



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
(i) ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑ (ii) ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Μελέτη της της λιπαρής φάσης και του προφίλ των πτητικών οργανικών
ενώσεων τυριών τυρογάλακτος

Δημήτριος Μ. Κωνσταντάς

Επιβλέπων Καθηγητής
Μασούρας Θεόφιλος, Καθηγητής ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ, 2023

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Μελέτη της λιπαρής φάσης και του προφίλ των πτητικών οργανικών
ενώσεων τυριών τυρογάλακτος

Fatty acid composition and profile of volatile compounds
of whey cheeses

Δημήτριος Μ. Κωνσταντάς

Εξεταστική Επιτροπή

Μασούρας Θεόφιλος, Καθηγητής ΓΠΑ (επιβλέπων)

Μοάτσου Γκόλφω, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Μοσχοπούλου Αικατερίνη, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

Μελέτη της λιπαρής φάσης και του προφίλ των πτητικών οργανικών ενώσεων τυριών τυρογάλακτος

*ΠΜΣ Σύγχρονη Τεχνολογία Τροφίμων Ι) Γαλακτοκομία ΙΙ) Οινολογία
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Γαλακτοκομίας*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η συλλογή στοιχείων για την κυρία σύσταση, την σύνθεση της λιπαρής φάσης και του προφίλ των αρωματικών ουσιών των ελληνικών τυριών τυρογάλακτος Ανθότυρο, Μανούρι και ξηρή Μυζήθρα.

Ο προσδιορισμός της κύριας σύστασης σε συνδυασμό με την ανάλυση των ρεολογικών χαρακτηριστικών, της σύνθεσης της λιπαρής φάσης και του προφίλ των αρωματικών και πτητικών ουσιών χρησιμοποιήθηκαν για τη διάκριση των τυριών αυτών ανά είδος και τη δημιουργία μιας συνολικής εικόνας για την ταυτότητά τους.

Για τις ανάγκες της μελέτη επιλέχθηκαν 52 δείγματα των τυριών τυρογάλακτος αυτών, από τυροκομικές μονάδες που βρίσκονται σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας.

Από την ανάλυση της κυρίας σύστασης των δειγμάτων το συμπέρασμα ήταν ότι το Μανούρι είχε την υψηλότερη μέση λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού (80,817 %) και τη χαμηλότερη μέση περιεκτικότητα σε υγρασία (40,85%). Τα δείγματα του Ανθότυρου είχαν την υψηλότερη μέση υγρασία (68,8%) , ενώ τα δείγματα της ξηρής Μυζήθρας την υψηλότερη μέση περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (20,832%) και συγκέντρωση αλατιού (4,12%).

Η σύσταση των τυριών τυρογάλακτος φάνηκε ότι επηρεάζει σημαντικά τα ρεολογικά χαρακτηριστικά. Η υψηλή λιποπεριεκτικότητα του Μανουριού, ενώ είχε την χαμηλότερη μέση υγρασία, οδήγησε σε μια πολύ χαμηλότερη μέση τιμή της σκληρότητας (4,189N) από αυτήν της ξηρής Μυζήθρας , που είχε το υψηλότερο ποσοστό πρωτεϊνών και ακολούθως τη μεγαλύτερη σκληρότητα(36,001 N).

Όσον αφορά τη σύνθεση της λιπαρής φάσης τα κύρια λιπαρά οξέα και στα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος ήταν το C12:0, το C14:0, το C16:0, το C18:0 και το C18:1 cis9. Επίσης, ταυτοποιήθηκε και το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ (CLA) σε συγκεντρώσεις επί των ολικών λιπαρών οξέων 0,852%, 1,065% και 1,24% για τα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της ξηρής Μυζήθρας αντίστοιχα.

Από την ανάλυση των αρωματικών και πτητικών ουσιών βγήκε το συμπέρασμα ότι τα τυριά τυρογάλακτος δεν έχουν ιδιαίτερα πλούσιο αρωματικό προφίλ. Ωστόσο ανιχνεύθηκαν 91 αρωματικές και πτητικές ουσίες που κατατάσσονταν στις αλκοόλες , τις αλδεΐδες, τις κετόνες, τους υδρογονάνθρακες, τις λακτόνες, τους εστέρες και τα λιπαρά οξέα.

Επιστημονική Περιοχή: Γαλακτοκομία

Λέξεις Κλειδιά: τυριά τυρογάλακτος, Ανθότυρο, Μανούρι, Μυζήθρα, λιπαρή φάση, αρωματικά πτητικά συστατικά

Fatty acid composition and profile of volatile compounds of whey cheeses

*MSc Food Science & Technology I) Dairy Science II) Oenology
Science & Human Nutrition
Laboratory of Dairy Science*

ABSTRACT

The most common traditional Greek whey cheeses are Anthotyro, Manouri and Mizithra dry. The profile of fatty acids, aromatic and volatile compounds combined with rheological and physicochemical properties was utilized to discriminate cheeses by type and overall understanding their identity.

For this study 52 samples of the whey cheeses mentioned above were analyzed for fatty acid profile (FA), volatile and aromatic compounds, rheological properties and several physicochemical parameters including fat on dry matter (FDM), protein, moisture and salt content, pH, a_w and color.

The outcomes of this study indicate that the samples of Manouri contained the highest FDM (80.817%) and the lowest moisture content (40.85%). The samples of Anthotyro held the highest moisture content (68.8%) and the samples of Mizithra dry the highest protein content (20.832%) and salinity (4.121%).

The physicochemical properties of whey cheeses were shown to significantly affect their rheological characteristics. The high fat content of Manouri samples led to a much lower value of hardness (4.189 N) in contrast with the samples of Mizithra dry which had the highest protein content and subsequently the highest value of hardness (36.001 N).

Regarding the fatty acids, the most dominant ones in all three types of whey cheeses were C12:0, C14:0, C16:0, C18:0 and C18:1 cis9. Conjugated Linoleic Acid (CLA) was also determined in concentration of the total fatty acid. The concentration of CLA was 0.852%, 1.065%, and 1.24% for the samples of Anthotyro, Manouri and Mizithra dry respectively.

From the analysis of volatile and aromatic compounds, it was concluded that whey cheeses do not have a particularly rich flavor profile. However, 91 aromatic and volatile compounds were detected in total and were classified as alcohols, aldehydes, ketones, hydrocarbons, lactones, esters and fatty acids.

Scientific field: Dairy science

Key words: whey cheeses, Anthotyro, Manouri, Myzithra, fatty acid composition, aromatic and volatile compounds

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου μελέτης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον εισηγητή του θέματος αυτού και επιβλέποντα καθηγητή κ. Μασούρα Θεόφιλο για την εμπιστοσύνη του και την καθοδήγηση του σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της. Ιδιαίτέρως ευγνώμων είμαι και στην κ. Ζαΐδου Ευαγγέλια, μέλος ΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Γαλακτοκομίας, η συμβολή της οποίας ήταν καταλυτική κατά το στάδιο του πειράματος.

