς (n=3) που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

	BCR 668			ERM-BD151	
Σπάνιες Γαίες	Πιστοποιημένη τιμή, ppb	Ευρεθείσα τιμή, ppb	Trace elements	Πιστοποιημένη τιμή, ppm	Ευρεθείσα τιμή, Ppm
Ce	89 ± 7	82 ± 3	Cd	0,106 ± 0,013	0,121 ± 0,041
Dy	8,9 ± 0,6	7,9 ± 0,9	Cu	5,00 ± 0,23	5,77 ± 0,97
Er	4,5 ± 0,5	3,7 ± 0,7	Fe	53 ± 4	50 ± 13
Eu	2,79 ± 0,16	2,4 ± 0,10	Mn	0,29 ± 0,03	0,34 ± 0,09
Gd	13,0 ± 0,6	12,1 ± 0,7	Pb	0,207 ± 0,014	0,201 ± 0,049
Ho	1,8 ± 0,6 ^a	1,2 ± 0,2	Se	0,19 ± 0,04	0,27 ± 0,09
La	80 ± 6	71 ± 5	Zn	44,9 ± 2,3	54,0 ± 7,9
Lu	0,389 ± 0,024	0,379 ± 0,010	Macro elements		
Nd	54 ± 4	49 ± 1	Ca	13,9 ± 0,7	9,9 ± 1,4
Pr	12,3 ± 1,1	11,1 ± 0,2	K	17,0 ± 0,8	14,0 ± 1,7
Sc	8,5 ± 1,8	10,3 ± 1,5	Mg	1,26 ± 0,07	1,20 ± 0,13
Sm	11,2 ± 0,8	10,4 ± 0,4	Na	4,19 ± 0,23	3,89 ± 0,7
Tb	1,62 ± 0,12	1,60 ± 0,07	P	11,0 ± 0,6	12,3 ± 2,4
Tm	0,48 ± 0,08	0,571 ± 0,03			
Y	59 ± 5	53 ± 3			
Yb	2,8 ± 0,5 ^a	2,1 ± 0,1			
Actinides					
Th	10,7 ± 1,2	9,7 ± 0,3			
U	56 ± 5	50,9 ± 4			

^a Ενδεικτικές τιμές

Το όργανο μας δίνει counts μέσω του Software ELAN Version 3.0. Έπειτα, μέσω καμπυλών αναφοράς από πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης, προκύπτουν οι συγκεντρώσεις των αγνώστων δειγμάτων.

Στη συνέχεια, αφού προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων, τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα στατιστικής ανάλυσης Statgraphics Centurion το οποίο είναι ένα πρόγραμμα λογισμικού για την ανάλυση και την οπτικοποίηση δεδομένων, στατιστικών μοντέλων και προγνωστικών αναλύσεων.

Με βάση το πρόγραμμα Statgraphics, χρησιμοποιήθηκε η διακριτική ανάλυση, επιλέγοντας είτε το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα, είτε ομάδες στοιχείων. Για παράδειγμα: όλα τα στοιχεία μαζί, ή τις Σπάνιες Γαίες, τα Ιχνοστοιχεία, τα Πολύτιμα Μέταλλα και τα Μακροστοιχεία.

Μέσω της επιλογής *Discriminant analysis* επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων ως δεδομένα (data) και ο εκάστοτε παράγοντας ταξινόμησης (*classification factor*), όπως το γεωγραφικό διαμέρισμα, ο νομός και το είδος του γάλακτος, για τις αναλύσεις και τα διαγράμματα διάκρισης που προέκυψαν (*plot of discriminant analysis*). Τέλος, μέσω της επιλογής *Discriminant functions* παρουσιάστηκαν όλα τα στοιχεία που αναλύθηκαν με την αντίστοιχη διακριτική τους ικανότητα δηλαδή το κατά πόσο το κάθε ένα στοιχείο επηρέασε αυτή την διάκριση.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η μέση τιμή των στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα γραβιέρας της μελέτης και το τυπικό τους σφάλμα σε $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) παραθέτονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Μέσες τιμές και τυπικό σφάλμα των στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα γραβιέρας ($\mu\text{g}/\text{kg}$ ή ppb) (n=88)

A. A.	Σπάνιες Γαίες		Μέση τιμή	Τυπικό Σφάλμα
1	Δημήτριο	Ce	2,6	0,2
2	Δυσπρόσιο	Dy	0,20	0,01
3	Έρβιο	Er	0,26	0,01
4	Ευρώπιο	Eu	1,37	0,07
5	Γαδολίνιο	Gd	0,70	0,08
6	Όλμιο	Ho	0,086	0,004
7	Λανθάνιο	La	1,7	0,1
8	Λουτέτιο	Lu	0,093	0,003
9	Νεοδύμιο	Nd	1,3	0,1
10	Πρασεοδύμιο	Pr	0,35	0,03
11	Σκάνδιο	Sc	29	1
12	Σαμάριο	Sm	1,16	0,05
13	Τέρβιο	Tb	0,21	0,02
14	Θούλιο	Tm	0,095	0,005
15	Ύτριο	Y	0,70	0,08
16	Υττέρβιο	Yb	0,27	0,01
<i>Ακτινίδες</i>			<i>Μέση τιμή</i>	<i>Τυπικό Σφάλμα</i>
17	Θόριο	Th	1,70	0,04
18	Ουράνιο	U	2,55	0,09
<i>Πολύτιμα μέταλλα</i>			<i>Μέση τιμή</i>	<i>Τυπικό Σφάλμα</i>

19	Χρυσός	Au	3,8	0,2
20	Ιρίδιο	Ir	0,70	0,03
21	Παλλάδιο	Pd	1,70	0,08
22	Λευκόχρυσος	Pt	1,80	0,05
23	Ρήνιο	Re	1,0	0,2
24	Ρόδιο	Rh	6,0	0,6
25	Ρουθίνιο	Ru	5,4	0,2
<i>Ιγνοστοιχεία</i>			<i>Μέση τιμή</i>	<i>Τοπικό Σφάλμα</i>
26	Άργυρος	Ag	4,1	0,2
27	Αργίλιο	Al	1206	90
28	Αρσενικό	As	215	4
29	Βόριο	B	42121	494
30	Βάριο	Ba	1390	53
31	Βισμούθιο	Bi	15,4	0,4
32	Κάδμιο	Cd	5,7	0,2
33	Κοβάλτιο	Co	32,4	0,8
34	Χρώμιο	Cr	554	8
35	Χαλκός	Cu	707	37
36	Σίδηρος	Fe	28885	616
37	Γάλλιο	Ga	15,0	0,4
38	Αφνιο	Hf	0,57	0,02
39	Μαγγάνιο	Mn	372	15
40	Μολυβδαίνιο	Mo	327	24
41	Νιόβιο	Nb	1,14	0,07
42	Νικέλιο	Ni	945	40

43	Μόλυβδος	Pb	26	2
44	Ρουβίδιο	Rb	972	36
45	Αντιμόνιο	Sb	5,9	0,3
46	Σελήνιο	Se	57	2
47	Πυρίτιο	Si	252088	4800
48	Κασσίτερος	Sn	12	1
49	Στρόντιο	Sr	4120	146
50	Ταντάλιο	Ta	0,47	0,02
51	Τιτάνιο	Ti	60831	1335
52	Θάλιο	Tl	1,55	0,08
53	Βανάδιο	V	395	12
54	Βολφράμιο	W	6,8	0,4
55	Ψευδάργυρος	Zn	32808	892
56	Ζιρκόνιο	Zr	5,0	0,3
<i>Μακροστοιχεία</i>			<i>Μέση τιμή</i>	<i>Τυπικό Σφάλμα</i>
57	Ασβέστιο	Ca	9820690	237844
58	Κάλιο	K	564461	26769
59	Μαγνήσιο	Mg	478517	12510
60	Φώφορος	P	6727500	136147

Για τη διάκριση των δειγμάτων της μελέτης με βάση τις συγκεντρώσεις των στοιχείων χρησιμοποιήθηκε η η διακριτική ανάλυση, επιλέγοντας είτε το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα, είτε ομάδες στοιχείων.

7.1. ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΡΑΒΙΕΡΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ

7.1.1. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατηρείται η διάκριση των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση όλων των Στοιχείων. Στον Πίνακα 7.1.1.α., φαίνονται οι 7 συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διάκριση και οι 4 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Στον Πίνακα 7.1.1.β., παρουσιάζονται τα ποσοστά συμβατότητας και διάκρισης μεταξύ των γεωγραφικών διαμερισμάτων. Το τελικό ποσοστό διάκρισης είναι **100%**. Τα στοιχεία που επηρέασαν περισσότερο τη διάκριση αυτή ήταν τα Eu, Gd, La, Sm, Tb, Yb, U, Rh, As, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Se, Ti, Tl, V, Zr, Ca, P τα οποία παραθέτονται στο Παράρτημα 2. Οι αποστάσεις των δειγμάτων μεταξύ τους και τα κέντρα των ομάδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα.1.

Πίνακας 7.1.1.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση όλων των Στοιχείων

<i>Functions</i>	<i>Wilks</i>			
<i>Derived</i>	<i>Lambda</i>	<i>Chi-Squared</i>	<i>DF</i>	<i>P-Value</i>
1	8,29093E-7	721,1511	427	0,0000
2	0,000024	548,3611	360	0,0000
3	0,000373	406,4732	295	0,0000
4	0,0044860	278,4495	232	0,0198
5	0,027630	184,8269	171	0,2223
6	0,134133	103,4594	112	0,7058
7	0,437378	42,5883	55	0,8890

Πίνακας 7.1.1.β. Ποσοστά συμβατότητας γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση όλων των Στοιχείων

<i>Γεωγραφικό διαμέρισμα</i>	<i>Μέγεθος δείγματος</i>	<i>Βόρειο Αιγαίο</i>	<i>Ηπειρος</i>	<i>Κρήτη</i>	<i>Μακεδονία</i>	<i>Νότιο Αιγαίο</i>	<i>Πελοπόν- ησος</i>	<i>Στερεά Ελλάδα</i>	<i>Θεσσαλία</i>
Βόρειο Αιγαίο	4	4	0	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ηπειρος	8	0	8	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Κρήτη	21	0	0	21	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Μακεδονία	12	0	0	0	12	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Νότιο Αιγαίο	20	0	0	0	0	20	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Πελοπόννησος	7	0	0	0	0	0	7	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Στερεά Ελλάδα	12	0	0	0	0	0	0	12	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)
Θεσσαλία	3	0	0	0	0	0	0	0	3
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)

Ποσοστό ορθής ταξινόμησης: **100,00%**

Πίνακας Ταξινόμησης

7.1.1.1. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με τα στοιχεία εκείνα που επηρέασαν περισσότερο την διάκρισή τους στην προηγούμενη περίπτωση:

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατηρείται η διάκριση των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Στοιχείων που επηρέασαν περισσότερο την προηγούμενη διάκριση. Στον Πίνακα 7.1.1.1.α, φαίνονται οι 7 συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διάκριση και οι 4 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Στον Πίνακα 7.1.1.1.β., παρουσιάζονται τα ποσοστά συμβατότητας και διάκρισης μεταξύ των γεωγραφικών διαμερισμάτων. Το τελικό ποσοστό διάκρισης είναι **75,86%**. Η ανάλυση αυτή έγινε με σκοπό να αποδειχθεί η δυνατότητα διάκρισης των δειγμάτων με δείκτες μόνο τα εν λόγω στοιχεία. Περισσότερες πληροφορίες παραθέτονται στο Παράρτημα 3. Οι αποστάσεις των δειγμάτων μεταξύ τους και τα κέντρα των ομάδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2.

Πίνακας 7.1.1.1.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Στοιχείων που επηρέασαν περισσότερο την προηγούμενη διάκριση

<i>Functions</i>	<i>Wilks</i>			
<i>Derived</i>	<i>Lambda</i>	<i>Chi-Squared</i>	<i>DF</i>	<i>P-Value</i>
1	0,00634173	361,8331	147	0,0000
2	0,0506	213,3961	120	0,0000
3	0,12728	147,3863	95	0,0005
4	0,26326	95,4248	72	0,0338
5	0,42103	61,8513	51	0,1420
6	0,62726	33,3478	32	0,4016
7	0,85178	11,4707	15	0,7186

Πίνακας 7.1.1.1.β. Ποσοστά συμβατότητας γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Στοιχείων που επηρέασαν περισσότερο την προηγούμενη διάκριση

Γεωγραφικό διαμέρισμα	Μέγεθος δείγματος	Βόρειο Αιγαίο	Ήπειρος	Κρήτη	Μακεδονία	Νότιο Αιγαίο	Πελοπόννησος	Στερεά Ελλάδα	Θεσσαλία
Βόρειο Αιγαίο	4	4	0	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ήπειρος	8	0	6	0	0	1	0	1	0
		(0,00%)	(75,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(12,50%)	(0,00%)	(12,50%)	(0,00%)
Κρήτη	21	0	2	14	1	1	1	2	0
		(0,00%)	(9,52%)	(66,67%)	(4,76%)	(4,76%)	(4,76%)	(9,52%)	(0,00%)
Μακεδονία	12	0	1	0	11	0	0	0	0
		(0,00%)	(8,33%)	(0,00%)	(91,67%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Νότιο Αιγαίο	20	0	0	1	3	13	2	1	0
		(0,00%)	(0,00%)	(5,00%)	(15,00%)	(65,00%)	(10,00%)	(5,00%)	(0,00%)
Πελοπόννησος	7	0	0	0	0	0	7	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Στερεά Ελλάδα	12	0	2	0	0	0	1	9	0
		(0,00%)	(16,67%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(8,33%)	(75,00%)	(0,00%)
Θεσσαλία	3	0	0	0	0	0	0	1	2
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(33,33%)	(66,67%)

Ποσοστό ορθής ταξινόμησης: **75,86%**

Πίνακας Ταξινόμησης

7.1.1.2.Ανάλυση όλων των δειγμάτων εκτός εκείνων που ανήκαν στο Βόρειο Αιγαίο:

Αυτή η ανάλυση έγινε κυρίως για το οπτικό αποτέλεσμα. Τα δείγματα του βορείου Αιγαίου, λόγω της διαφορετικότητάς τους, καταλάμβαναν ξεχωριστό χώρο από όλα τα υπόλοιπα δείγματα στο διάγραμμα. Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατηρείται η διάκριση των γεωγραφικών διαμερισμάτων εκτός του Βορείου Αιγαίου, με χρήση όλων των Στοιχείων. Στον Πίνακα 7.1.1.2.α., φαίνονται οι 6 συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διάκριση και οι 3 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Στον Πίνακα 7.1.1.2.β, παρουσιάζονται τα ποσοστά συμβατότητας και διάκρισης μεταξύ των γεωγραφικών διαμερισμάτων. Το τελικό ποσοστό διάκρισης είναι **100%**. Τα στοιχεία που επηρέασαν περισσότερο τη διάκριση αυτή ήταν τα Gd, Sm, Tb, U, Pd, Rh, Ru, As, Ba, Co, Fe, Ga, Ti, Zr, Ca, P τα οποία παραθέτονται στο Παράρτημα 4. Οι αποστάσεις των δειγμάτων μεταξύ τους και τα κέντρα των ομάδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.

Πίνακας 7.1.1.2.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση των γεωγραφικών διαμερισμάτων εκτός του Βορείου Αιγαίου με χρήση όλων των Στοιχείων

<i>Functions</i>	<i>Wilks</i>			
<i>Derived</i>	<i>Lambda</i>	<i>Chi-Squared</i>	<i>DF</i>	<i>P-Value</i>
1	0,0000101	549,6312	366	0,0000
2	0,000206	407,3268	300	0,0000
3	0,002677	284,3142	236	0,0171
4	0,018493	191,5397	174	0,1721
5	0,110022	105,9394	114	0,6924
6	0,403961	43,5089	56	0,8883

Πίνακας 7.1.1.2.β.. Ποσοστά συμβατότητας γεωγραφικών διαμερισμάτων εκτός του Βορείου Αιγαίου με χρήση όλων των Στοιχείων

Γεωγραφικό διαμέρισμα	Μέγεθος δείγματος	Ήπειρος	Κρήτη	Μακεδονία	Νότιο Αιγαίο	Πελοπόννησος	Στερεά Ελλάδα	Θεσσαλία
Ήπειρος	8	8	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Κρήτη	21	0	21	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Μακεδονία	12	0	0	12	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Νότιο Αιγαίο	20	0	0	0	20	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Πελοπόννησος	7	0	0	0	0	7	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Στερεά Ελλάδα	12	0	0	0	0	0	12	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)
Θεσσαλία	3	0	0	0	0	0	0	3
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)

Ποσοστό ορθής ταξινόμησης: **100,00%**

Πίνακας Ταξινόμησης

7.1.2. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με Σπάνιες Γαίες (REEs) και Πολύτιμα Μέταλλα (Precious)

Αυτή η ανάλυση έγινε με σκοπό να αποδειχθεί η ικανότητα διάκρισης των δειγμάτων, χρησιμοποιώντας μόνο τις Σπάνιες Γαίες και τα Πολύτιμα Μέταλλα ως δείκτες διάκρισης. Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατηρείται η διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Σπάνιων Γαιών και των Πολύτιμων Μετάλλων. Στον Πίνακα 7.1.2.α, φαίνονται οι 6 συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διάκριση και οι 4 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Στον Πίνακα 7.1.2.β., παρουσιάζονται τα ποσοστά συμβατότητας και διάκρισης μεταξύ των γεωγραφικών διαμερισμάτων. Το τελικό ποσοστό διάκρισης είναι **81,6%**. Τα στοιχεία που επηρέασαν περισσότερο τη διάκριση αυτή ήταν τα Eu, Sm, Tb, Rh, Ru τα οποία παραθέτονται στο Παράρτημα 5. Οι αποστάσεις των δειγμάτων μεταξύ τους και τα κέντρα των ομάδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.