Θα ήταν σημαντική παράλειψη, αν δεν ανέφερα την πολύτιμη βοήθεια του διδάκτορα και εργαζόμενου του Εργαστηρίου Γαλακτοκομίας κ. Σακκά Λάμπρου κατά την διεξαγωγή του πειράματος. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τις Καθηγήτριες κ. Μοάτσου Γκόλφω και κ. Μοσχοπούλου Αικατερίνη για τον χρόνο που διέθεσαν για μελετήσουν την εργασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, που αποτελούν το στήριγμα μου για κάθε μου εγχείρημα.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	3
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
1. ΤΥΡΟΓΑΛΛΑ.....	9
1.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΛΑΚΤΟΣ	10
1.2. ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ ΤΥΡΟΓΑΛΛΑΚΤΟΣ	11
1.2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΣΤΙΣ ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ.....	14
1.2.2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΞΙΑ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ.....	15
1.2.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ	17
1.3. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΛΑΚΤΟΣ	19
2. ΤΥΡΙΑ ΤΥΡΟΓΑΛΛΑΚΤΟΣ	21
2.1. ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΤΥΡΙΑ ΤΥΡΟΓΑΛΛΑΚΤΟΣ	24
2.2. ΜΑΝΟΥΡΙ	30
2.2.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ.....	30
2.2.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	31
2.3. ΜΥΖΗΘΡΑ	32
2.3.1. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ.....	32
2.4. ΑΝΘΟΤΥΡΟ	33
3. ΛΙΠΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	34
3.1. ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	36
3.1.1. ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (SFA).....	37
3.1.2. ΜΟΝΟΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (MUFA).....	38
3.1.3. ΠΟΛΥΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (PUFA).....	38
3.1.4. ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΛΙΝΕΛΑΪΚΟ ΟΞΥ (Conjugated Linoleic Acid - CLA).....	39
3.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ - ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ	40
3.2.1. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	40
3.2.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΜΕ GC-FID	42
4. ΑΡΩΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΥΡΙΩΝ	43
4.1. ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟΕΓΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SPME).....	44
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	46
ΣΚΟΠΟΣ.....	46
5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	46
5.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....	47
5.1.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	47

5.1.2.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΟΥΣΙΑΣ/ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	47
5.1.3.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΕΦΡΑΣ	48
5.1.4.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH	48
5.1.5.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ (a_w)	48
5.1.6.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	49
5.2.	ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	50
5.2.1.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΦΗΣ	50
5.3.	ΛΥΟΦΥΛΙΩΣΗ	51
5.4.	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ	54
5.5.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	55
5.6.	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	57
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	58
6.1.1.	ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΥΡΙΩΝ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΟΣ	58
6.1.2.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	62
6.2.	ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	64
6.2.1.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΦΗΣ	64
6.3.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΛΙΠΑΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ GC-FID	66
6.4.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	72
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	83
8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1 Συγκέντρωση απαραίτητων αμινοξέων (mg/g).....	16
Εικόνα 2 Συγκέντρωση θειούχων αμινοξέων (mg/g)	17
Εικόνα 3 Τυπικό διάγραμμα ροής για παραγωγή τυριών τυρογάλακτος (ΕΦΕΤ, 2012)	27
Εικόνα 4 Κατανομή της παραγωγής τυροκομικών προϊόντων του έτους 2017 (ICAP,2018).....	28
Εικόνα 5 Χημικός τύπος τριγλυκεριδίου	34
Εικόνα 6 Συνθεση της λιπαρής φάσης κατσικίσιου, πρόβειου και αγελαδίνου γάλακτος (Keszyscka et al, 2013)	37
Εικόνα 7 Σχηματική απεικόνιση και διαταξη αερίου χρωματογραφου.....	41
Εικόνα 8 Head-Space Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (SPME) (Schmidt & Podmore, 2015)	45
Εικόνα 9 Aqualab Series 4TE (METER Group, Inc, USA)	49
Εικόνα 10 Χρωματόμετρο Lovibond LC100/SV100 Spectrocolimeter (Tintometer, Amesbury, UK).....	49
Εικόνα 11 Σχηματική απεικόνιση συντεταγμένων χρώματος L,a,b, σε κλίμακα CIELab.....	50
Εικόνα 12 Λυοφυλιωτής Gellert CryoDryer 20 (SUPERCO Engineering, Germany).....	53
Εικόνα 13 Αέριος Χρωματογράφος GC-17A (Shimadzu, Kyoto, Japan)	55
Εικόνα 14 Συσκευή GC-MS (QP5050, Shimadzu, Kyoto, Japan)	57

Πίνακας Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Μέση σύσταση των δειγμάτων ανθότυρου.....	59
Διάγραμμα 2 Μέση σύσταση των δειγμάτων του τυριού Μανούρι	59
Διάγραμμα 3 Μέση σύσταση των δειγμάτων της ξηρής Μυζήθρας	60
Διάγραμμα 4 Μέση τιμή κλιμάκων a και b τυριών τυρογάλακτος του πειράματος....	63
Διάγραμμα 5 Σκληρότητα τυριών τυρογάλακτος.....	65
Διάγραμμα 6 Βασικές ομάδες λιπαρών οξέων τυριών τυρογάλακτος.....	72
Διάγραμμα 7 Κύρια λιπαρά οξέα των τυριών τυρογάλακτος.....	72
Διάγραμμα 8 Συγκέντρωση (ppm) αρωματικών συστατικών τυριών τυρογάλακτος..	77
Διάγραμμα 9 Ποσοστό εμφάνισης επικρατέστερων αρωματικών και πτητικών ουσιών	78

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1 Σύσταση τυρογάλακτος από διαφορετικά είδη τυριών (Καμιναρίδης και Μοάτσου, 2009).....	10
Πίνακας 2 Συγκέντρωση συστατικών (g/L) όξινου και γλυκού τυρογάλακτος	11
Πίνακας 3 Λειτουργικές ιδιότητες των πρωτεϊνών ορού γάλακτος κατά την παραγωγή παγωτού	19
Πίνακας 4 Τυριά τυρογάλακτος που παράγονται σε διάφορες χώρες (Bintsis & Parademas, 2023)	23
Πίνακας 5 Ποιότητες τυριών τυρογάλακτος σύμφωνα με τη σύσταση τους.....	25
Πίνακας 6 Σύσταση Ελληνικών τυριών τυρογάλακτος (Ανυφαντάκης, 2004).....	25
Πίνακας 7 Σύσταση τυριών τυρογάλακτος και οδηγίες συντήρησης (ΕΦΕΤ, 2012)..	26
Πίνακας 8 Παραγωγή, πώληση και αξία πωλήσεων ελληνικών τυριών τυρογάλακτος (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ)	29
Πίνακας 9 Μέση σύσταση Ανθότυρου	34
Πίνακας 10 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τυριών τυρογάλακτος	58
Πίνακας 11 Συντεταγμένες χρώματος L,a,b της κλίμακας CIELab των τυριών τυρογάλακτος.....	62
Πίνακας 12 Μηχανικά χαρακτηριστικά των τυριών τυρογάλακτος	65
Πίνακας 13 Σύνθεση της λιπαρής φάσης των τυριών τυρογάλακτος.....	67
Πίνακας 14 Σύνολα λιπαρών οξέων (%) και διατροφικοί δείκτες σε τυριά τυρογάλακτος (Ανθότυρο Νωπό, Μανούρι, Μυζήθρα Ξηρή).....	69
Πίνακας 15 Συγκέντρωση των αρωματικών συστατικών (ppm) και ποσοστό εμφάνισης τους στα τυριά τυρογάλακτος	73
Πίνακας 16 Συγκεντρωτικός πίνακας αρωματικών συστατικών τυριών τυρογάλακτος	76
Πίνακας 17 Μέση συγκέντρωση (ppm) επικρατέστερων πτητικών και αρωματικών ουσιών.....	77

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΤΥΡΟΓΑΛΑ

Το τυρόγαλα είναι ένα παραπροϊόν της γαλακτοβιομηχανίας όπου περίπου το $\approx 96\%$ της παραγόμενης ποσότητάς του προέρχεται από τις τυροκομικές μονάδες, ενώ το 6% από την παραγωγή καζεϊνικών αλάτων.