Πίνακας 7.1.2.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Σπάνιων Γαιών και των Πολύτιμων Μετάλλων

<i>Functions</i>	<i>Wilks</i>			
<i>Derived</i>	<i>Lambda</i>	<i>Chi-Squared</i>	<i>DF</i>	<i>P-Value</i>
1	0,018609	262,9498	150	0,0000
2	0,055330	191,0328	120	0,0000
3	0,128864	135,2337	92	0,0023
4	0,263415	88,0455	66	0,0363
5	0,503735	45,2565	42	0,3376
6	0,778888	16,4926	20	0,6856

Πίνακας 7.1.2.β. Ποσοστά συμβατότητας όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Σπάνιων Γαιών και των Πολύτιμων Μετάλλων

Γεωγραφικό διαμέρισμα	Μέγεθος δείγματος	Βόρειο Αιγαίο	Ήπειρος	Κρήτη	Μακεδονία	Νότιο Αιγαίο	Πελοπόννησος	Στερεά Ελλάδα	Θεσσαλία
Βόρειο Αιγαίο	4	4	0	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ήπειρος	8	0	7	1	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(87,50%)	(12,50%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Κρήτη	21	0	2	14	0	2	2	1	0
		(0,00%)	(9,52%)	(66,67%)	(0,00%)	(9,52%)	(9,52%)	(4,76%)	(0,00%)
Μακεδονία	12	0	0	0	11	1	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(91,67%)	(8,33%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Νότιο Αιγαίο	20	0	0	1	0	17	0	2	0
		(0,00%)	(0,00%)	(5,00%)	(0,00%)	(85,00%)	(0,00%)	(10,00%)	(0,00%)
Πελοπόννησος	7	0	0	0	0	0	7	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Στερεά Ελλάδα	12	0	2	0	1	0	0	9	0
		(0,00%)	(16,67%)	(0,00%)	(8,33%)	(0,00%)	(0,00%)	(75,00%)	(0,00%)
Θεσσαλία	3	0	0	0	0	0	0	1	2
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(33,33%)	(66,67%)

Ποσοστό ορθής ταξινόμησης: **81,61%**

Πίνακας Ταξινόμησης

7.1.3. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση Ιχνοστοιχεία (Trace elements) και Μακροστοιχεία (Macroelements)

Αυτή η ανάλυση έγινε με σκοπό να αποδειχθεί η ικανότητα διάκρισης των δειγμάτων, χρησιμοποιώντας μόνο τα Ιχνοστοιχεία και τα Μακροστοιχεία ως δείκτες διάκρισης. Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατηρείται η διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Ιχνοστοιχείων και των Μακροστοιχείων. Στον Πίνακα 7.1.3.α., φαίνονται οι 6 συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διάκριση και οι 2 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Στον Πίνακα 7.1.3.β., παρουσιάζονται τα ποσοστά συμβατότητας και διάκρισης μεταξύ των γεωγραφικών διαμερισμάτων. Το τελικό ποσοστό διάκρισης είναι **93,10%**. Τα στοιχεία που επηρέασαν περισσότερο τη διάκριση αυτή ήταν τα Ba, Rb, W, Ca, P τα οποία παραθέτονται στο Παράρτημα 6. Οι αποστάσεις των δειγμάτων μεταξύ τους και τα κέντρα των ομάδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.

Πίνακας 7.1.3.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Ιχνοστοιχείων και των Μακροστοιχείων

<i>Functions</i>	<i>Wilks</i>			
<i>Derived</i>	<i>Lambda</i>	<i>Chi-Squared</i>	<i>DF</i>	<i>P-Value</i>
1	0,004482	327,1588	216	0,0000
2	0,021137	233,3310	175	0,0021
3	0,076367	155,6164	136	0,1196
4	0,202177	96,7159	99	0,5462
5	0,414741	53,2461	64	0,8289
6	0,721742	19,7283	31	0,9415

Πίνακας 7.1.3.β.. Ποσοστά συμβατότητας όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Ιχνοστοιχείων και των Μακροστοιχείων

Γεωγραφικό διαμέρισμα	Μέγεθος	Βόρειο Αιγαίο	Ήπειρος	Κρήτη	Μακεδονία	Νότιο Αιγαίο	Πελοπόννησος	Στερεά Ελλάδα	Θεσσαλία
Βόρειο Αιγαίο	4	4	0	0	0	0	0	0	0
		(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ήπειρος	8	0	8	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Κρήτη	21	0	1	20	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(4,76%)	(95,24%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Μακεδονία	12	0	0	0	11	1	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(91,67%)	(8,33%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Νότιο Αιγαίο	20	0	0	0	0	20	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Πελοπόννησος	7	0	0	0	1	0	6	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(14,29%)	(0,00%)	(85,71%)	(0,00%)	(0,00%)
Στερεά Ελλάδα	12	0	0	1	0	0	0	10	1
		(0,00%)	(0,00%)	(8,33%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(83,33%)	(8,33%)
Θεσσαλία	3	0	0	0	0	1	0	0	2
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(33,33%)	(0,00%)	(0,00%)	(66,67%)

Ποσοστό ορθής ταξινόμησης: **93,10%**

Πίνακας Ταξινόμησης

7.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ « ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ» ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

7.2.1. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατηρείται η διάκριση των ειδών του γάλακτος με χρήση όλων των Στοιχείων. Στον Πίνακα 7.2.1.α., φαίνονται οι 4 συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διάκριση και η 1 εκ των οποίων ήταν η πιο σημαντική στατιστικά. Στον Πίνακα 7.2.1.β., παρουσιάζονται τα ποσοστά συμβατότητας και διάκρισης μεταξύ των ειδών του γάλακτος. Το τελικό ποσοστό διάκρισης είναι **100%**. Τα στοιχεία που επηρέασαν περισσότερο την διάκριση ήταν τα: La, Rh, As, Ba, Ga, Ti, V, Ca, P τα οποία παραθέτονται στο Παράρτημα 7. Οι αποστάσεις των δειγμάτων μεταξύ τους και τα κέντρα των ομάδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.

Πίνακας 7.2.1.α.. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση των ειδών του γάλακτος με χρήση όλων των Στοιχείων

<i>Functions</i>	<i>Wilks</i>			
<i>Derived</i>	<i>Lambda</i>	<i>Chi-Squared</i>	<i>DF</i>	<i>P-Value</i>
1	0,000842	290,2559	244	0,0225
2	0,014802	172,7327	180	0,6380
3	0,088044	99,6268	118	0,8889
4	0,348469	43,2225	58	0,9260

Πίνακας 7.2.1.β. Ποσοστά συμβατότητας των ειδών του γάλακτος με χρήση όλων των Στοιχείων

Είδος γάλακτος	Μέγεθος Δείγματος	Αγελάδας	Κατσίκας	Προβειο	Προβ + κατσικ	Προβ + κατσικ + αγελ
Αγελαδας	5	5 (100,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)
Κατσικας	8	0 (0,00%)	8 (100,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)
Προβειο	7	0 (0,00%)	0 (0,00%)	7 (100,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)
Προβ + κατσικ	58	0 (0,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)	58 (100,00%)	0 (0,00%)
Προβ + κατσικ + αγελ	1	0 (0,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)	0 (0,00%)	1 (100,00%)

Ποσοστό ορθής ταξινόμησης: **100,00%**

Πίνακας Ταξινόμησης

7.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ « ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ» ΤΟ ΝΟΜΟ

7.3.1. Ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατηρείται η διάκριση των Νομών με χρήση όλων των Στοιχείων. Στον Πίνακα 7.3.1.α., φαίνονται οι 19 συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη διάκριση και οι 6 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Στον Πίνακα 7.3.1.β., παρουσιάζονται τα ποσοστά συμβατότητας και διάκρισης μεταξύ των ειδών του γάλακτος. Το τελικό ποσοστό διάκρισης είναι **100%**. Τα στοιχεία που επηρέασαν περισσότερο την διάκριση ήταν τα: Ce, Er, Pr, Sc, Sm, Tm, U, Ru, Ag, B, Ba, Co, Fe, Ga, Hf, Mn, Nb, Rb, Ti, W, Ca, K, Mg, P τα οποία παραθέτονται στο Παράρτημα 8. Οι αποστάσεις των δειγμάτων μεταξύ τους και τα κέντρα των ομάδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.

Πίνακας 7.3.1.α. Βασικές συναρτήσεις για τη διάκριση των Νομών με χρήση όλων των Στοιχείων

<i>Functions</i>	<i>Wilks</i>			
<i>Derived</i>	<i>Lambda</i>	<i>Chi-Squared</i>	<i>DF</i>	<i>P-Value</i>
1	6,16088E-22	2026,8041	1159	0,0000
2	8,25313E-18	1632,4415	1080	0,0000
3	2,89046E-15	1389,3105	1003	0,0000
4	2,50145E-13	1204,1946	928	0,0000
5	1,49654E-11	1034,3991	855	0,0000
6	4,30066E-10	895,0339	784	0,0035
7	8,34763E-9	771,9535	715	0,0687
8	1,07728E-7	665,8118	648	0,3054
9	0,00001	568,8171	583	0,6551
10	0,00001	481,0643	520	0,8884
11	0,00006	402,2938	459	0,9733
12	0,00037	328,2575	400	0,9963
13	0,00190	259,9810	343	0,9997
14	0,00897	195,6305	288	1,0000
15	0,03071	144,5527	235	1,0000
16	0,08016	104,7362	184	1,0000
17	0,19003	68,9138	135	1,0000
18	0,39661	38,3790	88	1,0000
19	0,73749	12,6371	43	1,0000

		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ρεθύμνης	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Σέρρες	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Τρικάλων	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Τριπόλεως	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Χαλκιδική ς	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Χανίων	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)

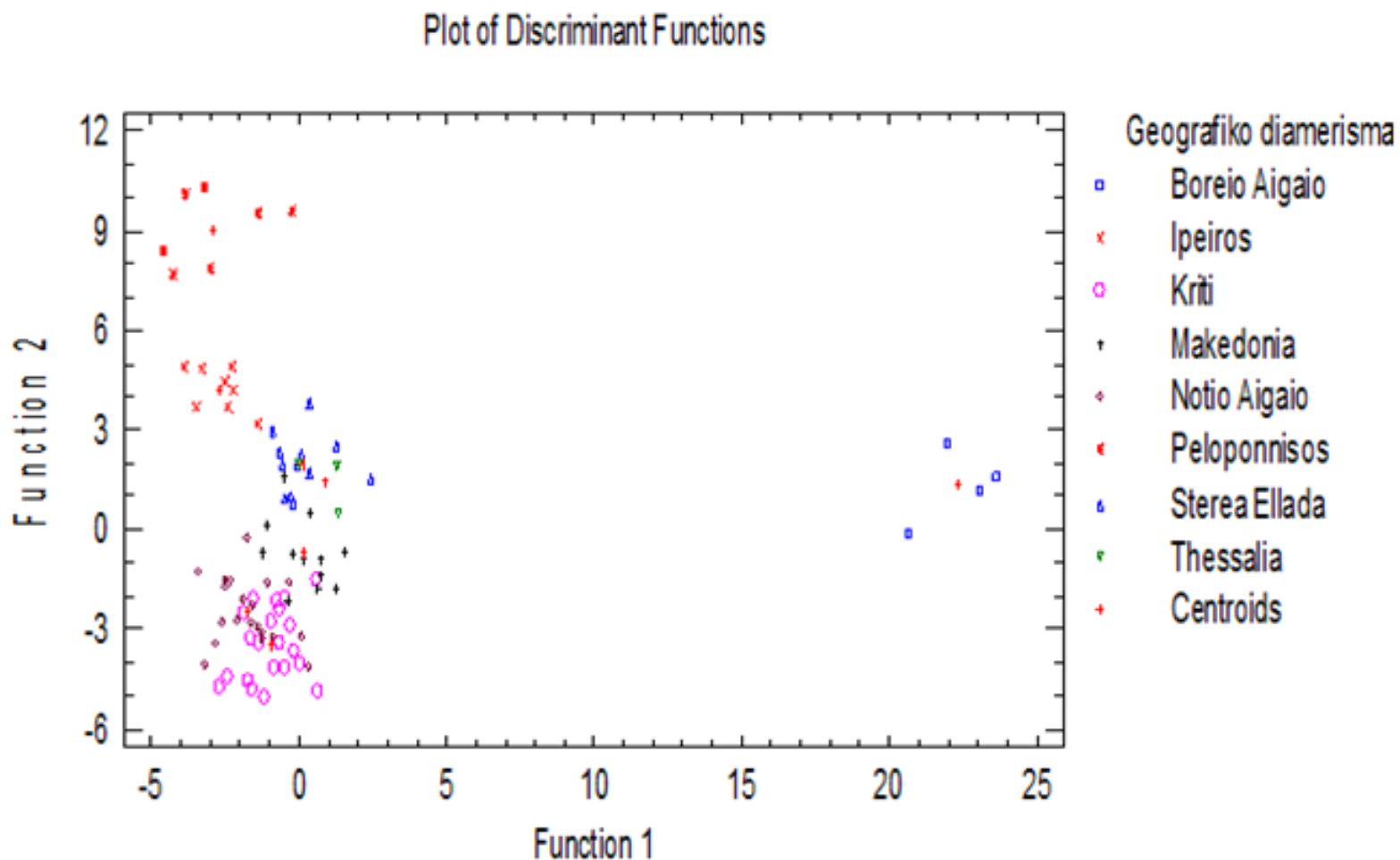
<i>Actual</i>							
<i>Νομός</i>	<i>Λέσβου</i>	<i>Ρεθύμνης</i>	<i>Σέρρες</i>	<i>Τρικάλων</i>	<i>Τριπόλεως</i>	<i>Χαλκιδικής</i>	<i>Χανίων</i>
Αιτωλοακαρνανίας	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Αργολίδας	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Αρκαδίας	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Αρταίων	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Αττικής	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Δωδεκανήσου	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ευρυτανίας	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Φθιώτιδας	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Γρεβενών	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ιωαννίνων	0	0	0	0	0	0	0

	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ηρακλείου	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Καρδίτσα	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Κυκλάδων	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Λαρίσης	0	0	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Λέσβου	4	0	0	0	0	0	0
	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Ρεθύμνης	0	9	0	0	0	0	0
	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Σέρρες	0	0	4	0	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Τρικάλων	0	0	0	1	0	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Τριπόλεως	0	0	0	0	5	0	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)	(0,00%)
Χαλκιδική ς	0	0	0	0	0	1	0
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)	(0,00%)
Χανίων	0	0	0	0	0	0	5
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(100,00%)

Ποσοστό ορθής ταξινόμησης: **100,00%**

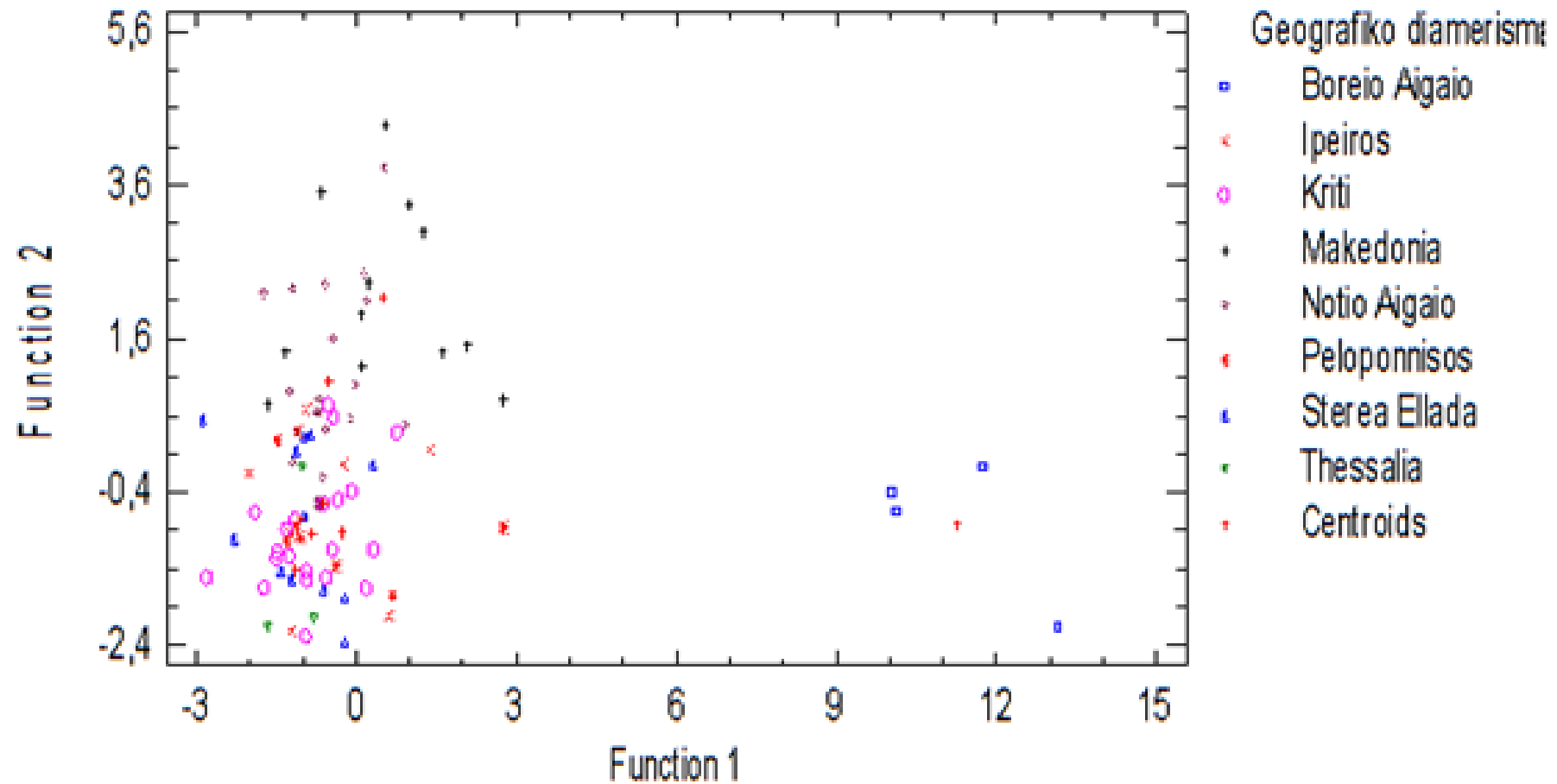
Πίνακας Ταξινόμησης

Στη συνέχεια παραθέτονται τα διαγράμματα με όλες τις διακρίσεις:

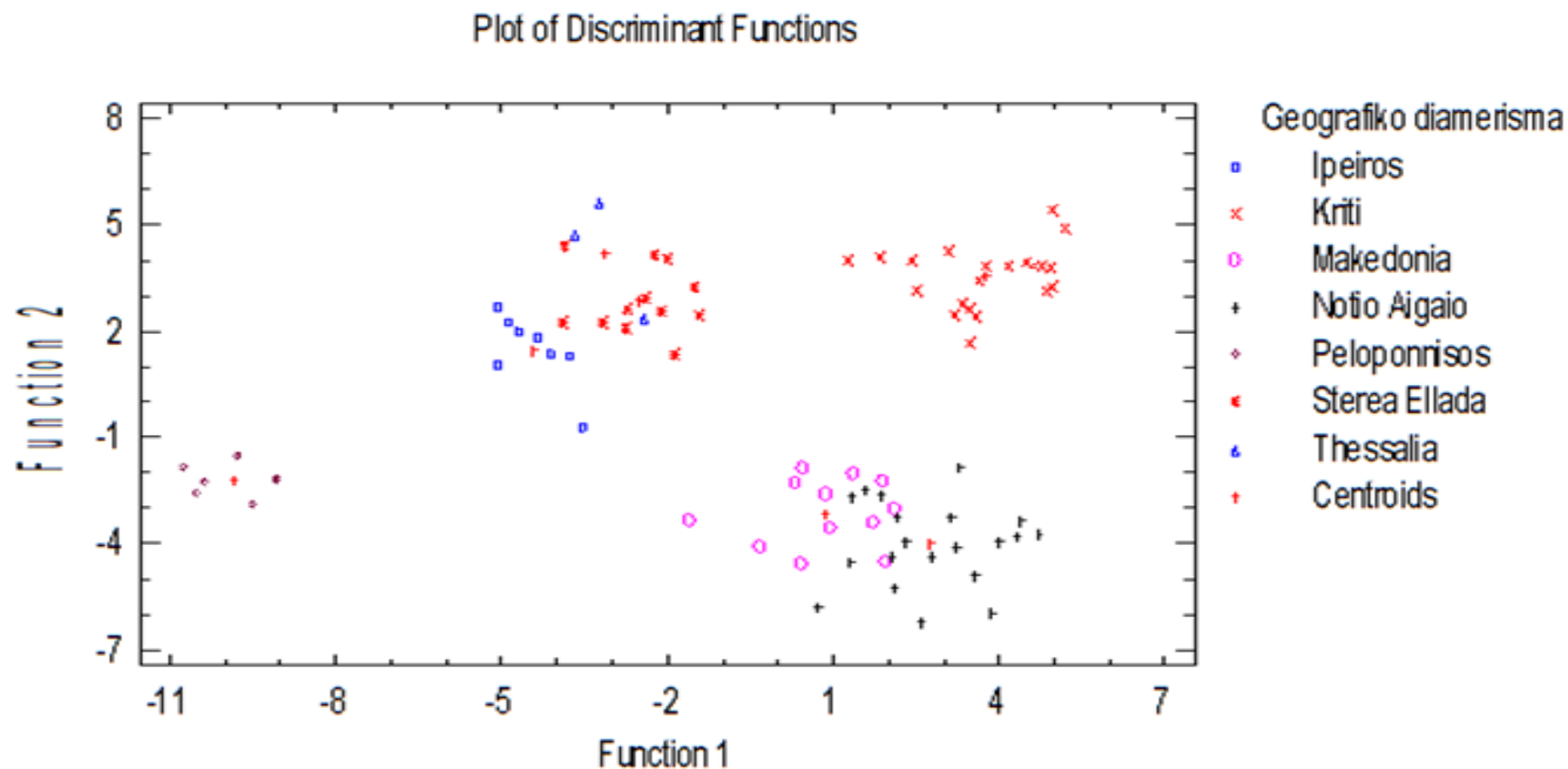


Διάγραμμα 1. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση όλων των Στοιχείων

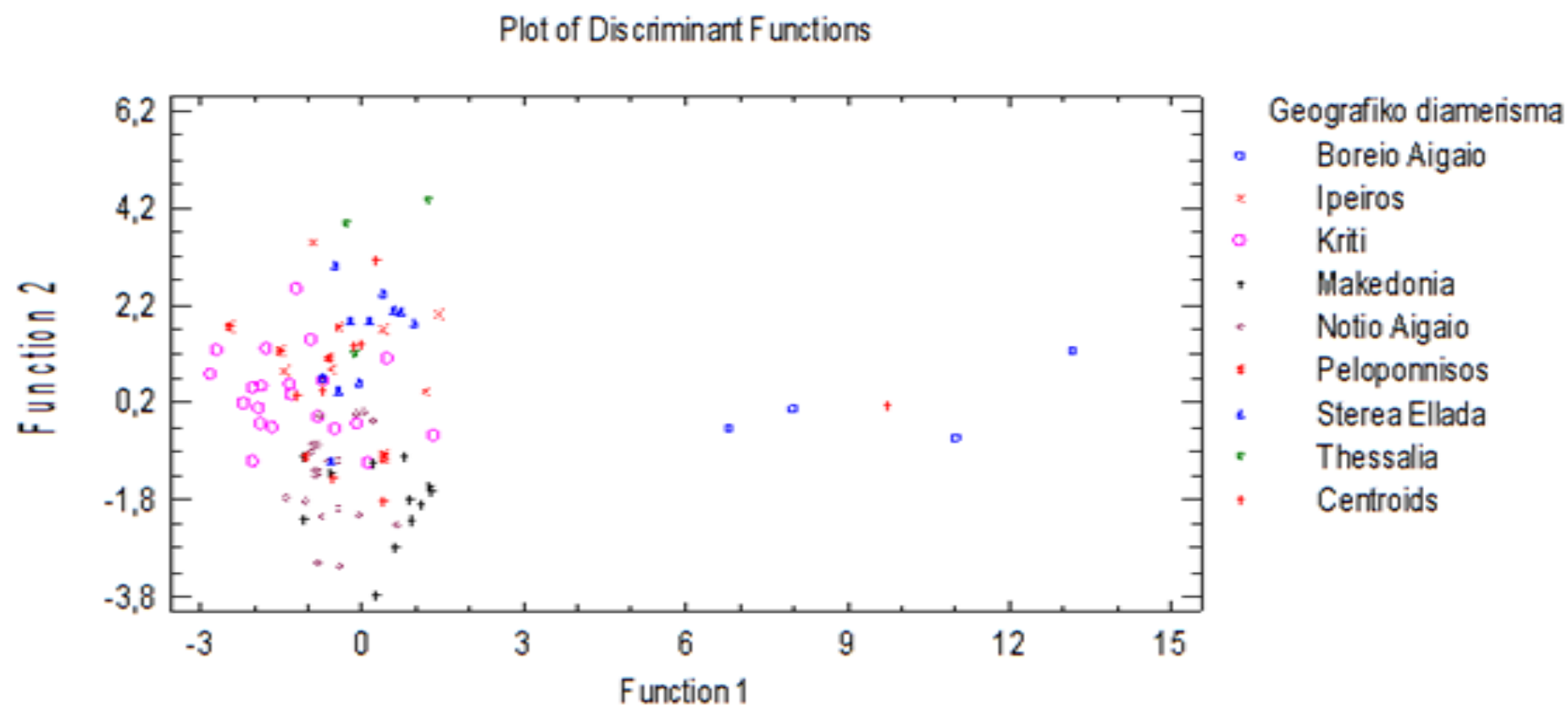
Plot of Discriminant Functions



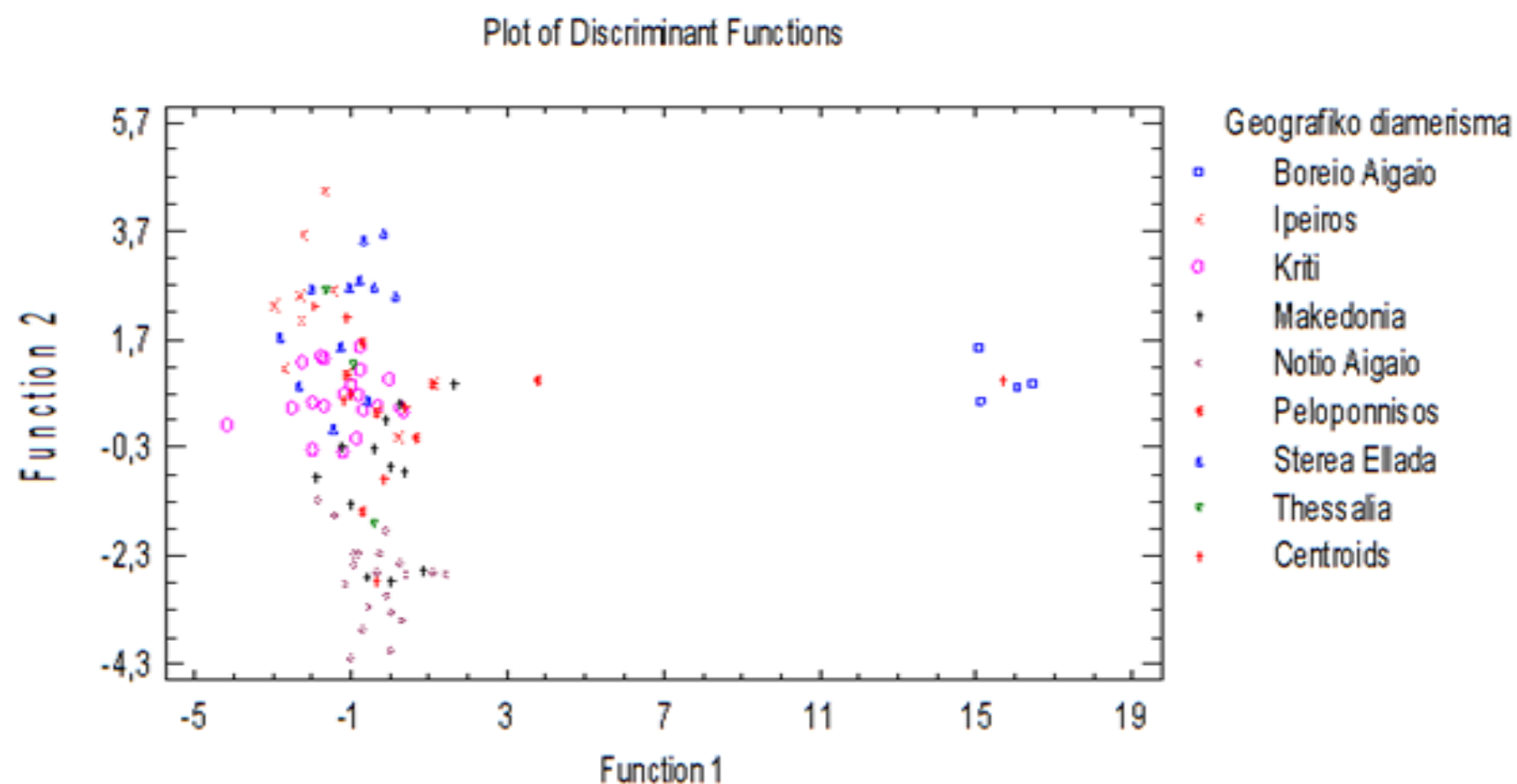
Διάγραμμα 2. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Στοιχείων που επηρέασαν περισσότερο την προηγούμενη διάκριση



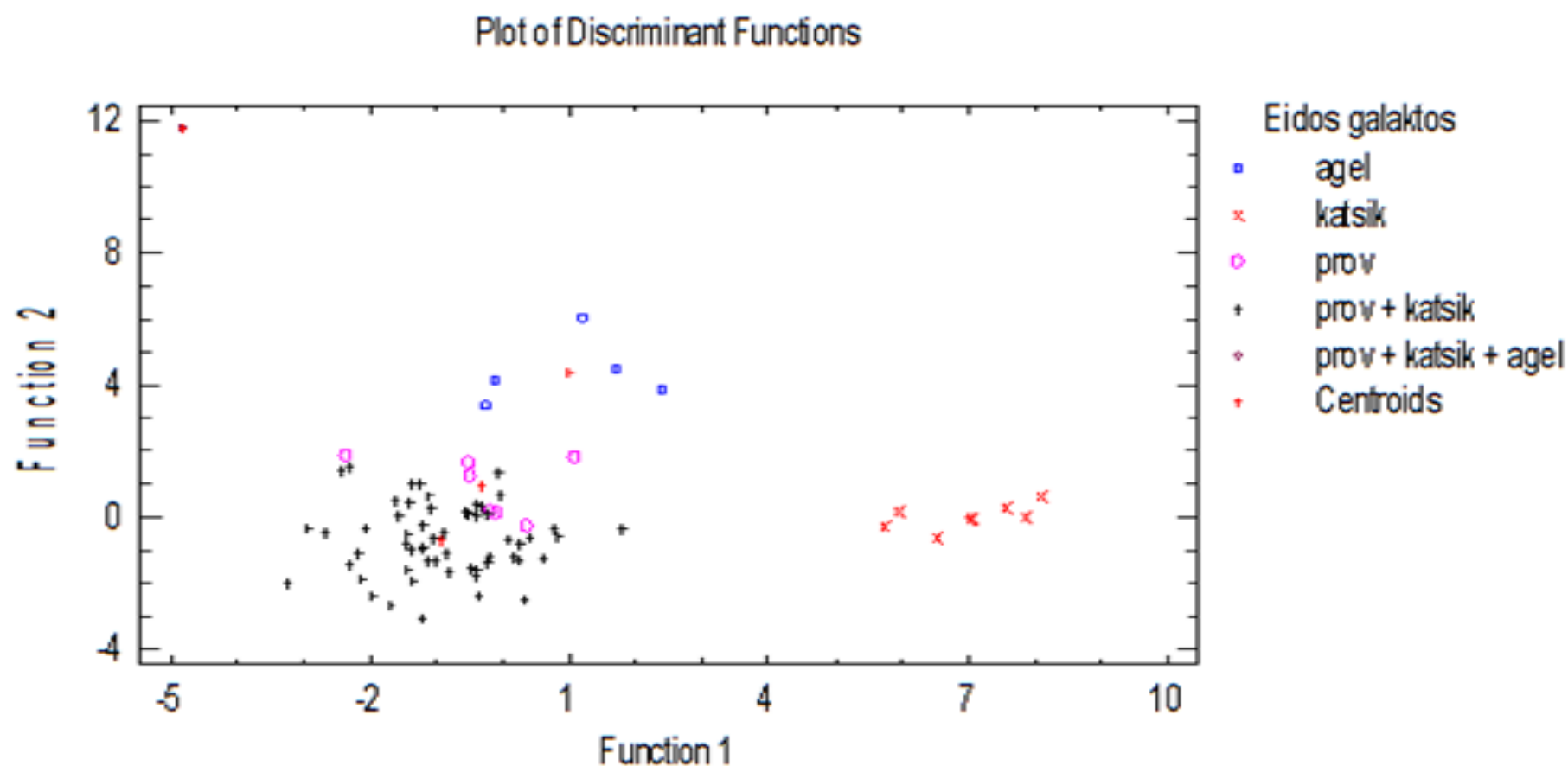
Διάγραμμα 3. Διάκριση των γεωγραφικών διαμερισμάτων εκτός του Βορείου Αιγαίου με χρήση των όλων Στοιχείων



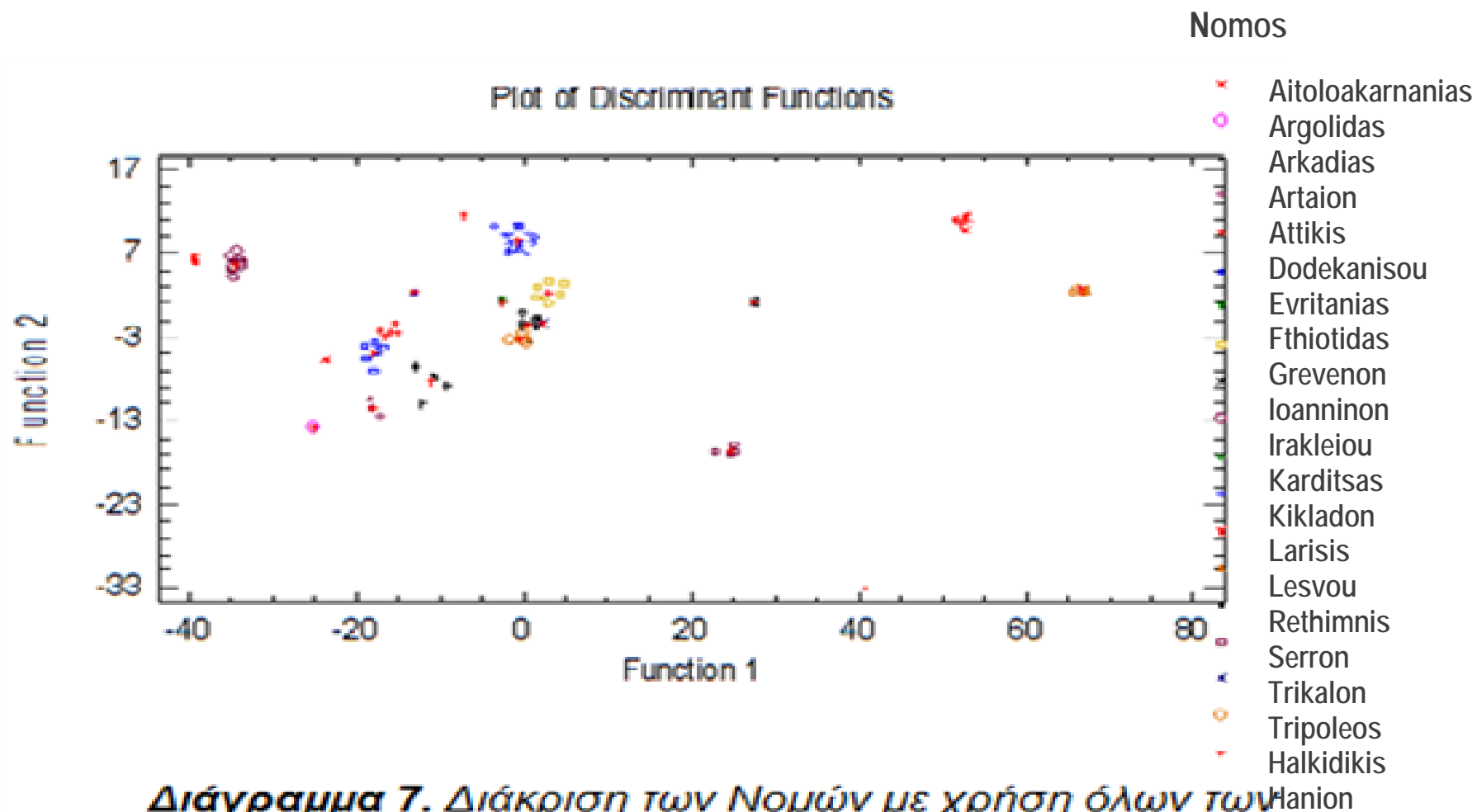
Διάγραμμα 4. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Σπάνιων Γαιών και των Πολύτιμων Μετάλλων



Διάγραμμα 5. Διάκριση όλων των γεωγραφικών διαμερισμάτων με χρήση των Ιχνοστοιχείων και των Μακροστοιχείων



Διάγραμμα 6. Διάκριση των ειδών του γάλακτος με χρήση όλων των Στοιχείων



Διάγραμμα 7. Διάκριση των Νομών με χρήση όλων των Στοιχείων

8.ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Κατά την ανάλυση όλων των δειγμάτων με βάση το γεωγραφικό διαμέρισμα, χρησιμοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα, παρατηρήθηκε η πλήρης διάκριση όλων των δειγμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν 7 συναρτήσεις για τη διάκρισή τους, 4 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Επίσης, όλα τα στοιχεία (Σπάνιες Γαίες, Πολύτιμα Μέταλλα, Ιχνοστοιχεία και Μακροστοιχεία) επηρέασαν την διαφοροποίηση και διάκριση, όμως τα Eu, Gd, La, Sm, Tb, Yb, U, Rh, As, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Se, Ti, Tl, V, Zr, Ca, P, είχαν τον σημαντικότερο ρόλο. Αυτό σημαίνει πως υπάρχουν διαφορές στις συγκεντρώσεις των στοιχείων από ένα γεωγραφικό διαμέρισμα σε ένα άλλο και ότι η πειραματική διαδικασία έχει τη δυνατότητα να αποκαλύψει την προέλευση των δειγμάτων.

Στην περίπτωση της διάκρισης των δειγμάτων με παράγοντα ταξινόμησης το γεωγραφικό διαμέρισμα, χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα στοιχεία που επηρέασαν στον μέγιστο βαθμό την προηγούμενη ανάλυση. Χρησιμοποιήθηκαν 7 συναρτήσεις για τη διάκριση, 4 εκ των οποίων ήταν οι πιο σημαντικές στατιστικά. Εδώ, φάνηκε πως η διάκριση δεν ήταν επαρκής, αφού παρατηρήθηκε πως από μόνα τους τα εν λόγω στοιχεία δεν είχαν την δυνατότητα να ικανοποιήσουν μία μεγαλύτερη διαφοροποίηση (75,86%).

Η επόμενη διάκριση που μελετήθηκε ήταν η ίδια διάκριση με την πρώτη, δηλαδή με βάση το γεωγραφικό διαμέρισμα, χρησιμοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα (Σπάνιες Γαίες, Πολύτιμα Μέταλλα, Ιχνοστοιχεία, Μακροστοιχεία), όμως το οπτικό αποτέλεσμα του διαγράμματος ήταν η μεγαλύτερη διακριτότητα των δειγμάτων. Ο λόγος ήταν το ότι δεν συμπεριλήφθηκαν μέσα στα δεδομένα, τα στοιχεία που προήλθαν από το Βόρειο Αιγαίο. Τα τελευταία φάνηκαν να διαφοροποιούνται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα.

Η άλλη διάκριση προέκυψε από την ανάλυση των δειγμάτων με παράγοντα ταξινόμησης το γεωγραφικό διαμέρισμα, χρησιμοποιώντας μόνο τα στοιχεία που ανήκουν στην ομάδα «Σπάνιες Γαίες» και «Πολύτιμα Μέταλλα». Το τελικό ποσοστό διακριτότητας ήταν 81,6%. Από μόνα τους αυτά τα στοιχεία, δεν είχαν την δυνατότητα πλήρους διαφοροποίησης των δειγμάτων και των γεωγραφικών διαμερισμάτων.

Ύστερα, μελετήθηκε η περίπτωση της διάκρισης των δειγμάτων με παράγοντα ταξινόμησης το γεωγραφικό διαμέρισμα, χρησιμοποιώντας μόνο τα στοιχεία που ανήκουν στην ομάδα «Ιχνοστοιχεία» και «Μακροστοιχεία». Και σε αυτήν την περίπτωση, τα στοιχεία αυτά δεν διαφοροποίησαν σε πλήρη βαθμό τα δείγματα και τα γεωγραφικά διαμερίσματα, 93,10% . Τα Διαγράμματα 4 και 5, που αποτυπώνουν την διάκριση των δειγμάτων με βάση μόνο ομάδες στοιχείων και όχι το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα, δείχνουν πως η ορθότερη ανάλυση που μπορεί να προσφέρει μία ιδανική διάκριση των δειγμάτων, προκύπτει με τον συνδυασμό όλων των στοιχείων που αναλύθηκαν (Σπάνιες Γαίες, Πολύτιμα Μέταλλα, Ιχνοστοιχεία, Μακροστοιχεία).

Ακολούθησε η ανάλυση των δειγμάτων με βάση το είδος του γάλακτος, χρησιμοποιώντας όλες τις ομάδες στοιχείων. Σε αυτή την περίπτωση αποτυπώθηκε η πλήρης διάκριση των δειγμάτων. Το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν σημαντικό, όμως δεν μπορεί να ειπωθεί με απόλυτη βεβαιότητα ότι μία τέτοια ανάλυση δίνει την δυνατότητα εγγύησης διάκρισης των δειγμάτων, αφού ο παράγοντας «είδος γάλακτος» επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες (περιβαλλοντικούς, σύσταση γάλακτος, κλπ).

Τέλος, το ποσοστό διάκρισης των δειγμάτων με βάση το Νομό ήταν 100%, χρησιμοποιώντας όλες τις ομάδες στοιχείων. Αυτό σημαίνει πως υπάρχουν διαφορές στις συγκεντρώσεις των στοιχείων από ένα Νομό σε έναν άλλον. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι διαφορές εντοπίστηκαν ακόμα και σε γειτονικούς Νομούς.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται προκειμένου να γίνει η εξακρίβωση της αυθεντικότητας των τροφίμων, όπως οι μέθοδοι εκείνες που βασίζονται στο DNA για την εξακρίβωση των ειδών και την ποικιλία των τροφίμων, εξάγοντας το DNA από δείγματα τροφίμων με την ανάλυση PCR (Brereton, 2013). Ο Brereton (2013) αναφέρει επίσης την δονητική φασματοσκοπία σε μελέτες γεωργικής προέλευσης. Ακόμα, ο συνδυασμός των ICP-AES, της αλληλεπίδρασης υδρόφιλης χρωματογραφίας και περιεχομένου ισοτόπων, σύμφωνα με τον González (2013), επέτρεψε τη διάκριση των δειγμάτων γάλακτος και τυριών ΠΟΠ. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν PCA, HCA και DA σε ξεχωριστά δείγματα, σύμφωνα με τη γεωγραφική προέλευσή τους. Η αναλογία σταθερών ισοτόπων C και N της καζείνης, που μετράται με τη χρήση αναλογίας ισοτόπων Mass (IRMS), έχει τη δυνατότητα να διακρίνει το πεκορίνο που παράγεται στη Σαρδηνία από αυτό που παράγεται στη Σικελία και την Απουλία, όπως επίσης και τη μοτσαρέλα από βουβάλι που προέρχεται από δύο διαφορετικές περιοχές της νότιας Ιταλίας (Camin, et al. 1999, 2006).

Ακόμα, έχουν χρησιμοποιηθεί κλασικές τεχνικές, όπως η ιοντική χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPIC), η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES), ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) και η φασματομετρία μαζών αναλογίας ισοτόπων (IRMS), για τον προσδιορισμό διαφορετικών ενώσεων σε συνδυασμό με χημειομετρικές μεθόδους για τον γεωγραφικό χαρακτηρισμό των τυριών μοτσαρέλα από βουβαλίσιο γάλα που προέρχεται από δύο περιοχές της Νότιας Ιταλίας (Brescia, et al. 2004).

Άλλη μελέτη έδειξε ότι η συγκέντρωση επιλεγμένων μετάλλων και ιχνοστοιχείων σε αγελαδινά τυριά τύπου Emmental και Edam μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με ποικίλες χημειομετρικές διαδικασίες αναγνώρισης προτύπων, προκειμένου να αναπτυχθούν κανόνες ταξινόμησης για τον έλεγχο της αυθεντικότητας των τυριών. (Korekovská & Suhaj, 2008)

Η παρούσα, όμως, έρευνα αποτελεί μία μελέτη η οποία δεν έχει επαναληφθεί, ή τουλάχιστον, δεν υπάρχει μέσα σε βιβλιογραφία. Παρ' όλα αυτά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά για ελέγχους ποιότητας και αυθεντικότητας των τυριών Γραβιέρας.

Για τους σκοπούς της μελέτης αναλύθηκε μεγάλος αριθμός δειγμάτων (88 δείγματα) Γραβιέρας που προέρχονται από διάφορες περιοχές της χώρας με την τεχνολογία ICP-MS για το περιεχόμενό τους σε Σπάνιες Γαίες, Ιχνοστοιχεία, Μακροστοιχεία, Πολύτιμα Μέταλλα. Όσον αφορά το γεωγραφικό διαμέρισμα, χρησιμοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα (64 στοιχεία: Σπάνιες Γαίες, Ακτινίδες, Ιχνοστοιχεία, Μακροστοιχεία, Πολύτιμα Μέταλλα) παρατηρήθηκε η πλήρης διάκριση όλων των δειγμάτων. Τα στοιχεία Eu, Gd, La, Sm, Tb, Yb, U, Rh, As, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Se, Ti, Tl, V, Zr, Ca, P, αποτέλεσαν τους ισχυρότερους δείκτες, όμως η διάκριση των δειγμάτων με βάση μόνο αυτά τα στοιχεία δεν ήταν επαρκής. Οι «Σπάνιες Γαίες» και τα «Πολύτιμα Μέταλλα», δεν εμφάνισαν τη δυνατότητα πλήρους διαφοροποίησης των δειγμάτων στα γεωγραφικά διαμερίσματα από όπου αυτά προέρχονται. Τα «Ιχνοστοιχεία» και τα «Μακροστοιχεία» δεν διαφοροποίησαν σε μεγάλο βαθμό τα δείγματα στα γεωγραφικά διαμερίσματα. Τέλος, υπήρξε πλήρης διάκριση των δειγμάτων με βάση το είδος του γάλακτος, χρησιμοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα. Ως αποτέλεσμα, οι Σπάνιες Γαίες ενισχύουν την διάκριση που λαμβάνεται από τις υπόλοιπες ομάδες Στοιχείων.

Παρ' όλο το γεγονός ότι η τεχνική ICP – MS αποτελεί μία αρκετά ακριβή μέθοδο ανάλυσης (με κόστος λειτουργίας σχεδόν 300 ευρώ/10 ώρες) και απαιτεί υπερκλάθαρα οξέα για την υγρή χώνευση, τα πλεονεκτήματα της ανάλυσης αυτής είναι πολύ περισσότερα. Δηλαδή, είναι αξιοσημείωτα γρήγορη, αφού μπορεί να υποστηρίξει ως και 10.800 αναλύσεις μέσα σε 8 ώρες. Είναι κατάλληλη για την ανάλυση σπάνιων γαιών και μπορεί να εντοπίσει τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (<ppt).

Μελλοντικά, η μελέτη θα μπορούσε να συνεχιστεί, αν για κάθε δείγμα είχαμε όλες τις δυνατές πληροφορίες προέλευσης και αν κάθε δείγμα, η τροφή των ζώων, τα ίδια τα ζώα και τα προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν για την τυροκόμηση του γάλακτος των ζώων προέρχονταν από την ίδια περιοχή. Έτσι, θα υπήρχε μεγαλύτερη ακρίβεια και εγγυρότητα.

Το γεγονός ότι παρατηρήθηκε άριστη διάκριση μεταξύ των δειγμάτων Γραβιέρας διαφορετικής προέλευσης μπορεί να καταστήσει τις Σπάνιες Γαίες αξιόπιστους δείκτες σε μελέτες αυθεντικότητας γαλακτοκομικών προϊόντων αλλά και γενικότερα τροφίμων άλλων κατηγοριών.

Τέλος, η επιτυχία του να θεωρηθούν και οι Σπάνιες Γαίες, ως ένας ακόμα δείκτης αυθεντικότητας των ελληνικών τυριών Γραβιέρας, θα αποτελέσει ένα ακόμα πλεονέκτημα για την επιβεβαίωση των καταναλωτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adams, S.N. and Honeysett, J.L. (1964). Some effects of soil water logging on the cobalt and copper status of pasture plants grown in pots. *Australian Journal of Agricultural Research*, 15, 357-367.
- Agabriel C, Cornu A, Journal C, Sibra C, Grolier P and Martin B (2007). Tanker milk variability according to farm feeding practices: vitamins A and E, carotenoids, color, and terpenoids. *Journal of Dairy Science*, 90, 4884–4896.
- Andrès Y., Texier A.C. and Le Cloirec, (2008), Rare earth elements removal by microbial biosorption: A review, *Environmental Technology* Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/tent20>
- Ariyama K, Aoyama Y, Mochizuki A, Homura Y, Kadokura M and Yasui A (2007). Determination of the geographic origin of onions between three main production areas in Japan and other countries by mineral composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 347–354.
- Arosemena, A., DePeters, E.J. and Fadel, J.G. (1995). Extent of variability in the nutrient composition within selected by-product feedstuffs. *Animal Feed Science and Technology*, 54, 103-120.
- Awadeh, F. T., M. M. Abdelrahman, R. L. Kincaid, and J. W. Finley. (1998). Effect of selenium supplements on the distribution of selenium among serum proteins in cattle. *Journal of Dairy Science*. 81, 1089-1094.
- Baroni, M.V., Podio, N.S., Badini, R.G., Inga, M., Ostera, H.A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-García, P., Hoogewerff, J. and Wunderlin, D. A. (2011). How much do soil and water contribute to the composition of meat? A case study: Meat from three areas of Argentina. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(20), 11117-11128
- Beeson, K.C., Gray, L. and Adams, M .B. (1947). The absorption of mineral elements by forage plants. 1. The phosphorus, cobalt, manganese and copper content of some common grasses. *Journal of the American Society of Agronomy* 39, 356-362.
- Benincasa C., Lewis J., Sindona G. and Tagarelli A. (2008). The use of multi element profiling to differentiate between cow and buffalo milk. *Food Chemistry* 110, 257–262.
- Berger, L.L. (1995). Why do we need a new NRC data base? *Animal Feed Science and Technology* 53, 99-107.
- Bontempo L., Larcher R., Camin F., Holzl S., Rossmann A., Horn P. and Nicolini G. (2011). Elemental and isotopic characterisation of typical Italian alpine cheeses. *International Dairy Journal*, 21, 441–446.