Σύμφωνα με τον Codex Alimentarius, ως τυρόγαλα ορίζεται το υγρό γαλακτοκομικό παραπροϊόν που παράγεται κατά τη διάρκεια παρασκευής τυριών και παρομοίων προϊόντων με διαχωρισμό από το τυρόπηγμα κατά την πήξη του γάλακτος με τη δράση, κυρίως, ενζύμων, όπως αυτών που περιέχονται στην πυτιά (Codex Alimentarius Stan A15).

Ανάλογα με την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την πήξη του γάλακτος, δηλαδή αν η πήξη είναι ενζυμική ή όξινη, και την οξύτητα του τυρογάλακτος διακρίνεται σε:

- Γλυκό Τυρόγαλα (από πυτιά) με pH 5.9-6.6 ή 0,10-0,20%
- Μετρίως όξινο Τυρόγαλα με pH 5,0-5,8 και οξύτητα 0,2-0,4 %
- Όξινο Τυρόγαλα (από οξίνιση) με pH 4,3-4,6 και οξύτητα 0,4-0,6%

Με μια γενική εκτίμηση, από την πήξη 100 L γάλακτος για την παραγωγή τυριού, προκύπτουν 80-90 L τυρογάλακτος, δηλαδή μια τεράστια ποσότητα παραπροϊόντος αναλογικά με την παγκόσμια παραγωγή τυριών. Από την παγκόσμια παραγωγή τυρογάλακτος το 70% περίπου επεξεργάζεται περαιτέρω για την παραγωγή νέων προϊόντων, ενώ το υπόλοιπο 30% της ποσότητας χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή για τα χοιροστάσια, ως λίπασμα για τις καλλιέργειες ή απορρίπτεται στο περιβάλλον (Bozanic, Barukcic, Jakopovic, & Tratnik, 2014).

Το τυρόγαλα είναι ένα αδιάφανες, πρασινοκίτρινο υδατικό διάλυμα το οποίο αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παραπροϊόν της γαλακτοβιομηχανίας με αξία οικονομική και θρεπτική λόγω της σύστασής του. Επιπλέον, η σύσταση και το οργανικό του φορτίο το καθιστούν ίσως το πιο σημαντικό απόβλητο της βιομηχανίας τροφίμων. Πρόκειται για έναν ισχυρό ρυπογόνο παράγοντα με BOD (βιολογική ζήτηση οξυγόνου 5 ημερών στους 20°C) 35-45 kg/L. Για παράδειγμα, από την παραγωγή τυριών που πραγματοποιείται σε ένα μικρό τυροκομείο, με παραγωγή τυρογάλακτος 4000 λίτρων, η περιβαλλοντική επιβάρυνσή του ισοδυναμεί με τα απόβλητα αποχέτευσης 1900

ατόμων. Η λακτόζη, η οποία είναι το βασικό συστατικό του τυρογάλακτος, είναι υπεύθυνη για ποσοστό μεγαλύτερο από 90% του BOD του τυρογάλακτος. Η απόρριψη του σε ποτάμια και λίμνες αποτελεί ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα στην Ελλάδα αλλά και σε χώρες τους εξωτερικού (Tunick, 2008). Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή τυρογάλακτος εκτιμάται ότι είναι 180-190 εκατομμύρια τόνοι, όπου το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής αυτής το κατέχουν η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι ΗΠΑ, έχοντας έναν ρυθμό αύξησης της παραγωγής περίπου 2% ετησίως (Yadav, et al., 2015).

1.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ

Το τυρόγαλα περιέχει μεγάλη ποικιλία στέρεων συστατικών των οποίων η συγκέντρωση καθορίζεται από τον τύπο του τυριού από τον οποίο προέρχεται, από τον τρόπο πήξης και από το είδος γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε για την τυροκόμιση. Ο ορός γάλακτος, όπως αναφέρεται, είναι η υδατική φάση του γάλακτος και αποτελείται από 92-95 % w/w νερό, 5-8% w/w ξηρά ουσία, από την οποία το 60-80% είναι λακτόζη, το 10-20% πρωτεΐνες και το υπόλοιπο είναι ανόργανα συστατικά, λίπος, ιχνοστοιχεία, γαλακτικό οξύ και βιταμίνες. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται αναλυτικότερα η σύσταση του τυρογάλακτος (Kaminarides, Nestoratos, & Massouras, 2013).

Πίνακας 1 Σύσταση τυρογάλακτος από διαφορετικά είδη τυριών (Καμιναρίδης και Μοάτσου, 2009)

Συστατικά (%)	Τυριά Άλμης		Κεφαλοτύρι	
	Αγελαδινό	Φέτα	Αγελαδινό	Πρόβειο
Νερό	93,56	92,13	93,45	91,90
Λίπος	0,32	0,39	0,40	0,80
Πρωτεΐνες	0,82	1,61	0,80	1,55
Λακτόζη	4,80	5,33	4,85	5,25
Ανόργανα Άλατα	0,50	0,60	0,50	0,50
Γαλακτικό Οξύ	0,12	0,14	0,11	0,14

Η σύσταση του τυρογάλακτος που προέρχεται από την πήξη του γάλακτος με την χρήση ενζύμων διαφέρει από αυτήν που προέρχεται από όξινη πήξη του γάλακτος. Τα

σημεία όπου παρουσιάζονται οι κύριες διαφορές είναι η συγκέντρωση του ασβεστίου, του φωσφόρου και του γαλακτικού οξέος όπου είναι αρκετά υψηλότερη στον όξινο τυρόγαλα. Κατά την όξινη πήξη του γάλακτος και τη μείωση του pH αυξάνεται η διαλυτότητα του κολλοειδούς του ασβεστίου, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό αυτού να μεταφέρεται στο τυρόγαλα. Αντίθετά, στο τυρόγαλα που παράγεται από την ενζυμική πήξη του γάλακτος, εκτός από τις βασικές πρωτεΐνες του ορού γάλακτος, περιέχεται και το γλυκομακροπεπτίδιο το οποίο σχηματίζεται από την υδρόλυση της κ-καζεΐνης μετά τη δράση της χυμοσίνης (Bozanic , Barukcic, Jakorovic & Tratnik, 2014).