- Bowen, H.J.M. and Dymond, J.A. (1955). Strontium and barium in Plants and soils. Proceedings of the Royal Society of London, B 144, 355-368.
- Bramley, R.G.V. (1990). Cadmium in New Zealand agriculture. New Zealand Journal of Agricultural Research, 33, 505-519.
- Brereton P., (2013). New analytical approaches for verifying the origin of food, Woodhead Publishing series in food science, technology and nutrition, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- Brescia A., Monfreda M., Buccolieri A., Carrino C., (2004). Characterisation of the geographical origin of buffalo milk and mozzarella cheese by means of analytical and spectroscopic determinations, a) Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari, Via Orabona 4, 70126 Bari, Italy, b) Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Lecce, via Arnesano, 73100 Lecce, Italy c) via Marchese De Rosa 40, 71100 Foggia, Italy
- Bronner, F. (1987). Intestinal calcium absorption: mechanisms and applications. Journal of Nutrition 117 1347-1 352
- Buckley, W.T. (1988). The use of stable isotopes in studies of mineral metabolism. Proceedings of the Nutrition Society 47, 407-416.
- Burridge, J.C., Reith, J.W.S. and Berrow, M.L. (1983). Soil factors and treatments affecting trace elements in crops and herbage. In: Suttle, N.F., Gunn, R.G., Allen, W.M., Linklater, K.A. and Wiener, G. (eds) Trace Elements in Animal Production and Veterinary Practice. British Society of Animal Production Occasional Publication No. 7, Edinburgh, pp. 77-86.
- Camin F., Wehrens R., Bertoldi D., Bontempo L., Ziller L., Perin M., (2006). H, C, N and S stable isotopes and mineral profiles to objectively guarantee the authenticity of grated hard cheeses, Analytica Chimica Acta Journal
- Campbell, J.K. and Mills, C.F. (1979). The toxicity of zinc to pregnant sheep. Environmental Research, 20, 1-13.
- Cantor, A.H., Scott, M.L. and Noguchi, T. (1975). Biological availability of selenium in feedstuffs and selenium compounds for prevention of exudative diathesis in chicks. Journal of Nutrition 105, 96-105.
- Charlton, R.W. & Bothwell, T.H. (1983). Iron absorption. Annual Review of Medicine, 34, 55-68
- Chope G.A. and Terry L.A. (2009). Use of canonical variate analysis to differentiate onion cultivars by mineral content as measured by ICPAES. Food Chemistry 115, 1108-1113.
- Coates, D.B. Kerridge, P.C., Miller, C.P. and Winter, W.H. (1990). Phosphorus and beef production in Australia. 7. The effect of phosphorus on the composition, yield and quality of legume based pasture and their relation to animal production. Tropical Grasslands 24, 209-220.
- Collomb M, Beutikofer U, Sieber R, Jeangros B and Bosseta J-O (2002). Correlation between fatty acids in cows' milk fat produced in the Lowlands, Mountains and Highlands of

- Switzerland and botanical composition of the fodder. *International Dairy Journal*, 12, 661–666.
- Derrick, R.W. and Witman, D. (1994). Concentration and availability to sheep of N, P, K, Ca, Mg and Na in chickweed, dandelion, dock, ribwort and spurrey compared with perennial ryegrass. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, 122, 217-223.
- Dhillon, K.S. and Dhillon, S.K. (1991). Accumulation of selenium in sugarcane (*Sacharum officinarum* Linn) in seleniferous areas of Punjab, India. *Environmental Geochemistry and Health*, 13, 165-170.
- Dougall, H.W. and Bogdan, A.V. (1958). The chemical composition of the grasses of Kenya. *East African Agricultural Journal* 24, 17-23.
- Emsley, J. (2001). *Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements*. Oxford, England: Oxford University Press
- Fairweather-Tait S. and Hurrell F. R., (1996). BIOAVAILABILITY OF MINERALS AND TRACE ELEMENTS, Members of EC Flair Concerted Action No. 10: Measurement of micronutrient absorption and status, Institute of Food Research, Norwich Laboratory, Norwich Research Park, Colney, Norwich NR4 7UA, UK, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Laboratory for Human Nutrition, P.O. Box 474, 8803 Ruschlikon, Switzerland
- Gartner, R.J.W. and Twist, J.O. (1968). Mineral content of a variety of sorghum grain. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry* 8, 210-211.
- Georgiou, C. A., and Danezis, G. P. (2015). Elemental and Isotopic Mass Spectrometry. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 68 (pp. 131-243), Elsevier.
- Gizachew L. and Smit GN. (2002). The status and importance of crude protein and macro minerals in native pastures growing on vertisols of the central highlands of Ethiopia. *Journal of Environmental Management*, 93, 177–184.
- Gladstones, J.S. and Drover, D.P. (1962). The mineral composition of lupins. 1. A survey of the copper, molybdenum and manganese contents of lupins in the south west of Western Australia. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry* 2, 46-53.
- González A. and de la Guardia, M. (2013). Food protected designation of origin-methodologies and applications, *Comprehensive Analytical Chemistry*
- Grings E.E., Haferkamp M.R., Heitschmidt R.K. and Karl M.G. (1996). Mineral dynamics in the forages of the northern Great Plains. *Journal of Range Management*, 49, 234–240.
- Gwelo A.F., Tefera S and Muchenje V. (2015). Temporal and spatial dynamics of mineral levels of forage, soil and cattle blood serum in two semi-arid savannas of South Africa, *African Journal of Range & Forage Science* 2015: xx–xx Printed in South Africa
- Hallberg, L., Rossander, L. and Skinberg, A.-B. (1987). Phytates and the inhibitory effect of bran on iron absorption in man. *American Journal of Clinical Nutrition* 45, 988-996.

- Hambidge M, (2003). Biomarkers of Trace Mineral Intake and Status¹ University of Colorado Health Science Center, Denver, CO 80262, Biomarkers of Nutritional Exposure and Nutritional Status
- Hartmans, J. and Bosman, M.S. (1970). Differences in the copper status of grazing and housed cattle and their biochemical backgrounds. In: Mills, C.F. (ed.), Trace Element Metabolism in Animals - 1. Livingstone, Edinburgh, pp. 362-366.
- Hazell, T. (1985). Minerals in foods: dietary sources, chemical forms, interactions, bioavailability. *World Review of Nutrition and Dietetics* 46, 1-123.
- Healy, W.B., Rankin, P.C. and Watts, H.M. (1974). Effect of soil contamination on the element composition of herbage. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 17, 59-61.
- Heaney, R. P., Recker, R. R. & Weaver, C. M. (1990). Absorbability of calcium sources: the limited role of solubility. *Calcified Tissue International* 46, 300-304.
- Heaney, R.P., Smith, K.T., Recker, R.R. & Hinders, S.M. (1989). Meal effects on calcium absorption. *American Journal of Clinical Nutrition* 49, 312-316.
- Heth, D.A. and Hoekstra, W.G. (1965). Zinc-65 absorption and turnover in rats. 1. A procedure to determine zinc-65 absorption and the antagonistic effect of calcium in a practical diet. *Journal of Nutrition* 85, 367-374.
- Hopkins, A., Adamson, A.H. and Bowling, P.J. (1994). Response of permanent and reseeded grassland to fertilizer nitrogen. 2. Effects on concentrations of Ca, Mg, Na, K, S, P, Man, Zn, Cu, Co and Mo in herbage at a range of sites. *Grass and Forage Science* 49, 9-20.
- Hurrell, R. F. (1992). Prospects for improving the iron fortification of foods. In *Nutritional Anemias* (Nestlé Nutrition Workshop Series no. 10), pp. 193-208 [S. J. Fomon and S. Zlotkin, editors]. New York: Raven Press.
- Hurrell, R. F., Berrocal, R., Lynch, S. R., Dassenko, S. A. and Cook, J. D. (1990). The influence of bovine milk proteins on iron absorption in man. In *Recent Knowledge of Iron and Folate Deficiencies in the World* [S. Hercberg, P. Galin and H. Dupin, editors]. Paris: INSERM.
- Hurrell, R. F. (1992). Prospects for improving the iron fortification of foods. In *Nutritional Anemias* (Nestlé Nutrition Workshop Series no. 10), pp. 193-208 [S. J. Fomon and S. Zlotkin, editors]. New York: Raven Press.
- Jones, R.J. (1990). Phosphorus and beef production in northern Australia. 1. Phosphorus and pasture productivity - a review. *Tropical Grasslands* 24, 131-139.
- Jumba, I.O., Suttle, N.F., Hunter, E.A. and Wandiga, S.O. (1996). Effects of botanical composition, soil origin and composition on mineral concentrations in dry season pastures in western Kenya. In: Appleton, J.D., Fuge, R. and McCall, G.J.H. (eds) *Environmental Geochemistry and Health*. Geological Society Special Publication No. 113, London, pp. 39-45.

- Kappel, L.C., Morgan, E.B., Kilgore, L., Ingraham, R.H. and Babcock, D.K. (1983). Seasonal changes of mineral content in Southern forages. *Journal of Dairy Science* 66, 1822-1828.
- Kariuki K.S., Schroder J.L., Zhang H., Hanks T., McGrath M.J. and Payton M.E. (2010). Temporal variability of soil property dynamics in a grazed pasture. *Communications in Soil Sciences and Plant Analysis* 41: 2744–2754
- Keen, C.L. and Zidenberg-Cherr, S. (1990). Manganese. In *Present Knowledge in Nutrition*, 6th edn, pp. 279-286 [M. L. Brown, editor]. Washington, DC: International Life Sciences Institute, Nutrition Foundation.
- Kiatoko, M., McDowell, L.R., Bertrand, J.E., Chapman, H.C., Pete, F.M., Martin, F.G. and Conrad, J.H. (1982). Evaluating the nutritional status of beef cattle herds from four soil order regions of Florida. I. Macro elements, protein, carotene, vitamins A and E, haemoglobin and haematocrits. *Journal of Animal Science* 55, 28-47.
- Kincaid, R. L., and J. D. Cronrath (1979). Effects of dietary zinc upon tissue zinc and percent unsaturated plasma-zinc binding capacity. *Journal of Dairy Science* 62, 572-576.
- Kincaid, R. L. (1980). Toxicity of ammonium molybdate added to drinking water of calves. *Journal of Dairy Science* 63,608-610.
- Kincaid, R.L., C.C. Gay, and R.I. Krieger (1986). Relationship of serum and plasma copper and ceruloplasmin concentrations of cattle and the effects of whole blood sample storage. *Am. J. Vet. Res.* 47:1157-1159.
- Kincaid, R. L. (1995). The biological basis for selenium requirements of animals. *Prof. Anim. Science*, 11, 26-29.
- Kincaid, R.L. (1999). Assessment of trace mineral status of ruminants: A review, Department of Animal Sciences, Washington State University, Pullman 99164-6351
- Kirchgeßner, M., Friesecke, H. and Koch, G. (1967). *Nutrition and the Composition of Milk*. Crosby Lockward, London, pp 209-238.
- Koidis A., Osorio M.T. and Papademas P., (2015). Major and trace elements in milk and Halloumi cheese as markers for authentication of goat feeding regimes and geographical origin, 1Department of Agricultural Sciences, Biotechnology and Food Science, Cyprus University of Technology, Lemesos, Cyprus, and 2Institute for Global Food Security, Queen's University Belfast, Northern Ireland, UK.
- Korc, M. (1988). Manganese homeostasis in humans and its role in disease states. In *Essential and Toxic Trace Elements in Human Health and Disease (Current Topics in Nutrition and Disease vol. 18, 1986)*, pp. 253-273. New York: Alan R. Liss
- Kume, S.-I. and Tanabe, S. (1993). Effect of parity on colostrum mineral concentrations of Holstein cows and value of colostrum as a mineral source for newborn calves. *Journal of Dairy Science* 76, 1654-1660.
- Langlands, J. P., J. E. Bowles, G. E. Donald, and A. J. Smith. (1984). Deposition of copper, manganese, selenium and zinc in Merino sheep. *Australian Journal of Agricultural Research* 35, 701-707.

- Ledgard, S.F. and Upsdell, M.P. (1991). Sulphur inputs from rainfall throughout New Zealand. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 34, 105-111.
- Leng, R.A. and Preston, T.R. (1984). Nutritional strategies for the utilisation of agroindustrial by-products by ruminants and extension of the principles and technologies to the small farmer in Asia. In: *Proceedings of the Fifth World Conference on Animal Production*, Tokyo, and pp. 310-318.
- Loganathan P., Mackay A.D., Lee J. and Hedley M.J. (1995). Cadmium distribution in hill pastures as influenced by 20 years of phosphate fertilizer application and sheep grazing. *Australian Journal of Soil Research* 33: 859–871.
- Mapiye C., Chimonyo M., Dzama K. and Marufu M.C. (2010). Seasonal changes in energy-related metabolites and mineral profiles of Nguni and crossbred cattle on communal rangelands in the Eastern Cape, South Africa. *Asian Austral Journal of Animal Science* 23: 708–718
- McCance, R. A. and Widdowson, E. M. (1942). Mineral metabolism of healthy adults on white and brown bread dietaries. *Journal of Physiology* 101, 44-85.
- McDowell LR. (1985). *Nutrition of grazing ruminants in warm Climates*. Orlando: Academic Press.
- McDowell, L. R., B. J. Gordon, R. C. Merkel, V. Fadok, N. S. Wilkinson, and G. A. Kunkle. (1991). Mineral status comparisons in goats of Florida with emphasis on zinc deficiency. *Small Ruminant Research*, 5, 327-335.
- McDowell, L.R. (1992). *Minerals in Human and Animal Nutrition*. Academic Press, New York, pp. 496-511.
- McDowell LR. (1996). Feeding minerals to cattle on pasture. *Animal Feed Science and Technology* 60: 247–271
- Minson, D.J. (1990). *Forages in Ruminant Nutrition*. Academic Press, San Diego, California, pp. 208-229.
- Mitchell, R.L. (1957). The trace element content of plants. *Research, UK IO*, 357-362.
- Moreda-Pineiro A., Fisher A. and Hill S.J. (2003). The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *Journal of Food Composition and Analysis* 16, 195–211.
- Morin, D.E., Rowan, L.L., Hurley, W.L. and Braselton, W.F. (1995). Composition of milk from llamas in the United States. *Journal of Dairy Science*, 78, 1713-1720.
- Ndebele N, Mtumuni J.P., Mpofu I.D.T., Makuza S. and Mumba P. (2005). The status of selected minerals in soil, forage and beef cattle tissues in a semi-arid region of Zimbabwe. *Tropical Animal Health and Production* 37, 381–393
- Ott, E.A., W.H. Smith, R.B. Harrington and W.M. Beeson (1966a). Zinc toxicity in ruminants. III. Physiological changes in tissues and alterations in rumen metabolism in lambs. *Journal of Anim. Sci.* 25, 424-431.

- Ott, E.A., W.H. Smith, R.B. Harrington, H.E. Parker and W.M. Beeson (1966b). Zinc toxicity in ruminants. IV. Physiological changes in tissues of beef cattle. *Journal of Anim. Sci.* 25, 432-438.
- Pillonel L., Ampuero S., Tabacchi R. and Bosset J.O. (2003). Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese Volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *European Food and Research Technology* 216 179–183.
- Prache S. and Berzaghi P. (2005). Near – infrared reflectance spectroscopy as method to predict chemical composition of breast meat and discriminate between different n-3 feeding sources. *Poultry science*, 84 (1), 128 – 136
- Prache, S., A. Cornu, J.L. Berdague and A. Priolo. (2007). Traceability of animal feeding diet in the meat and milk of small ruminants. *Small Ruminant Research*, 59, 157-168.
- Ramirez R.G., Haenlein G.F.W., Carcia–Castillo C.G. and Nunez–Ganzales M.A. (2004). Protein, lignin and mineral contents and in situ dry matter digestibility of native Mexican grasses consumed by range goats. *Small Ruminant Research* 52, 261–269
- Redling K. (2006). Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry, Inaugural Dissertation zur Erlangung der tiermedizinischen Doktorwürde der Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität München
- Reinhold, J.G., Nasr, K., Lanhimgarzadeh, A. and Hedayati, H. (1973). Effects of purified phytate and phytate rich bread upon metabolism of zinc, calcium, calcium, phosphorus, and nitrogen in man. *Lancet I*, 283-288.
- Sacco D., Brescia M.A., Sgaramella A., Casiello G., Buccolieri A., Ogrinc N., Sacco A. (2009). Discrimination between Southern Italy and foreign milk samples using spectroscopic and analytical data. *Food Chemistry* 114, 1559–1563.
- Sager M. (2013). Austrian Agency for Health and Food Safety, Austria Merits and limitations of multi - element methods for the characterization of food and animal feed items, 2nd International Conference and Exhibition on Nutritional Science & Therapy July 15-17, 2013 Courtyard by Marriott Philadelphia Downtown, USA
- Scholes R.J., and Walker B.H. (1993). *An African savanna: synthesis of the Nylsvley study.* Cambridge: Cambridge University Press.
- Scott, M.L. and Thompson, J.N. (1971). Selenium content of feedstuffs and effects of dietary selenium levels upon tissue selenium in chicks and poults. *Poultry Science* 50, 1742-1748.
- Sherrell, C.G. (1978). A note on sodium concentrations in New Zealand pasture species. *New Zealand Journal of Experimental Agriculture* 6, 189-190.
- Sherrell, C.G. and Smith, E.R. (1978). A note on the elemental concentrations of New Zealand pastures seeds. *Journal of Experimental Agriculture*, 6, 191-194.
- Singh, M. and Vaithyanathan, S. (1994). Seasonal influences on soil ingestion by sheep in an arid region. *Small Ruminant Research* 14, 103-106.