Πίνακας 2 Συγκέντρωση συστατικών (g/L) όξινου και γλυκού τυρογάλακτος

Τυρόγαλα	Ολ. Στερεά	Λακτόζη	Πρωτεΐνες	Ασβέστιο	Φωσφορικά	Γαλακτικό οξύ
Γλυκό	63-70	46-52	6-10	0,4-0,6	1-3	2
Όξινο	63-70	44-46	6-8	6-8	2-4,5	6,4

1.2. ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ

Οι πρωτεΐνες που περιέχονται στο τυρόγαλα είναι κυρίως οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος οι οποίες παραμένουν διαλυτές στο τυρόγαλα με την πήξη του γάλακτος συν το γλυκομακροπεπτίδιο το οποίο παράγεται από την υδρόλυση της κ-καζεΐνης από το ένζυμο χυμοσίνη κατά την πήξη με πυτιά. Στο γάλα των μηρυκαστικών αποτελούν το 19-20% των συνολικών πρωτεϊνών. Οι πρωτεΐνες που υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο τυρόγαλα είναι η β-γαλακτογλοβουλίνη (β-Ig), η α-γαλακτοαλβουμίνη (α-Ia) και οι ανασογλουβουλίνες/ανοσοσφαιρίνες (Igs) οι οποίες αποτελούν το 80.39% των αζωτούχων ενώσεων του τυρογάλακτος. Κύριος παράγοντας, ο οποίος καθιστά το τυρόγαλα ένα πολύ σημαντικό παραπροϊόν της γαλακτοβιομηχανίας, είναι ότι οι πρωτεΐνες που περιέχονται σε αυτό είναι μόρια με υψηλή θρεπτική και βιολογική αξία (BA). Οι σημαντικότερες πρωτεΐνες του ορού γάλακτος περιγράφονται παρακάτω.

➤ **β-Ig (β-γαλακτογλοβουλίνη)**

Η β-γαλακτοβουλίνη είναι η κύρια πρωτεΐνη του ορού γάλακτος, περιέχεται στο γάλα πολλών θηλαστικών συμπεριλαμβανομένων του αγελαδινού, του πρόβειου και του κατσικίσιου και αποτελεί περίπου το 50% των συνολικών πρωτεϊνών του ορού γάλακτος, ενώ αποτελεί το 10-12% των ολικών πρωτεϊνών του γάλακτος. Πρόκειται για μια σφαιρική πρωτεΐνη με ισχυρή δομή η οποία συντίθεται στον μαστικό αδένα από τα επιθηλιακά κύτταρα. Αποτελείται από 162 αμινοξέα και έχει MB 18,28 kDa, ενώ παρουσιάζει πολλές γενετικές παραλλαγές (Sawyer, 2012). Ο ακριβής ρόλος της β-Ig δεν έχει εξακριβωθεί, ωστόσο της αποδίδουν πλήθος ιδιοτήτων με κυρίαρχη την πρωταρχική θρεπτικής της αξία ως πηγή αμινοξέων. Περιέχει αναλογικά μεγάλο ποσοστό αμινοξέων διακλαδισμένης αλυσίδας και θειούχων αμινοξέων, με τα δεύτερα να συμβάλλουν καθοριστικά στην ισχυροποίηση του ανοσοποιητικού συστήματος (Deeth & Bansal, 2019). Η ευαισθησία που παρουσιάζει η β-Ig στη θέρμανση παίζει καθοριστικό ρόλο στην τεχνολογική της συμπεριφορά. Είναι μια πολύ υδρόφοβη πρωτεΐνη και η δομή της επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το pH. Λόγω της μεγάλης υδροφοβίας της, φαίνεται να δεσμεύει μη πολικά μόρια, όπως η ρετινόλη, αλκένια και φωσφολιπίδια (Καμιναρίδης & Μοάτσου, 2009).

➤ **α-Ia (α-γαλακτοαλβουμίνη)**

Η α-γαλακτοαλβουμίνη είναι μια σφαιρική μικρή πρωτεΐνη, δεύτερη σε συγκέντρωση στον ορό του γάλακτος μετά την β-Ig, αποτελεί περίπου το 20% (w/w) των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος και το 3,5% των ολικών πρωτεϊνών του αγελαδινού γάλακτος. Αποτελείται από 123 αμινοξέα, έχει MB 14,176 kDa, το ισοηλεκτρικό της σημείο κυμαίνεται μεταξύ 4,2 και 4,5 και κατέχει σημαντικό ρόλο στη βιοσύνθεση της λακτόζης (Ren & Stuart, 1993). Η α-Ia χαρακτηρίζεται από την υψηλή συγκέντρωση απαραίτητων αμινοξέων, σε ποσοστό που αγγίζει το 63,2% των ολικών αμινοξέων της. Επιπλέον, περιέχει θειούχα αμινοξέα σε περιεκτικότητα περίπου 1,9%, ενώ θεωρείται μια πλούσια πηγή για την πρόσληψη του αμινοξέος τρυπτοφάνη. Η α-Ia δεν περιέχει καμία σουλφυδριλική ομάδα, ενώ έχει 4 ενδομοριακούς δισουλφιδικούς δεσμούς. Η βασική βιολογική της λειτουργία είναι η ρύθμιση της σύνθεσης λακτόζης και της παραγωγής της υδατικής φάσης του γάλακτος. Η συγκέντρωση της λακτόζης στο γάλα είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα του σε α-Ia. Είναι πιο θερμοανθεκτική από την β-Ig και αυτό το οφείλει στην ύπαρξη ενδομοριακών δισουλφιδικών δεσμών, στην

έλλειψη ελευθέρων σουλφυδριλικών ομάδων και στην πρόσδεση ενός ιόντος Ca^{2+} στο εσωτερικό της. Σε χαμηλές τιμές pH το ιόν Ca^{2+} απομακρύνεται με αποτέλεσμα η πρωτεΐνη να καθίσταται ευαίσθητη στην θέρμανση (Brew, 2003).

➤ **BSA (Αλβουμίνη του ορού)**

Είναι πρωτεΐνη που δε συντίθεται στο μαστό του ζώου, αλλά περνά στο γάλα από τα αιμοφόρα αγγεία μέσω παθητικής διάχυσης και αποτελεί περίπου το 5% των πρωτεϊνών του ορού. Αποτελείται από 582 αμινοξέα και έχει μοριακό βάρος 66,2 kDa.

➤ **Ανοσογλοβουλίνες**

Είναι μια ετερογενής ομάδα αντισωμάτων μεγάλου μοριακού βάρους, οι οποίες λειτουργούν ενισχύοντας το ανοσοποιητικό σύστημα του νεογνού. Στο γάλα απαντώνται τρεις από τις πέντε επιμέρους τάξεις ανασογλοβουλινών, οι οποίες είναι οι IgG, IgA και IgM (Καμιναρίδης & Μοάτσου, 2009). Εκτός από τον ρόλο τους, στην ενίσχυση του ανοσοποιητικού, φαίνεται ότι μειώνουν τη χοληστερόλη και την αρτηριακή πίεση. Είναι πρωτεΐνες με ιδιαίτερη βιολογική σημασία και αρκετές προοπτικές για δημιουργία προϊόντων με θεραπευτικές ιδιότητες (Gupta & Prakash, 2017).

➤ **Γλυκομακροπεπίδιο**

Το γλυκομακροπεπίδιο είναι παρόν σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο αγελαδινό γάλα, αλλά υπάρχει σε σημαντικές συγκεντρώσεις στο τυρόγαλα, όπου και αποτελεί το 20-25 % (1,2 g/L) των πρωτεϊνών τυρογάλακτος. Το γλυκομακροπεπίδιο προέρχεται από την κ-καζεΐνη μετά την υδρόλυση της από το ένζυμο χυμοσίνη το οποίο περιέχεται στην πυτιά και χρησιμοποιείται για την πήξη του γάλακτος κατά την τυροκομία. Το γλυκομακροπεπίδιο έχει ισοηλεκτρικό σημείο $pI \leq 4$ και το μοριακό του βάρος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH και τον βαθμό γλυκοζυλίωσης, ενώ θεωρητικά κυμαίνεται από 7.000-10.000 Da. Η σύνθεση των αμινοξέων του γλυκομακροπεπίδιου είναι ιδιαίτερη, γιατί περιέχει αρωματικά αμινοξέα σε πολύ χαμηλά επίπεδα ενώ δεν περιέχει καθόλου κυστεΐνη. Η ανάλυση και η απομόνωση του γλυκομακροπεπίδιου αποτελεί πρόκληση λόγω της μεγάλης ετερογένειάς του, ωστόσο είναι μια πρωτεΐνη ιδιαίτερης οικονομικής, βιολογικής και τεχνολογικής σημασίας (Kawasaki, et al., 1993).

1.2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΣΤΙΣ ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος παραμένουν διαλυτές σε ένα μεγάλο εύρος pH και κατά την πήξη του γάλακτος με τη χρήση πυτιάς, όπου απομακρύνονται με το τυρόγαλα. Από το τυρόγαλα μπορούν να ληφθούν με θέρμανση ή/και με οξίνιση, με την ιδιότητα τους αυτή να είναι ο βασικός παράγοντας για την παρασκευή τυριών τυρογάλακτος (Καμιναρίδης & Μοάτσου, 2009). Οι πρωτεΐνες του τυρογάλακτος έχουν κυρίως δευτεροταγή και τριτοταγή δομή γεγονός που τις καθιστά ευαίσθητες στην θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μετουσίωση των πρωτεϊνών αυτών πραγματοποιείται σε ένα εύρος θερμοκρασίας μεταξύ 64 °C- 85 °C και εξαρτάται άμεσα από το pH. Οι μεταβολές που πραγματοποιούνται κατά την έκθεση των πρωτεϊνών ορού γάλακτος στις θερμοκρασίες αυτές είναι μη αντιστρεπτές. Κατά τη θέρμανση του τυρογάλακτος, οι πρωτεΐνες αναδιπλώνονται και στη συνέχεια συσσωματώνονται οδηγώντας στην μείωση της διαλυτότητάς τους. Η διαλυτότητα των πρωτεϊνών τυρογάλακτος είναι ένας τρόπος για τον προσδιορισμό του βαθμού μετουσίωσής τους (Kessler & Beyer, 1991). Σύμφωνα με τους Fox και McSweeney, η σειρά αντοχής των πρωτεϊνών στη θέρμανση με βάση την απώλεια της διαλυτότητας τους είναι η εξής α -La > β -Lg > BSA > IgS (Fox, Uniacke-Lowe, McSweeney, & O'Mahony, 1998) (Hammershoj, Hougaard, Vestergaard, Poulsen, & Ipsen, 2010). Η α -γαλακτοαλβουμίνη (α -Ia) είναι η πιο ανθεκτική στη θέρμανση από τις πρωτεΐνες του ορού και η μετουσίωση της λαμβάνει χώρα σε ένα μεγάλο εύρος υψηλών θερμοκρασιών από 70 °C έως 96 °C (Jeanson, Dupont, Grattard, & Repecaud, 1999). Με την επίδραση της θέρμανσης, αρχικά, πραγματοποιείται το άνοιγμα των πεπτιδικών δεσμών των πρωτεϊνών και στη συνέχεια η αντίδρασή τους με διάφορους τρόπους μεταξύ τους αλλά και με τα καζεϊνικά μικκύλια.

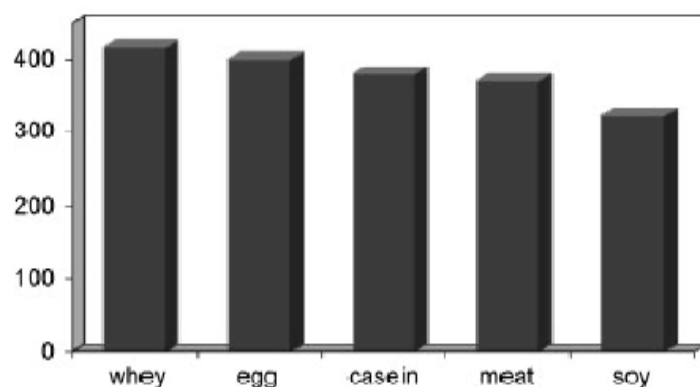
Η συσσωμάτωση των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος κατά τη θέρμανση συχνά θεωρείται ότι οδηγείται από την συμπεριφορά της β -γαλακτογλοβουλίνης, όταν αυτή εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της υψηλής συγκέντρωσής της σε σύγκριση με τις υπόλοιπες πρωτεΐνες του ορού. Η μετουσίωση της β -Ig και οι αντιδράσεις της μετουσιωμένης β -Ig με τις υπόλοιπες πρωτεΐνες του ορού (α -Ia και BSA) είναι αλλαγές ιδιαίτερης βαρύτητας κατά τη θερμική επεξεργασία του γάλακτος και του τυρογάλακτος (Wijayanti, Bansal, & Deeth, 2014). Η β -γαλακτογλοβουλίνη, όπως αναφέρεται και παραπάνω, είναι το πρωτεϊνικό κλάσμα που βρίσκεται σε υψηλότερη

συγκέντρωση στο τυρόγαλα και περιέχει δυο δισουλφιδικές γέφυρες και μια σουλφιδρική ομάδα. Οι δισουλφιδικές ομάδες της β-Ig διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη συσσωμάτωση με άλλες πρωτεΐνες που έχουν δισουλφιδικές ομάδες στο μόριό τους. Κατά την έκθεση της σε θερμοκρασίες μεταξύ 65 °C -70 °C η μετουσίωση της είναι αναστρέψιμη, ωστόσο, όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 70 °C, η μετουσίωση της πρωτεΐνης είναι μόνιμη, εξαιτίας μιας σειράς αντιδράσεων που οδηγούν στη συσσωμάτωσή της. Όσο συνεχίζεται η θέρμανση, η μετουσιωμένη β-γαλακτογλοβουλίνη αντιδρά με την κ-καζεΐνη δημιουργώντας σύμπλοκα τα οποία καθιζάνουν, όταν μειωθεί το pH (Fox, Uniacke-Lowe, McSweeney , & O'Mahony, 1998). Εκτός από τους δισουλφιδικούς δεσμούς, που δημιουργούνται, ιδιαίτερης σημασίας είναι και οι υδροφοβικοί δεσμοί οι οποίοι πυροδοτούν τη δημιουργία συσσωματωμάτων συνδεδεμένα με την υδρόφοβη φύση ομάδων που εκτίθενται κατά το αρχικό ξεδίπλωμα της πρωτεΐνης. Η μετουσιωμένη β-Ig πυροδοτεί αντιδράσεις με την α-1a σχηματίζοντας συσσωματώματα συνδεδεμένα β-Ig/α-1a με υδρόφοβες διασταυρώσεις (Wijayanti, Bansal, & Deeth, 2014). Αν και όπως αναφέρεται η συσσωμάτωση των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος σχετίζεται άμεσα με την θερμοανθεκτικότητα και τη συμπεριφορά της β-Ig, σημαντικό ρόλο κατέχουν και οι άλλες δυο κύριες πρωτεΐνες του γάλακτος, η α-1a και η αλβουμίνη του ορού (BSA). Σύμφωνα με τους Charlin και Lyster, κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας η α-1a αδυνατεί να σχηματίσει συσσωματώματα χωρίς την παρουσία της β-Ig. Η θερμοανθεκτικότητα και σταθερότητα της α-1a εν μέρει οφείλεται στη δευτεροταγή δομή της και στην απουσία ελεύθερης υδροθειομάδας (-SH) (Calvo, Leaver, & Banks, 1993).