- Smaling E.M.A. and Stoorvogel J.J.. (1990). Assessment of soil nutrient depletion in sub-Saharan Africa: 1983–2000 (4 vols). Report 28. Wageningen: Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil and Water Research.
- Smart, M.E., Cohen, R., Christensen, D.A. and Williams, C.M. (1986). The effects of sulphate removal from the drinking water on the plasma and liver copper and zinc concentrations of beef cows and their calves. *Canadian Journal of Animal Science* 66, 669-680.
- Smith, G.S., Middleton, K.R. and Edmonds, A.S. (1978). A classification of pasture and fodder plants according to their ability to translocate sodium from their roots into aerial parts. *New Zealand Journal of Experimental Agriculture*, 6, 183-188.
- Sonich-Mullin, C., (2012). Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues., United States Environmental Protection Agency, Engineering Technical Support Center-Land Remediation and Pollution Control Division-National Risk Management Research Laboratory-Office of Research and Development. Cincinnati, USA: EPA.
- Spears W.J. (2003). Trace Mineral Bioavailability in Ruminants, Department of Animal Science and Interdepartmental Nutrition Program, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-7621,
- Suhaj M. and Korenovska M. (2006). Identification of Slovakian, Polish, and Romanian bryndza cheeses origin by factor analysis of some elemental data, *Eur Food Res Technol* (2007) 225, 707–713
- Suhaj M. and Korenovska M. (2007). Study of some European cheeses geographical traceability by pattern recognition analysis of multielemental data, *Eur Food Res Technol* (2008) 227, 1419–1427
- Suleiman, A., Okine, E. and Goonewardne, L.A. (1997). Relevance of National Research Council feed composition tables in Alberta. *Canadian Journal of Animal Science* 77, 197-203.
- Suttle, N.F., Alloway, B.J. and Thornton, I. (1975). An effect of soil ingestion on the utilization of dietary copper by sheep. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, UK 84, 249-254.
- Suttle, N.F. (1983). Assessing the mineral and trace element status of feeds. In: Robards, G.E. and Packham, R.G. (eds) *Proceedings of the Second Symposium of the International Network of Feed Information Centres*, Brisbane. Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, Slough, UK, pp. 211-237.
- Suttle, N.F., Abrahams, P. and Thornton, I. (1984). The role of a soil X dietary sulphur interaction in the impairment of copper absorption by ingested soil in sheep. *Journal of Agricultural Science, Cambridge* 103, 81-86
- Suttle, N.F. (1985). A concept of availability and its technical implications. In: Taylor, T.G. and Jenkins, W.K. (eds) *Proceedings of the 13th International Congress of Nutrition*. John Libbey, London, pp. 232-237.

- Suttle, N.F. and Jones, D. (1986). Copper and disease resistance in sheep: a rare natural confirmation of interaction between a specific nutrient and infection. *Proceedings of the Nutrition Society* 45, 317-325.
- Suttle, N.F. (1991). Mineral supplementation of low quality roughages. In: *Proceedings of Symposium on Isotope and Related Techniques in Animal Production and Health*. International Atomic Energy Commission, Vienna, pp. 101-104.
- Taylor, S.R. and S.M. McClennan. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications.
- Taylor V.F., Longerich H.P. and Greenough J.D. (2003). Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 856–860.
- Thomas R., (2004). *Practical Guide to ICP-MS*, MARCEL DEKER INC . NEW YORK BASEL, Scientific Solutions Gaithersburg, Maryland, U.S.A., Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, U.S.A
- Tefera S., Mlambo V., Dlamini B.J., Korlagama K.D.N., Mould F.L. (2009). Chemical composition and in vitro ruminal fermentation of selected grasses in the semi-arid savannas of Swaziland. *African Journal of Range and Forage Science* 26, 9–17.
- Tefera S.B., Dlamini B.J., Dlamini A.M. (2010). Soil nutrients and grass species structure in relation to land management systems and soil classes in the semi-arid Lowveld rangelands. *Journal of Arid Environments* 74, 675–684.
- Tefera S. (2013). Rangeland degradation in semi-arid Swaziland: effects of dip-tanks on herbaceous vegetation and soil properties. *African Journal of Range and Forage Science* 30, 127–140.
- Thornton, I. (1974). Biogeochemical and soil ingestion studies in relation to the trace-element nutrition of livestock. In: Hoekstra, W.G., Suttie, J.W., Ganther, H.E. and Mertz, W. (eds) *Trace Element Metabolism in Animals -2*. University Park Press, Baltimore, Maryland, pp. 451-454.
- Underwood, E.J., Robinson, T.J. and Curnow, D.H. (1947). The manganese content of Western Australian cereal grains and their by-products and of other poultry feeds. *Journal of the Department of Agriculture for Western Australia* 24, 259-270.
- Underwood, E.J. (1977). *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, 4th edn. Academic Press, New York, 545 pp.
- Underwood, E.J. and Mertz, W. (1987). Introduction. In *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, vol. I, pp. 1-20 [W. Mertz, editor]. San Diego, CA: Academic Press.
- Underwood E.J. and Suttle N.F. (1999). *The mineral nutrition of livestock* (3rd edition). CABI Publishing , CAB International, Walingford, Oxon OX10 8DE, UK. 600 pp
- White, C.L., Robson, A.D. and Fisher, H.M. (1981). Variation in nitrogen, sulfur, selenium, cobalt, manganese, copper and zinc contents of grain from wheat and two lupin species

- grown in a range of Mediterranean environments. *Australian Journal of Agricultural Research* 32, 47-59.
- Winks, L. (1990). Phosphorus and beef production in northern Australia. 2. Responses to phosphorus by ruminants - a review. *Tropical Grasslands* 24, 140-158.
- Wright, D.E., Towers, N .R. Hamilton, P.B. and Sinclair, D.P. (1978). Intake of zinc sulphate in drinking water by grazing beef cattle. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 21, 215-221.
- Xin, Z., D. F. Waterman, R. W. Hemken, and R. J. Harmon. (1993). Copper status and requirement during the dry period and early lactation in multiparous Holstein cows. *Journal of Dairy Science*, 76, 2711-2716.
- Zain S.M., Behkami S. & Koki I.B., Milk Authentication and Discrimination via Metal Content Clustering – A Case of Comparing Milk from Malaysia and Selected Countries of the World, *Food Control* (2016), doi: 10.1016/j.foodcont.2016.02.015.
- Zeppa G, Giordano M., Lombardi G. and Gerbi V. (2003). Use of terpene profiles for the mountain pastures characterization. In: *Proceedings of the First Joint Seminar of the FAO CIHEAM Sheep and Goat Nutrition and Mediterranean Pasture Sub-Networks 'Sustainable Grazing, Nutritional Utilization and Quality of Sheep and Goat products'*, pp 106 Granada, CIHEAM, Spain.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γενικός Οδηγός Για Την Εφαρμογή Συστήματος Βάσει Των Αρχών Του HACCP Σε Μικρές Γαλακτοκομικές Επιχειρήσεις, ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΕΦΕΤ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΕΛΕΓΧΟΥ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ, Αθήνα 2012
- Δανέζης Γ., 2016, Διδακτορική διατριβή: Αυθεντικότητα τροφίμων: Ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό σπανίων γαιών ως δείκτη γεωγραφικής προέλευσης, Αθήνα, 2016
- Μανέτας Γ., Ridge I., 2005, Φυσιολογία φυτών (plants), Εκδόσεις ΙΩΝ, Επιμέλεια Ελληνικής Έκδοσης Μανέτας Γιάννης 2005, by OXFORD University Press / The Open University, Για την ελληνική γλώσσα σε όλο τον κόσμο: Εκδόσεις «ΙΩΝ» Στέλλα Παρίκου & ΣΙΑ ΟΕ
- Μάντης Α.Ι., 2011, Υγιεινή και Τεχνολογία του Γάλακτος και των προϊόντων του, Γ' Έκδοση, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη α.ε., Αθήνα, 2011
- Πλακατούρας Χ.Ι. 2012, ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΑΘΗΜΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΧΗΜΕΙΑ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΙΔΙΩΝ, Ιωάννινα, 2012
- Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2006, Ελληνικά Τυριά Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης, Διεύθυνση Βιολογικής Γεωργίας, Τμήμα ΠΟΠ, ΠΠΕ, ΕΠΠΕ

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<http://ec.europa.eu/agriculture/quality/door/list.html>

<http://www.aau.gr/georgiou>, Γεωργίου Κ. Καθηγητής Χημείας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ, Προσδιορισμοί- Τάσεις στην Έρευνα και Νομοθεσία

<http://www.measurementest.com/>

Scopus 9ος-2015

Παράρτημα 1.

Δείγματα πειράματος

	Γεωγραφικό Διαμέρισμα	Νομός	Περιοχή	Είδος Γάλακτος
1	Κρήτη	Ρεθύμνης	Αγ. Ανδρέας Ρέθυμνο	προβ + κατσικ
2	Κρήτη	Ρεθύμνης	Ρέθυμνο	προβ+κατσικ
3	Κρήτη	Ρεθύμνης	Ρέθυμνο	προβ+κατσικ
4	Κρήτη	Ρεθύμνης	Κάτω Μαλλάκι Ρέθυμνο	προβ+κατσικ
5	Κρήτη	Ρεθύμνης	Αργυρούπολη Λαππαίων Ρέθυμνο	προβ+κατσικ
6	Κρήτη	Ρεθύμνης	Αμάρι Ρέθυμνο	προβ+κατσικ
7	Κρήτη	Ρεθύμνης	Ρούστικα Ρέθυμνο	προβ+κατσικ
8	Κρήτη	Ρεθύμνης	Σελιά Ρεθύμνου	προβ+κατσικ
9	Κρήτη	Ρεθύμνης	Ρέθυμνο	προβ+κατσικ
10	Κρήτη	Χανίων	Σφακιά	προβ+κατσικ
11	Κρήτη	Χανίων	Τζιτζιφιές Αποκορώνου Χανιά	προβ
12	Κρήτη	Χανίων	Αποκορώνου Χανιά	προβ+κατσικ
13	Κρήτη	Χανίων	Σφακιά	Προβ
14	Κρήτη	Χανίων	Άση-Γωνιά Αποκορώνου Χανιά	προβ+κατσικ
15	Κρήτη	Χανίων	Σφακιά	Προβ
16	Κρήτη	Ηρακλείου	Άνω Ασίτες Ηράκλειο	Προβ
17	Κρήτη	Ηρακλείου	Ηράκλειο	προβ+κατσικ
18	Κρήτη	Ηρακλείου	Αγ. Βαραβάς Μονοφάτσιο	προβ+κατσικ
19	Κρήτη	Ηρακλείου	Ηράκλειο	προβ+κατσικ
20	Κρήτη	Ηρακλείου	Ηράκλειο	προβ+κατσικ
21	Κρήτη	Ηρακλείου	Σμάρι Καστελιού Ηράκλειο	προβ+κατσικ
22	Κρήτη	Ηρακλείου	Δελιανά Ηράκλειο	προβ+κατσικ
23	Βόρειο Αιγαίο	Λέσβου	Αντίσα, Σιγρί, Άγρα	προβ
24	Βόρειο Αιγαίο	Λέσβου	Μυτιλήνη	προβ+κατσικ
25	Βόρειο Αιγαίο	Λέσβου	Άργενος Μυτιλήνη	προβ+κατσικ
26	Βόρειο Αιγαίο	Λέσβου	Μυτιλήνη	προβ+κατσικ
27	Νότιο Αιγαίο	Κάρπαθος	Κάρπαθος	Κατσικ

28	Νότιο Αιγαίο	Κάρπαθος	Κάρπαθος	προβ+κατσικ
29	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Τήνος	προβ + κατσικ
30	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Νάξος	Αγελ
31	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Νάξος	προβ+κατσικ+αγελ
32	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
33	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
34	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
35	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
36	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
37	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
38	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
39	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
40	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
41	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
42	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
43	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Πάρος	προβ+κατσικ
44	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Ίος	προβ+κατσικ
45	Νότιο Αιγαίο	Δωδεκανήσου	Κάσος	προβ+κατσικ
46	Νότιο Αιγαίο	Κυκλάδων	Νάξος	προβ + κατσικ
47	Ήπειρος	Ιωαννίνων	Μέτσοβο	προβ+κατσικ
48	Ήπειρος	Ιωαννίνων	Μέτσοβο	προβ+κατσικ
49	Ήπειρος	Ιωαννίνων	Μέτσοβο	Προβ
50	Ήπειρος	Αρταίων	Άρτα	προβ + κατσικ
51	Ήπειρος	Αρταίων	Άρτα	Προβ
52	Ήπειρος	Αρταίων	Άρτα	προβ+κατσικ
53	Ήπειρος	Αρταίων	Άρτα	προβ+κατσικ
54	Ήπειρος	Αρταίων	Άρτα	προβ+κατσικ
55	Πελοπόννησος	Αρκαδίας	Βυτίνα	προβ + κατσικ
56	Πελοπόννησος	Τριπόλεως	Τρίπολη	Κατσικ
57	Πελοπόννησος	Τριπόλεως	Τρίπολη	Προβ
58	Πελοπόννησος	Τριπόλεως	Τρίπολη	προβ+κατσικ
59	Πελοπόννησος	Τριπόλεως	Τρίπολη	προβ+κατσικ
60	Πελοπόννησος	Τριπόλεως	Τρίπολη	προβ+κατσικ

61	Πελοπόννησος	Αργολίδας	Ναυπλία	Προβ
62	ΣτερεάΕλλάδα	Αιτωλοακαρνανίας	Αμπελάκι Αμφιλοχία	προβ + κατσικ
63	Στερεά Ελλάδα	Αιτωλοακαρνανίας	Αμφιλοχία	προβ+κατσικ
64	Στερεά Ελλάδα	Αιτωλοακαρνανίας	Αμφιλοχία	προβ+κατσικ
65	Στερεά Ελλάδα	Αιτωλοακαρνανίας	Αμφιλοχία	προβ+κατσικ
66	Στερεά Ελλάδα	Αιτωλοακαρνανίας	Αμφιλοχία	προβ
67	Στερεά Ελλάδα	Αιτωλοακαρνανίας	Αμφιλοχία	προβ+κατσικ
68	Στερεά Ελλάδα	Αττικής	Μαρκόπουλο Αττική	Κατσικ
69	Στερεά Ελλάδα	Αττικής	Μαρκόπουλο Αττική	Κατσικ
70	Στερεά Ελλάδα	Αττικής	Μαρκόπουλο Αττική	Προβ
71	Στερεά Ελλάδα	Ευρυτανίας	Τριχωνίδα Καρπενήσι	προβ+κατσικ
72	Στερεά Ελλάδα	Φθιώτιδας	Λαμία	Αγελ
73	Στερεά Ελλάδα	Φθιώτιδας	Λαμία	προβ + κατσικ
74	Θεσσαλία	Καρδίτσα	Καρδίτσα	Προβ
75	Θεσσαλία	Τρικάλων	Τρίκαλα	Αγελ
76	Θεσσαλία	Λαρίσης	Λάρισα	προβ+κατσικ
77	Μακεδονία	Σερρών	Σέρρες	προβ
78	Μακεδονία	Σερρών	Σέρρες	κατσικ
79	Μακεδονία	Σερρών	Σέρρες	προβ + κατσικ
80	Μακεδονία	Σερρών	Σέρρες	προβ + κατσικ
81	Μακεδονία	Γρεβενών	Γρεβενά	Κατσικ
82	Μακεδονία	Γρεβενών	Γρεβενά	Κατσικ
83	Μακεδονία	Γρεβενών	Γρεβενά	Κατσικ
84	Μακεδονία	Γρεβενών	Γρεβενά	Κατσικ
85	Μακεδονία	Γρεβενών	Γρεβενά	Αγελ
86	Μακεδονία	Γρεβενών	Γρεβενά	Αγελ
87	Μακεδονία	Γρεβενών	Γρεβενά	Αγελ
88	Μακεδονία	Χαλκιδικής	Χαλκιδική	προβ+κατσικ

Παράρτημα 2.

Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα στοιχεία, όλα τα δείγματα.