1.2.2. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΞΙΑ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

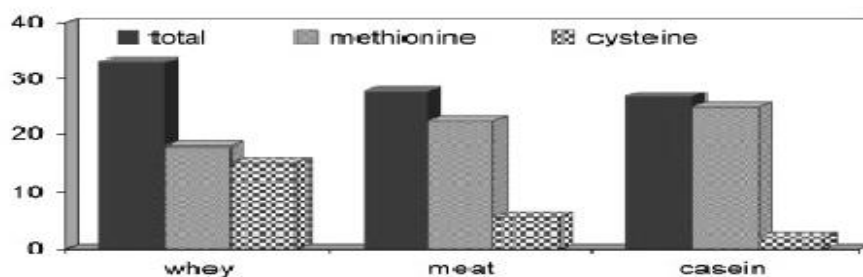
Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος είναι πλούσιες σε απαραίτητα αμινοξέα, δηλαδή αμινοξέα τα οποία δεν μπορεί να συνθέσει ο ανθρώπινος οργανισμός και τα προσλαμβάνει μόνο μέσω της τροφής. Οι ημερήσιες απαιτήσεις του ανθρώπινου οργανισμού για τα περισσότερα απαραίτητα αμινοξέα μπορούν να καλυφθούν με την κατανάλωση 1,5 L τυρογάλακτος. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε απαραίτητα αμινοξέα, σε συνδυασμό με το μεγάλο ποσοστό απορρόφησης αυτών των πρωτεϊνών, καθιστά τις πρωτεΐνες του ορού γάλακτος πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας. Εκτός από το ποσοστό απορρόφησης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η ταχύτητα απορρόφησης των πρωτεϊνών από τον ανθρώπινο οργανισμό. Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος

απορροφώνται και πέπτονται εξαιρετικά γρήγορα, καθιστώντας τες ένα σημαντικό συμπλήρωμα για τους αθλητές (Gangurde, Chordiya, Patil, & Baste, 2011) . Οι πρωτεΐνες και τα πεπτίδια που περιέχονται στο τυρόγαλα είναι βιολογικά ενεργές ουσίες και η κατανάλωση τους συμβάλλει στη βελτίωση της υγείας του ανθρώπου με διάφορους τρόπους. Όλες οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος εμπλέκονται σε μια πληθώρα ευεργετικών επιδράσεων, όπως στη σωματική ανάκαμψη μετά την άσκηση και στη παρεμπόδιση της μυϊκής ατροφίας. Επιπλέον, αυξάνουν την αίσθηση του κορεσμού συμβάλλοντας στη διατήρηση του σωματικού βάρους, βελτιώνουν τη λειτουργία της καρδιάς, ενισχύουν το ανοσοποιητικό και παρουσιάζουν και αντικαρκινική δράση.



Εικόνα 1 Συγκέντρωση απαραίτητων αμινοξέων (mg/g)

Επιπρόσθετα, περιέχουν μεγάλη ποσότητα αμινοξέων διακλαδισμένης αλυσίδας (λευκίνη, ισολευκίνη και βαλίνη), τα οποία θεωρούνται μεταβολικοί ρυθμιστές, διατηρώντας την ομοιόσταση της γλυκόζης και συμβάλλοντας στον μεταβολισμό των λιπιδίων, διαδικασίες ιδιαίτερης σημασίας για τον έλεγχο του σωματικού βάρους. Επίσης, είναι μια πλούσια πηγή θειούχων αμινοξέων, με ισορροπημένη κατανομή μεθειονίνης και κυστεΐνης. Τα αμινοξέα αυτά έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση και δρουν ως πρόδρομες ενώσεις για την σύνθεση της αντιοξειδωτικής ουσίας γλουταθειόνης (Smithers, 2008).



Εικόνα 2 Συγκέντρωση θειούχων αμινοξέων (mg/g)

Το τυρόγαλα, επίσης, αποτελεί μια πλούσια πηγή βιοενεργών πεπτιδίων. Τα βιοενεργά πεπτίδια είναι πρωτεϊνικά θραύσματα, τα οποία έχουν συγκεκριμένο μέγεθος (2-20 αμινοξέα) και ακολουθία αμινοξέων και παρουσιάζουν ευεργετική δράση επηρεάζοντας θετικά την υγεία του ανθρώπου (Korhonen, 2009). Κατά την πρόσληψη τους από την τροφή μέσω της στοματικής κοιλότητας επηρεάζουν θετικά το καρδιαγγειακό, το πεπτικό, το ανοσοποιητικό και το νευρικό σύστημα. Οι ευεργετικές του ιδιότητες ταξινομούνται ως αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές, αντιθρομβωτικές, και αντιυπερτασικές (Yadav, et al., 2015).

1.2.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΟΡΟΥ

Η εξέλιξη της τεχνολογίας των μεμβρανών συνέβαλε καθοριστικά στην παραγωγή συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών ορού γάλακτος (Whey Protein Concentrates WPC, 35%, 75%, 80%) διαφόρων συγκεντρώσεων, αλλά και συμπυκνωμάτων υψηλής πρωτεϊνοπεριεκτικότητας (Whey Protein Isolate WPI, 90%). Η προσθήκη των WPCs και WPIs βελτιώνουν ορισμένα χαρακτηριστικά των τροφίμων, όπως η δομή, η συνεκτικότητα, η υφή, η γεύση, αλλά αυξάνουν και τη διατροφική αξία τους.

Κατά την επεξεργασία κρεάτων και κρετατοσκευασμάτων χρησιμοποιούνται συμπυκνώματα πρωτεϊνών ορού γάλακτος (WPCs 34-80%) και συμπυκνώματα υψηλής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες (WPIs 85-90%). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διάφορων ειδών λουκάνικων, σαλαμιών και αλλαντικών. Η ενίσχυση των προϊόντων αυτών με πρωτεΐνες ορού γάλακτος:

- Βελτιώνει την ικανότητα συγκράτησης νερού ενισχύοντας τη διατήρηση του βάρους των προϊόντων κατά θερμική επεξεργασία και αυξάνει την υγρασία τους, η οποία διευκολύνει την κοπή των κρύων κρεατοσκευασμάτων σε φέτες.
- Σχηματίζει σταθερά γαλακτώματα, ιδιότητα που είναι ιδιαίτερος χρήσιμη στην παραγωγή λεπτοκομμένων προϊόντων κρέατος, ειδικά αν η πρώτη ύλη δεν είναι αρίστης ποιότητας.