Discriminant Function Coefficients for Geografiko diamerisma

	1	2	3	4	5	6	7
Ce	-0,958929	1,6483	0,500126	1,45746	-1,15473	2,5467	-0,34589
Dy	0,446367	0,0998633	-1,11463	0,838784	0,167254	0,445309	-0,141688
Er	-1,16337	0,0107853	0,922148	-0,261367	1,27488	0,264247	-0,428294
Eu	-0,528279	2,26417	1,87407	-0,272422	2,71592	1,54325	-0,862602
Gd	-1,02529	2,54377	0,00741715	0,122204	0,657038	0,527532	-0,46605
Ho	0,9453	-0,649803	-1,24432	0,0840207	-1,39562	-0,316174	-0,713217
La	1,33026	-3,07624	-0,0840885	-2,52514	0,993172	-2,40588	0,534761
Lu	-0,256283	0,1399	1,0984	1,24832	-0,149516	1,24339	-0,558146
Nd	0,136497	-0,706019	2,23831	-1,03439	-0,520121	-0,782376	0,158119
Pr	0,109447	-0,297945	-1,06364	1,18203	-0,284456	-1,02869	0,208677
Sc	-1,0032	0,319034	1,54181	-0,862334	-1,18275	0,321111	-1,09221
Sm	0,958637	3,21231	-1,20174	0,200001	-0,124775	0,431203	0,290684
Tb	0,223792	-4,5937	-0,0320971	-1,73084	2,3275	0,78629	0,406276
Tm	0,785869	-0,761777	-0,236756	-1,3875	-0,0814283	-1,1749	0,497733
Y	-0,0670321	-0,405658	-0,0600126	-2,08236	1,1092	-1,13702	0,457404
Yb	-1,05789	2,97389	0,562891	0,236734	0,765492	0,165509	0,0424806
Th	-1,05094	0,494649	-0,324059	0,0892857	0,844853	-0,370164	-0,424544
U	1,11941	-2,09737	0,124061	0,0268637	-0,60633	0,000945762	0,470097
Au	-1,01024	1,45679	-0,362447	1,02665	-0,583484	-0,0793768	0,399308
Ir	0,553181	0,46401	-0,0346424	0,788886	-0,662567	1,26121	0,428756
Pd	-0,415603	1,23077	2,87432	-0,202507	0,196845	-2,16677	1,33979
Pt	0,937569	0,616303	-0,723971	-0,864795	-0,526145	-0,494594	0,278569
Re	-0,243079	-1,21302	-0,291214	0,322418	0,649581	0,367163	-0,118035
Rh	-0,304116	4,27804	0,132466	1,5811	-1,82893	-0,175508	-0,405214
Ru	0,136111	-1,72176	0,492058	1,14036	-0,0596406	-0,32256	1,64501
Ag	-0,699431	0,917583	1,24637	-0,651799	1,08971	0,0763531	-0,171256
Al	-0,540958	1,20853	0,135727	-0,0220851	-0,148163	0,770945	0,152001
As	2,6309	-3,77631	-1,04823	0,706222	-3,48609	1,08534	0,979249
B	0,424628	-1,11121	0,659637	0,396267	-0,240389	0,657918	-0,163538
Ba	1,54828	1,81248	4,61339	-2,59253	1,26075	-0,00468163	1,08783
Bi	-0,721195	0,525102	-0,387428	-0,279987	0,118884	-0,368384	0,231312
Cd	-0,889444	2,53036	1,14231	-0,279661	1,42439	0,150353	0,234609
Co	0,0232319	2,84485	0,697473	2,81408	1,03548	1,10583	0,664736
Cr	0,168959	2,25802	0,429475	-1,52198	0,966543	-0,970283	-0,143211
Cs	0,576205	0,98802	0,117863	1,44565	-0,348442	-0,481778	0,116145
Cu	0,469559	-1,18692	-0,445422	0,695157	-0,810185	-0,731812	-0,0760138
Fe	0,21945	3,60105	-1,6869	-0,490049	-0,639519	-0,151169	-0,119333
Ga	-0,18215	-6,38973	-4,44316	2,45912	-2,83595	-1,64595	-1,00751
Hf	-0,195114	1,14634	-0,407978	-0,997545	-0,37189	0,0306241	0,00101518
Mn	0,144068	0,476793	0,212367	0,0236969	0,170567	1,20301	0,114889
Mo	0,485727	-0,543163	-0,800265	1,18348	0,0226274	0,0151081	-0,58779
Nb	-1,80846	-0,0632709	-0,531688	3,00326	-0,539716	0,958027	-1,11998
Ni	0,0888305	-0,696864	-0,403685	-1,4699	-0,412451	-0,235824	-0,206526
Pb	0,836603	-0,400171	-0,126876	-0,762294	-0,344601	0,602632	-0,618449
Rb	0,103524	0,944502	-0,842604	-0,899236	0,866694	1,75083	-0,0701548
Sb	0,944375	-1,85923	-0,392701	-1,90802	0,0821216	-2,34429	-0,113139
Se	0,608269	-3,15487	-0,449426	0,308091	-0,45207	-0,159039	0,00923737
Si	-1,02831	0,70935	-0,28112	0,444855	0,0817404	-1,28515	0,522284
Sn	0,52697	0,0641595	0,524583	-0,72979	0,575247	0,669188	-0,140396
Sr	0,158139	1,23495	-0,889156	-0,598004	0,125375	-0,126168	-0,758896
Ta	-0,879096	1,96869	0,558407	-0,421436	1,28862	-0,942948	0,435275
Ti	1,55284	-3,44583	-3,55174	4,65806	-2,35595	-1,72028	1,76819
Tl	0,6306	-2,12082	-0,678235	-0,588162	-1,138	0,80651	-0,317178
V	-3,40814	7,35728	1,9055	0,293252	3,0734	-0,222983	-1,41209
W	-0,894623	-0,818193	0,615737	-0,600387	-0,174558	0,359929	0,234872
Zn	1,07022	1,01373	0,846802	0,64409	0,331355	0,234293	-0,0328467

Zr	2,71463	-2,25021	-3,52898	0,336022	-0,120827	2,94601	-0,276908
Ca	-3,45415	-0,605457	2,89585	0,718509	-0,0782701	-1,64893	-2,47824
K	0,619761	-0,72238	0,8532	1,06402	-0,442719	0,325047	-0,563712
Mg	0,835436	-0,933382	-1,70679	1,58834	-0,0453337	-0,742574	-0,199512
P	-2,00677	0,57344	2,30542	-7,35746	2,81516	2,89268	0,596371

Παράρτημα 3

Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα δείγματα, μόνο τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη δυναμικότητα διάκρισης.

Discriminant Function Coefficients for Geografiko diamerisma

	1	2	3	4	5	6	7
Eu	0,314698	1,14468	-0,429863	-1,66594	-1,40286	1,63814	0,160129
Gd	0,0447944	0,0411877	0,480562	-0,445229	-0,274798	-0,259571	0,280098
La	0,13218	0,0942105	-0,330427	0,325458	-0,765478	-0,388303	-0,872568
Sm	-0,00701101	-0,768533	0,488678	0,505691	0,96659	-2,0142	-0,233488
Tb	0,458343	2,04296	-1,46671	1,01742	-0,40967	0,237715	0,614637
Yb	-0,336287	-0,669531	0,45481	-0,302561	-0,566752	-0,395361	0,272274
U	0,311149	0,255735	-0,131283	0,0549983	0,531266	-0,101507	-0,19119
Rh	-0,350386	-1,47416	1,39735	-1,1255	0,411816	-0,317466	-0,756453
As	0,546403	0,434249	1,35875	2,57647	1,23133	-0,131098	1,03028
Cd	-0,171002	-0,0974382	-0,170201	-0,921051	-0,427289	0,174548	-0,332726
Co	-0,781548	0,318854	0,623765	-1,49166	0,928311	-1,1963	1,53317
Cr	-0,252951	-0,462219	0,192663	-0,541296	-0,583093	-0,00527781	-0,370189
Fe	0,222631	-1,07171	0,82546	1,03164	0,13495	1,46077	-0,323503
Ga	1,29031	-0,224646	-0,0715019	0,738473	0,139925	0,256304	0,0551464
Se	0,0960951	-0,34444	-1,01515	0,345354	0,152881	0,315214	-0,110578
Ti	1,1767	-0,309822	-0,747858	-1,0658	2,69517	-0,805636	-1,07
Tl	-0,244889	0,0626455	0,320407	0,89346	0,112045	0,645211	-0,0134803
V	-1,14711	-0,377117	-0,620287	-2,99558	-1,28605	0,412668	-1,368
Zr	-0,0646996	-0,215632	-0,537902	0,606308	0,681455	0,445298	0,226938
Ca	-1,65748	-0,543361	-0,171306	-1,82752	-1,73897	0,717752	-1,28222

P	-0,114374	1,38752	-0,899388	2,56463	-1,65446	-0,304731	1,00804
---	-----------	---------	-----------	---------	----------	-----------	---------

Παράρτημα 4

Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα στοιχεία εκτός των δειγμάτων του βορείου Αιγαίου

Discriminant Function Coefficients for Geografiko diamerisma

	1	2	3	4	5	6
Ce	-1,95782	-0,140052	-1,94833	0,663889	-1,77733	0,716671
Dy	-0,440984	1,60767	-1,09228	0,0979845	-0,377878	0,102035
Er	0,124688	-1,26909	0,529774	-1,42824	-0,239013	0,521326
Eu	-0,721289	-1,43973	0,559029	-1,70755	-1,82743	1,56192
Gd	-2,51628	-0,327378	0,123403	-1,14204	-0,0708759	0,446107
Ho	0,687881	1,4143	-0,15883	1,30118	0,263777	0,595918
La	3,73151	-0,377968	2,97766	-0,142107	1,49258	-0,656281
Lu	-0,162489	-0,685856	-1,56302	0,0680492	-0,993863	0,701818
Nd	0,706851	-2,30232	0,586545	0,920894	0,773502	-0,156344
Pr	0,294232	1,24759	-1,12099	-0,257532	0,934614	-0,413772
Sc	-1,11943	-0,858261	-0,698268	1,44658	0,941544	1,07049
Sm	-2,77473	1,63592	-0,777764	0,795783	-0,537164	0,244339
Tb	6,30203	-0,675216	2,71787	-1,9748	-1,05223	-0,0594283
Tm	0,608823	0,0448023	1,38999	0,595918	0,885047	-0,718297
Y	0,923054	-0,855468	2,92806	-0,970426	0,698791	-0,539208
Yb	-3,06652	-0,906457	0,117044	-1,13234	-0,238559	0,0564264
Th	-0,308277	-0,00191208	0,289857	-1,35357	0,339337	0,461619
U	2,01562	0,057769	-0,156395	1,07516	-0,159295	-0,725278
Au	-1,80858	0,501546	-1,20308	-0,0750542	0,369663	-0,306156
Ir	-0,632312	0,661116	-1,33861	0,966175	-0,964001	-0,175313

Pd	-2,16055	-2,92444	0,117013	0,146735	1,20138	-1,60145
Pt	-0,573761	0,696851	0,87599	0,869933	0,243156	-0,245247
Re	1,57058	0,252085	-0,0831144	-0,814128	-0,437566	0,235545
Rh	-5,75819	0,401473	-2,30521	1,53153	0,377783	0,147775
Ru	2,40399	-0,679463	-0,435806	-0,614619	-0,106544	-1,28374
Ag	-0,719961	-1,41647	0,653073	-0,925861	-0,119346	0,457164
Al	-1,38767	0,00433505	-0,272012	0,136688	-0,425671	0,112246
As	2,40818	2,18672	-2,06189	4,52488	-0,280439	-1,74736
B	0,358166	-0,120626	-0,978598	0,960012	-0,755101	0,0898436
Ba	-2,73777	-5,23163	2,70474	1,01199	-0,819935	-1,74957
Bi	-0,437512	-0,0341446	0,620254	-0,586148	0,455834	-0,274301
Cd	-2,50229	-1,29452	0,380919	-1,27005	-0,230827	-0,00747859
Co	-3,68531	-0,592045	-2,35127	-1,12511	-1,43288	-1,26411
Cr	-1,48442	-1,48269	2,59088	-1,09218	0,460217	-0,0282422
Cs	-1,68317	0,131821	-1,35546	0,40271	-0,0828818	-0,490362
Cu	0,999422	0,913284	-1,13356	0,728729	0,743048	-0,00176624
Fe	-4,50566	1,53884	0,609021	0,724507	0,300557	-0,236105
Ga	7,3288	4,44059	-2,24993	0,235892	2,54049	0,65842
Hf	-1,15993	0,18191	1,00255	0,363614	0,157901	0,114161
Mn	-0,562238	-0,247509	0,086813	0,100313	-1,21431	-0,0497052
Mo	0,0988047	1,22934	-1,28968	0,121927	-0,247193	0,39393
Nb	0,18553	1,22746	-3,53956	-0,891551	0,0919608	1,3577
Ni	0,505472	-0,127881	1,70031	0,528488	0,309374	-0,0935961
Pb	0,163977	0,194527	0,643086	0,994086	-0,663438	0,522814
Rb	-0,582743	0,823653	1,00362	-0,356862	-1,55713	0,546997
Sb	2,23429	-0,184251	2,35168	0,14673	1,28097	0,00946606
Se	3,20955	0,798852	-0,578212	0,51207	0,144984	0,0647587
Si	0,0329264	-0,0733202	-0,0408576	-1,24316	1,241	-0,26266
Sn	0,55795	-1,02833	1,40304	-0,348024	-1,08277	0,218476
Sr	-1,70217	1,13741	0,245653	0,277849	0,40776	0,659771

Ta	-1,52731	-0,862059	0,708413	-1,3761	0,651911	-0,282364
Ti	1,58986	5,91122	-6,3036	2,31107	1,43932	-2,21124
Tl	1,58029	0,820191	0,0488834	1,18566	-0,446279	0,443301
V	-6,73501	-2,4976	0,2817	-4,22434	-0,115358	2,48996
W	-0,542405	-0,768624	0,207896	0,482869	0,443893	-0,96145
Zn	-0,867612	-0,934696	-0,242653	-0,0452358	-0,75713	-0,241129
Zr	2,94728	3,53732	0,465652	0,733166	-2,86774	0,0794468
Ca	2,64612	-1,96136	-2,40019	-1,71982	2,32198	4,60901
K	0,342674	-0,269973	-1,64428	0,803891	-0,316701	0,390352
Mg	0,363017	1,58394	-0,882875	-0,249849	0,231307	-0,728216
P	1,38412	-5,42311	9,57788	-2,26145	-2,37541	0,0731077

Παράρτημα 5.

Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα δείγματα με Σπάνιες Γαίες και Πολύτιμα Στοιχεία

Discriminant Function Coefficients for Geografiko diamerisma

	1	2	3	4	5	6	7
Ce	0,0979453	0,0966095	1,68212	1,24963	1,64482	-0,605903	-0,1577
Dy	-0,277153	0,346653	-0,47232	-0,0468508	0,582985	-0,27672	0,234612
Er	-0,29969	-0,805328	-0,0663466	0,463468	0,29078	-0,757693	-0,335887
Eu	0,24041	-1,58344	-0,94841	0,789655	-0,966145	0,830093	-0,442414
Gd	-0,0614964	-0,00925066	0,472244	0,0338426	0,422482	0,0111284	-0,692174
Ho	0,279124	0,704445	0,19385	-0,0289829	-0,0069806	0,723702	-0,640928
La	-0,0566009	0,246092	-2,04476	-1,67368	-1,51216	0,829264	0,0305259
Lu	-0,207185	-0,434272	0,39984	0,630591	-0,267816	-0,123339	-0,0206709
Nd	0,307125	0,152669	-0,313673	-0,938392	-1,26852	0,491564	-0,117884
Pr	-0,370287	-0,217635	-0,102187	0,99948	0,21176	0,333173	1,15796

Sc	-1,49643	-0,244176	0,334464	1,12931	-0,97902	0,449343	-0,258676
Sm	1,28279	0,930711	0,638222	-0,535302	1,26979	-0,55924	0,0407576
Tb	0,425252	-2,13243	-1,32652	-0,275104	-0,159967	0,258927	-0,480593
Tm	0,227212	0,129372	-0,560362	-0,508865	0,237432	0,190441	0,511637
Y	0,276772	0,236986	-0,859973	-0,480749	0,607289	-0,161841	-0,132077
Yb	-0,373765	0,132803	0,602004	0,476425	0,306194	-0,456757	-0,381839
Th	-0,526772	-0,073931	-0,198451	0,664416	0,547328	0,764717	0,377648
U	0,520579	-0,356436	0,186883	-0,375077	-0,577323	-0,0605638	0,295141
Au	-0,258264	0,0732094	0,744873	-0,185133	0,283407	-0,639007	0,102467
Ir	0,519852	-0,334579	0,125996	-0,0608765	0,16199	-0,756364	0,344599
Pd	0,545118	-0,0715666	0,298355	-0,21108	-0,104794	0,22852	-0,162958
Pt	0,124578	0,555868	0,102282	-0,529769	0,353313	0,177009	-0,279335
Re	-0,277248	-0,142513	-0,579917	0,277009	-0,174584	-0,366007	-0,121316
Rh	-0,421497	1,84679	1,36341	0,196752	0,198259	-0,0723407	0,55348
Ru	0,108129	1,16292	0,114402	-0,282509	-0,625033	-0,392849	0,511946

Παράρτημα 6

Factor γεωγραφικό διαμέρισμα. Όλα τα δείγματα με Ιχνοστοιχεία και Μακροστοιχεία

Discriminant Function Coefficients for Geografiko diamerisma

	1	2	3	4	5	6
Ag	0,176374	0,221958	0,344665	0,297057	-0,559799	-0,483172
Al	-0,259136	0,279312	-0,231447	-0,284153	-0,437614	-0,421493
As	-0,707444	0,894066	-0,377962	-1,27121	0,669507	-0,588472
B	0,210311	0,620668	0,0653076	-0,652538	-0,636896	-1,06245
Ba	-0,112751	3,43169	1,00203	-0,485994	-0,146943	-1,29889
Bi	-0,411789	-0,0908112	0,334645	0,209398	-0,115456	0,355674
Cd	-0,376191	0,0185006	0,823497	0,703666	-0,529222	-0,340482
Co	-0,247519	1,70868	2,05635	0,684987	0,422876	1,34413
Cr	-0,57574	0,741472	0,144077	0,484055	0,980766	0,1956