Επίσης, χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή προϊόντων ζαχαροπλαστικής και αρτοποιίας, όπως ψωμί, κέικ, μπισκότα κ.α.. Σε πολλά από αυτά τα προϊόντα κατέχουν σημαντικό ρόλο τα αυγά για την επίτευξη της επιθυμητής γεύσης και υφής. Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο μέρους των αυγών για την παραγωγή τέτοιων τροφίμων. Σύμφωνα με τους Krolczyk et al τα συνιστάμενα ισοδύναμα για την αντικατάσταση των αυγών είναι τα εξής:

100gr φρέσκων/νωπών αυγών= 15 gr WPC80 + 75% νερό

100gr φρέσκων/νωπών αυγών= 35 gr WPC34 + 75% νερό

Η αντικατάσταση των αυγών με πρωτεΐνες ορού συμβάλλει στη μείωση του κόστους παραγωγής των προϊόντων αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής. Σύμφωνα με τον Stoliar, οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος σταθεροποιούν τη δομή των τελικών προϊόντων και αποτρέπουν το θρυμματισμό τους κατά τον τεμαχισμό και τη συσκευασία. Επιπλέον, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης χοληστερόλης στον κρόκο του αυγού, έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για κατανάλωση προϊόντων χωρίς την προσθήκη αυγών, γεγονός που δίνει έδαφος στη χρήση των συμπυκνωμάτων των πρωτεϊνών στην παραγωγή τέτοιων προϊόντων (Krolczyk, Dawidziuk, Turak, & Solowicz, 2016).

Κύρια θέση κατέχουν τα συμπυκνώματα στην παραγωγή διαφόρων γαλακτοκομικών προϊόντων με πιο συχνή τη χρήση σε γιαούρτι και παγωτό. Στο γιαούρτι μεταξύ άλλων επιδράσεων βελτιώνουν τη συνεκτικότητά του και αυξάνουν το ιξώδες του, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν τις πιθανότητες ανεπιθύμητης συναίρεσης. Επίσης, κατά την παραγωγή γιαουρτιού με μειωμένη λακτόζη, χρησιμοποιούνται συμπυκνώματα υψηλής περιεκτικότητας πρωτεϊνών ορού τα οποία έχουν χαμηλή συγκέντρωση λακτόζης και λίπους. Εκτός από τη βελτίωση της δομής, το προϊόν αποκτά κρεμώδη και απαλή υφή και αυξάνεται η θρεπτική του αξία λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών του (Huginin & Lucey, 2009).

Πίνακας 3 Λειτουργικές ιδιότητες των πρωτεϊνών ορού γάλακτος κατά την παραγωγή παγωτού

Λειτουργική Ιδιότητα	Μηχανισμός	Οφέλη
Ιξώδες	Δέσμευση Νερού	Σταθεροποίηση φυσαλίδων Κρεμώδης Υφή
Ζελατινοποίηση	Σχηματισμός Πηκτής Βελτίωση Ιξώδους	Αντίσταση στις υψηλές θερμοκρασίες Βελτίωση Υφής
Γαλακτωματοποίηση	Σχηματισμός σταθερών γαλακτωμάτων	Μερική αντικατάσταση καζεΐνης
Γεύση και Άρωμα	Απαλή, γλυκιά γαλακτώδης γεύση	Αντικατάσταση πρόσθετων για την βελτίωση γεύσης και αρώματος

1.3. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ

Η σύσταση του τυρογάλακτος, σε συνδυασμό με τη θέσπιση σε πολλές χώρες αυστηρότερων κανονισμών για τη διαχείριση των αποβλήτων των τροφίμων, συνέβαλαν καθοριστικά στο να αντιμετωπίζεται το τυρόγαλα ως μια πρώτη ύλη με ιδιαίτερη οικονομική και θρεπτική αξία.

Ωστόσο, υπάρχουν δυσκολίες οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν κατά την επεξεργασία του τυρογάλακτος οι οποίες είναι οι εξής:

- Το μεγάλο μικροβιακό φορτίο του καθιστά το τυρόγαλα μια ευπαθή πρώτη ύλη και απαιτεί άμεση παστερίωση για την αποφυγή της αλλοίωσης.
- Η σύσταση του τυρογάλακτος διαφοροποιείται σημαντικά ανάλογα με το γάλα από το οποίο προέρχεται και από την τεχνολογία τυροκόμισης που έχει χρησιμοποιηθεί
- Η σχετικά χαμηλή συγκέντρωση στέρεων συστατικών καθιστά το τυρόγαλα μια πρώτη ύλη με υψηλό κόστος επεξεργασίας.

Παρόλο που το τυρόγαλα στη φυσική του μορφή αποτελεί μια εξαιρετική πηγή θρεπτικών συστατικών, η χρήση του σε αυτήν την κατάσταση περιορίζεται όπως αναφέρεται και παραπάνω, επειδή είναι ένα ευαίσθητο προϊόν με μικρό χρόνο

διατήρησης και, αν δεν επεξεργαστεί άμεσα, κινδυνεύει από αλλοιώσεις. Ωστόσο, η εξέλιξη των μεθόδων επεξεργασίας και η εφαρμογή νέων διεργασιών αυξάνουν τον χρόνο ζωής του τυρογάλακτος, ανοίγοντας δρόμους για παραγωγή νέων προϊόντων, αυξάνοντας έτσι και την αξία του. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν την αφυδάτωσή του προϊόντος με θέρμανση ή με ξήρανση (spray drying, λυοφυλίωση) ή με χρήση της τεχνολογίας των μεμβρανών (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση) για τον διαχωρισμό των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος. Η επεξεργασία του τυρογάλακτος με μεμβράνες παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων. Τα κύρια πλεονεκτήματα είναι ότι οι διεργασίες αυτές είναι αμιγώς μηχανικές και πραγματοποιούνται σε ήπιες θερμοκρασίες συμβάλλοντας έτσι στη διατήρηση της φυσικής δομής των πρωτεϊνών αλλά και των τεχνολογικών και θρεπτικών τους ιδιοτήτων (Batista, Campos, & Silvestre, 2018). Από όλους τους τρόπους αξιοποίησης του τυρογάλακτος η ανάκτηση και η παραγωγή συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών ορού γάλακτος έχουν ιδιαίτερη τεχνολογική και οικονομική σημασία και χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία και την παραγωγή πολλών προϊόντων τροφίμων για τη βελτιστοποίηση ορισμένων χαρακτηριστικών τους. Τα συμπυκνώματα πρωτεϊνών ορού γάλακτος χρησιμοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής και προστίθενται σε μια πληθώρα προϊόντων τροφίμων όπως οι σούπες, οι σάλτσες, τα παγωτά, τα ζυμαρικά, οι βρεφικές τροφές, τα γαλακτοκομικά προϊόντα κ.α..