Cs	0,491843	-0,332134	0,680025	-0,303052	0,507414	-0,209518
Cu	0,52391	-0,614559	-0,542127	0,585773	-0,0428941	-0,704417
Fe	-1,90858	0,762722	-0,903717	-0,452867	0,993221	0,450337
Ga	1,07541	-3,39863	-1,25141	0,380222	0,707365	1,29311
Hf	-0,599189	0,48942	-0,205306	0,000537947	0,187209	0,125806
Mn	-0,23529	0,337532	0,749386	-0,687566	0,160875	-0,401587
Mo	0,409989	-0,436608	-0,171734	-0,0604597	-0,0375149	-0,282476
Nb	0,449065	-0,972734	-0,445459	1,03907	-0,101691	-0,453716
Ni	-0,357451	0,568822	-0,0542492	-0,517603	-0,7309	-0,289284
Pb	-0,304956	0,881187	-0,714167	-0,459923	0,388441	0,218517
Rb	-1,23894	0,837279	0,0254806	-0,209546	-0,352781	0,304387
Sb	0,569137	-0,20544	-0,589673	0,202214	-0,103154	0,534586
Se	0,77138	-1,11024	-0,644791	-0,390227	0,00643774	-0,295916
Si	0,220789	-1,06178	0,0769286	1,00615	-0,05123	1,02404
Sn	0,25471	0,322357	0,151962	-0,583095	0,404526	-0,0261252
Sr	-0,571035	-0,0612172	0,0899428	0,538585	-0,163202	0,0578759
Ta	-0,0135774	0,1312	0,882088	0,410394	0,12802	0,261487
Ti	0,967815	-3,18186	-0,256748	0,811244	-0,766582	1,93856
Tl	-0,32667	0,361305	-0,573415	0,0511075	0,264064	-0,194717
V	0,818862	-0,360344	0,774529	2,03387	-0,674125	1,07687
W	-0,363664	0,575816	-0,328562	-0,868588	-1,18253	-0,584825
Zn	0,385964	0,537543	0,571625	-0,76968	1,02389	-0,131669
Zr	-0,787162	0,576042	0,958052	-0,870776	0,0618658	-0,18759
Ca	3,82041	-3,2431	-1,43551	3,29537	0,0749202	-2,34185
K	1,22446	-0,0134259	0,0183578	-0,129686	0,327464	-0,334323
Mg	0,025252	-0,918682	-0,0903359	-0,786818	0,583938	0,225785
P	-2,78625	3,40355	0,677777	-1,91928	-1,46622	0,476061

Παράρτημα 7

Factor είδος γάλακτος. Όλα τα δείγματα και όλα τα στοιχεία.

Discriminant Function Coefficients for Eidos galaktos

	1	2	3	4
Ce	2,21635	-4,17725	-0,96172	-1,25921
Dy	5,89481	-0,267233	1,41903	-0,897703
Er	-1,96683	-0,387369	-1,17531	0,910853
Eu	-0,500365	1,07241	2,89098	-1,04209
Gd	-0,532098	-0,648933	-2,60737	0,161664
Ho	-1,38062	-0,421854	0,299285	-0,353427
La	-3,26073	5,14118	2,30479	1,27977
Lu	3,34392	-0,752114	0,480624	0,0875487
Nd	0,559532	0,848769	2,08399	-0,848966
Pr	-0,578573	-0,955908	-0,422821	1,8437
Sc	2,90478	1,23899	0,101048	-1,95026
Sm	1,38582	0,0799295	-0,724603	-0,41708
Tb	-7,69069	3,80679	-0,481262	1,19832
Tm	2,54729	1,07447	0,392271	-0,298181
Y	-3,02945	-0,0773442	-0,0964115	1,01042
Yb	-2,40622	0,436806	-0,750447	-0,693825
Th	-1,09264	-0,932555	0,0430327	1,13091
U	2,91466	-0,579933	0,866996	-1,02811
Au	-1,70756	-2,91824	-0,539531	-0,868524
Ir	3,48697	-0,480624	-0,138612	-1,11386
Pd	8,53506	2,71749	3,71181	-1,43682
Pt	-2,45737	0,110952	-0,791739	0,909439
Re	-2,47199	0,80478	0,162808	0,35318
Rh	7,69446	-3,92667	1,05148	-1,42535
Ru	-3,50803	-0,214057	0,955575	2,17789
Ag	-0,1529	0,0838615	-0,244642	0,349334

Al	2,27925	-0,435794	0,761809	-1,59653
As	15,3486	-1,78239	0,0397846	-3,50764
B	7,11894	-1,66381	1,94909	-0,808321
Ba	15,1974	5,05502	5,65124	-2,48014
Bi	-1,68541	1,32811	-0,73528	-0,214018
Cd	2,21169	1,77603	1,49228	-1,55283
Co	-4,71272	2,66507	0,0467988	2,46075
Cr	-4,16214	3,5413	0,658172	-0,788796
Cs	3,19138	-0,596495	1,32631	-0,773254
Cu	1,30791	-0,787651	0,280673	-0,252749
Fe	4,49613	-0,998015	1,15102	-2,06945
Ga	-17,5816	-4,29325	-7,06243	3,88466
Hf	-2,19385	0,0429046	-0,46119	0,644069
Mn	1,11555	-0,245372	0,0927267	-0,674872
Mo	1,96693	-0,543348	0,45894	-2,19845
Nb	-6,29014	-1,96312	-2,39217	2,15129
Ni	0,700152	-1,70698	-0,322391	0,104303
Pb	6,06455	-0,256575	1,19062	-1,45781
Rb	-2,40949	0,71212	-0,620347	-0,0580765
Sb	-3,99652	2,68464	0,126394	2,44291
Se	1,2617	-0,397841	0,19803	0,75156
Si	-7,52694	-0,0527373	-2,68883	1,59211
Sn	-2,71135	1,22615	-0,913613	1,02998
Sr	-0,334921	0,658671	-0,890074	-0,962218
Ta	-5,29395	1,67415	-0,764668	0,298848
Ti	3,50687	-1,26643	3,25088	-2,54195
Tl	0,994633	0,754932	0,415953	0,362815
V	-15,1726	2,14786	-0,02937	2,297
W	10,2361	-3,33504	2,60905	-0,562246
Zn	3,54371	-1,25391	1,84391	-0,685691

Zr	-2,39287	-0,0655065	-3,87429	0,441225
Ca	-7,1523	-4,52604	-1,12537	0,345504
K	0,724501	0,68893	0,473738	-0,971767
Mg	9,40962	-2,15669	1,10207	-1,86234
P	-11,2385	7,29005	-5,33603	4,57738

Παράρτημα 8

Factor Νομός. Όλα τα δείγματα και όλα τα στοιχεία.

Discriminant Function Coefficients for Nomos

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ce	145,013	23,242	-3,99759	-0,186499	1,3303	-2,99372	-1,94009	-2,6043	-0,380226
Dy	15,0573	5,09544	1,47386	0,272432	-0,384031	0,85211	0,305542	-0,322739	0,980235
Er	-0,162243	-9,37567	-2,44092	-1,75013	0,463554	-0,239557	-2,05851	1,54355	0,336801
Eu	-24,3799	0,61396	-1,07185	1,96475	-5,6677	-2,92462	1,02001	-1,03783	0,330099
Gd	-56,163	-8,99134	2,81733	-3,16995	-1,45625	-1,68702	-2,58164	0,00195548	0,0834834
Ho	26,414	4,68961	-1,82755	2,40607	-0,255498	0,304962	0,4222	0,937295	-1,58012
La	-84,7691	-19,3107	-1,52291	3,54183	-0,250512	2,88591	0,876024	2,69349	0,0659039
Lu	24,2145	4,11055	0,0448319	-1,55693	1,87508	-0,922943	-0,680391	-1,01083	0,138069
Nd	-1,0547	-7,6021	-3,80825	1,17158	-0,205866	-1,84264	2,77779	1,62604	-0,553804
Pr	-47,2539	13,8884	3,86605	-3,10857	0,0816227	3,25429	1,61276	-1,02727	-0,399969
Sc	25,7299	-9,45489	-2,08869	2,20576	0,0454362	-2,20888	-0,442684	2,44051	0,392969
Sm	27,8353	7,49057	3,78015	0,232335	4,19771	-1,0756	-1,63468	-1,1487	1,24564
Tb	-96,1366	-16,2957	-0,440948	-0,467044	-1,14614	5,35319	-0,670841	-4,94863	1,53591
Tm	-51,1055	1,27052	1,12362	-0,588209	-1,59008	1,01848	1,18781	0,127724	-1,06709
Y	-51,664	-10,3832	2,9133	-1,26702	-3,12392	1,30466	0,0229919	-0,24284	-0,674088
Yb	-6,03437	-3,34575	2,82501	-0,289981	-2,47856	-2,18799	0,686272	0,950875	0,0358516
Th	-11,3574	-0,194899	1,22823	-0,959865	-1,47399	-0,0940984	-0,681288	-1,18854	-0,0171849
U	-14,0156	2,80213	-0,423795	1,46084	1,91118	2,05581	1,63301	0,198321	0,835455
Au	26,4919	-1,00101	1,35316	1,19717	1,82919	-1,47908	-0,678772	1,80668	0,0484

Ir	21,6974	8,173	0,939809	0,0967817	0,960557	-0,680492	1,30281	-1,85871	0,0460866
Pd	-56,607	-9,20272	1,88034	-3,85321	-0,941827	0,111753	3,4512	3,09192	2,69161
Pt	1,40194	-4,4814	0,483678	1,23326	-0,117681	-0,851402	-0,547	0,514758	-0,526253
Re	11,2838	-2,19361	-1,59992	0,988375	0,360681	0,212608	-0,0672395	-0,873756	-0,412861
Rh	78,8688	12,4146	1,26473	0,254884	1,2955	-4,74092	-0,0452778	4,32094	-1,18388
Ru	-25,4625	5,22671	2,63536	1,81174	0,13036	1,21083	2,57281	-0,355806	-0,199648
Ag	-9,24066	5,6185	0,97022	-2,67604	0,214187	-0,684479	-1,71149	-0,538887	-0,106887
Al	19,6504	0,533006	-0,0369449	0,962697	-0,220388	-0,963289	-0,113246	-0,0148896	1,16234
As	27,2425	4,59618	-0,406716	-0,209108	5,23197	1,43429	3,53663	-3,32763	1,68376
B	69,3818	5,68283	-3,9866	-0,458491	3,8285	-0,118618	-0,666294	0,738233	1,76833
Ba	-86,4383	-5,58565	6,09435	-6,45828	0,635257	0,0492615	0,927091	2,56308	4,27442
Bi	-7,27138	-3,25838	0,0205242	-0,244148	-1,46398	-0,18049	-0,45399	0,939058	-0,567308
Cd	-3,15941	-3,8053	2,32267	-1,46782	-1,29382	-1,53814	-1,51387	0,553314	1,69228
Co	-14,0562	7,08911	2,8436	-1,64517	-0,046753	0,521063	0,358594	2,53904	4,34904
Cr	-96,1554	-13,5215	5,89063	-2,55914	-5,95008	-0,169887	2,45034	1,07054	-2,11085
Cs	3,05515	3,7345	-0,717146	0,67974	0,195802	-1,49881	1,46935	0,269196	0,893978
Cu	21,4681	7,74214	-1,58065	0,89633	1,08053	0,603304	0,576722	-0,85713	0,859317
Fe	-48,5786	4,11654	12,4111	-1,19547	-2,41144	1,74862	0,0236484	0,25699	1,05392
Ga	93,7206	9,01932	-11,5761	5,61967	1,44093	3,45906	-0,437539	-2,22164	-6,33775
Hf	20,2099	-5,74782	2,0823	0,908802	-0,769761	0,185326	-0,845771	0,886029	1,05433
Mn	8,32679	-6,86805	-0,267799	1,47427	0,101597	-2,30381	0,259615	-0,175664	0,0406894
Mo	42,4119	3,65119	-0,673454	1,18627	1,32987	-0,0467881	-0,347763	0,62216	-0,405128
Nb	97,4092	14,2553	-2,13137	-1,53424	3,70156	1,15285	-3,67475	-1,59966	1,77301
Ni	-41,6773	-2,73632	-0,273798	-0,606452	-0,817913	0,352271	-1,20512	0,404378	-1,98257
Pb	-15,4428	-4,16448	2,40649	-0,352756	0,942526	0,495124	-0,298655	0,357176	-0,524022
Rb	10,5888	-4,43047	4,22058	0,929266	-0,380803	0,390434	-1,28906	-0,498396	0,284056
Sb	41,1395	3,13907	-1,93165	1,27114	0,361943	1,56995	-0,697708	-0,989343	0,0817666
Se	25,5899	3,87162	-3,81831	1,97214	0,797468	1,07522	1,03883	-1,74518	0,0338769
Si	-6,13986	2,56063	0,779701	1,05154	-0,39771	0,303689	-0,879818	-0,0323211	-0,663412
Sn	-9,41883	-2,22784	-1,56244	0,928846	-0,173283	-0,863469	-1,35223	-0,292283	-0,453001
Sr	30,4315	-1,06325	0,641321	-0,489361	-0,352828	-0,666143	-1,99834	0,102977	-0,540148
Ta	-4,65714	-1,03666	1,27442	-1,12557	-2,05353	-0,814724	-0,545926	-0,178898	-0,395698

Ti	95,6834	32,9892	-0,825909	4,30431	4,94934	3,5527	4,14771	-2,68455	2,47456
Tl	33,5023	0,856149	-0,943556	1,1712	1,95858	0,349377	0,263455	-1,14586	-0,941748
V	-13,4146	4,43622	1,15193	-0,627471	-6,18998	-4,25504	-2,96854	3,73394	-1,51625
W	-76,0426	1,96198	-2,37889	-5,97533	-2,85825	1,6449	3,20101	1,10171	0,457439
Zn	-52,3781	-4,68498	1,43487	-2,16337	-0,73718	-0,172903	0,211551	0,908237	0,699294
Zr	-19,0257	-3,57959	-3,38293	3,99987	3,21255	0,152921	-4,43445	-2,77352	-3,20467
Ca	136,625	-8,94186	-10,9986	0,93243	-0,208788	-5,95077	2,05095	-1,9682	-3,00137
K	25,0027	11,0618	-2,35726	-0,229262	1,08105	-0,906751	1,12031	-1,28674	0,0935858
Mg	-82,976	4,44295	0,264245	-0,0261621	-1,99381	2,6937	0,0649334	0,853663	0,439762
P	-64,2799	-35,3703	-0,863507	-1,88811	-1,26196	-1,49972	-6,97685	3,07935	-3,81051

Παράρτημα 9

Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου σε τυριά μαζί με τα αντίστοιχα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα σε ppm.

† για το γάλα

• για το γάλα σε κονσέρβα

†† για κονσερβοποιημένα τρόφιμα

Κατηγορία στοιχείων	Αναλύτης	Limit of Detection, LOD	Limit of Quantification, LOQ
Σπάνιες Γαίες	Ce	0,018	0,054
	Dy	0,016	0,049
	Er	0,026	0,080
	Eu	0,011	0,032
	Gd	0,016	0,047
	Ho	0,002	0,006
	La	0,511	1,547
	Lu	0,003	0,008
	Nd	0,007	0,022
	Pr	0,012	0,037
	Sc	0,625	1,893
	Sm	0,006	0,017
	Tb	0,007	0,021
	Tm	0,002	0,005
	Y	0,007	0,021
	Yb	0,009	0,028
	Ακτινίδες	Th	0,031
U		0,030	0,090
Πολύτιμα μέταλλα	Au	0,018	0,056
	Ir	0,001	0,003
	Pd	0,045	0,136
	Pt	0,007	0,020
	Re	0,0003	0,0010
	Rh	0,0003	0,0009
	Ru	0,007	0,022
Ιχνοστοιχεία	Ag	0,023	0,069

	Al	0,3861	1,17
	As	0,07	0,21
	B	57	172
	Ba	0,064	0,195
	Be	0,080	0,241
	Bi	0,010	0,030
	Cd	0,307	0,930
	Cs	0,007	0,022
	Cr	0,109	0,329
	Co	0,020	0,060
	Cu	22,0	66,7
	Fe	1,8	5,5
	Ga	0,021	0,064
	Hf	0,001	0,003
	In	0,005	0,015
	Pb	0,043	0,132
	Li	0,098	0,298
	Mn	0,2	0,5
	Mo	0,42	1,29
	Nb	0,003	0,009
	Ni	0,030	0,092
	Rb	23,3	70,6
	Sb	0,193	0,585
	Se	0,7	2,2
	Si	150	454
	Sn	0,047	0,142
	Sr	2,38	7,21
	Ta	0,003	0,009
	Tl	0,005	0,014
	Ti	116	353

	V	27	82
	W	0,062	0,187
	Zn	132	401
	Zr	0,002	0,007
Μάκρο- στοιχεία	Ca	28	85
	K	2,90	8,79
	Mg	71	214
	Na	32	96
	P	124	376