Στην πράξη το τυρόγαλα χρησιμοποιείται:

- Στη διατροφή των ζώων, κυρίως των χοίρων(νωπό τυρόγαλα)
- Στην παραγωγή σκόνης τυρογάλακτος
 - a) Πλήρης Σκόνη. Υγρασία 5% (ανώτατο όριο), λακτόζη 66% (ελάχιστο όριο), 10% πρωτεΐνες (ελάχιστο όριο), λίπος 1,25% (ελάχιστο όριο)
 - b) Σκόνη χωρίς λίπος
 - c) Σκόνη χωρίς λακτόζη
 - d) Σκόνη χωρίς πρωτεΐνες
- Παραγωγή πρωτεϊνών τυρογάλακτος
- Παραγωγή Λακτόζης
 - a) Στη φαρμακοβιομηχανία
 - b) Στη βιομηχανία τροφίμων (γαλακτωματοποιητική δράση, ασθενή γλυκαντική ισχύ, ικανότητα δέσμευσης αρωματικών ουσιών και αύξηση χρόνου ζωής προϊόντων)

- c) Στην αρτοποιία και ζαχαροπλαστική
 - Στην παραγωγή προϊόντων ζύμωσης
 - Στην παραγωγή του ενζύμου της β-γαλακτοζιδάσης
 - Στην παραγωγή τυριών τυρογάλακτος

2. ΤΥΡΙΑ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ

Στην Ελλάδα παράγονται διάφορα είδη τυριών τυρογάλακτος με πιο αντιπροσωπευτικό την Μυζήθρα. Τυριά τυρογάλακτος παράγονται και σε άλλες χώρες του εξωτερικού όπως στις Σκανδιναβικές, όπου παράγονται τα τυριά Mysost, Primost και Gjesost, στην Ιταλία το Ricotta από τυρόγαλα, το Sufa στη Ρουμανία, η Αναρή στην Κύπρο κ.α..

Οι αλληλεπιδράσεις των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος με άλλα συστατικά σε «γλυκό» και όξινο τυρόγαλα και σε συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας και pH, οδηγεί στην ανάπτυξη προϊόντων με ιδιαίτερη οικονομική σημασία, όπως τα τυριά τυρογάλακτος (Jelen, 1992). Τα τυριά τυρογάλακτος παρασκευάζονται με θέρμανση σε θερμοκρασία υψηλότερη των 85°C ή/και με την προσθήκη οργανικού οξέος (Ανυφαντάκης, 1998). Λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας προκαλείται μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού και των καζεϊνών του προσγάλακτος, οι οποίες διαχωρίζονται και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια δεσμεύοντας το λίπος και μικρό μέρος της λακτόζης (Μάντης, Παπαγεωργίου, Φλετούρης, & Αγγελίδης, 2015). Για το σχηματισμό σταθερότερου και συνεκτικότερου τυροπήγματος, αλλά και για την βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (γεύση, άρωμα, υφή), συχνά προστίθεται γάλα ή/και κρέμα γάλακτος. Μια μέση απόδοση των τυριών τυρογάλακτος είναι 6% και με την προσθήκη γάλακτος, κρέμας γάλακτος και αλάτων ασβεστίου, όπως αναφέρεται και παραπάνω, μπορεί να βελτιωθεί. Η αυξημένη απόδοση που παρατηρείται κατά την προσθήκη πλήρους γάλακτος οφείλεται καθώς επηρεάζει θετικά την συσσωμάτωση των αλλοδομημένων πρωτεϊνών σε μεγαλύτερα πήγματα, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει την περιεκτικότητα του τυρογάλακτος σε λίπος και πρωτεΐνες (Ανυφαντάκης, 1998).

Κατά την παραγωγή τυριών τυρογάλακτος, το τυρόγαλα διηθείται για την απομάκρυνση κοκκιδίων τυροπήγματος από την προηγούμενη τυροκόμιση, τα οποία κατά την θέρμανση μπορούν να καούν υποβαθμίζοντας το τελικό προϊόν. Το pH του τυρογάλακτος θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 6,3-6,4 και η ογκομετρούμενη οξύτητα να ανέρχεται στους 9-11 Dornic. Έπειτα, προστίθεται η κρεμά γάλακτος και όλο το μίγμα θερμαίνεται μέχρι τους 65°C οπότε προστίθεται το γάλα και το αλάτι. Το γάλα

προστίθεται στου 65°C για την αδρανοποίηση των ενζύμων της πυτιάς που ενδεχομένως να έχουν μεταφερθεί σε μικροποσότητες στο τυρόγαλα από την προηγούμενη τυροκόμιση. Αυτό συμβαίνει για την αποφυγή μιας ενδεχόμενης πήξης των καζεϊνών του γάλακτος, η οποία οδηγεί σε ένα ελαττωματικό τελικό προϊόν.

Η οξίνιση του τελικού μίγματος, όπου αυτή απαιτείται, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία κοντά στην τελική με προσθήκη διαλύματος κάποιου οργανικού οξέος (κιτρικό, γαλακτικό). Η οξίνιση πραγματοποιείται μέχρι το pH του μίγματος να μειωθεί στο 5,9-5,4 το οποίο μεταβάλλεται ανάλογα με την συγκέντρωση της ξηρής ουσία και της τελικής θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια, αυξάνεται η θέρμανση του μίγματος με τέτοιο βαθμό, ώστε να αγγίξει τις τελικές θερμοκρασίες σε χρόνο 5 min. Το μίγμα παραμένει ως ότου εμφανιστούν οι πρώτες νιφάδες των πηγμάτων εξαιτίας της μετουσίωσης των πρωτεϊνών όπου και διακόπτεται η θέρμανση, για να παύσει και η αύξηση της θερμοκρασίας. Ακολουθώντας τα πήγματα συγκεντρώνονται στην επιφάνεια, όπου και συλλέγονται με διάτρητες κουτάλες και τοποθετούνται σε διάτρητα καλούπια ή τυρόπανα. Το πήγμα αφήνεται να στραγγίσει για 12-24 h σε δροσερούς θαλάμους και, αφού το τυρί έχει την κατάλληλη υγρασία, αφαιρούνται τα καλούπια και συσκευάζεται. Στην περίπτωση της ξηρής μυζήθρας ακολουθεί και το στάδιο της ξήρανσης.

Η ξήρανση της μυζήθρας, όπως αυτή πραγματοποιείται παραδοσιακά, προκύπτει από με ξηρό αλάτισμα των τυροκεφαλών και από την παραμονή τους σε αιώρηση σε σωστά αεριζόμενα δωμάτια μέχρι η τελική τους υγρασία να φτάσει περίπου στο 40%.

Τυριά τυρογάλακτος με διαφορετικές ονομασίες και διαφορετικούς τρόπους παρασκευής παράγονται σε διάφορα μέρη του κόσμου. Το κοινό χαρακτηριστικό τους είναι ότι παρασκευάζονται με θέρμανση του τυρογάλακτος άνω των 85°C. Ωστόσο, λόγω της διαφορετικής πρώτης ύλης και της τεχνολογίας που εφαρμόζεται, τα τυριά αυτά διαφέρουν ως προς την σύσταση αλλά και τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Το πιο διαδεδομένο τυρί τυρογάλακτος είναι το Ricotta το οποίο παράγεται στην Ιταλία κυρίως από το τυρόγαλα που λαμβάνεται από την παραγωγή των τυριών Mozzarella και Provolone. Πρόκειται για ένα φρέσκο τυρί με μικρό χρόνο συντήρησης το οποίο καταναλώνεται άμεσα μετά την παραγωγή του. Αντίθετα, τα σκανδιναβικά τυριά τυρογάλακτος Mesost, Messmor και Mysost παράγονται μετά από βρασμό του τυρογάλακτος μέχρι να εξατμιστεί μεγάλο ποσοστό του νερού του

τυρογάλακτος, συμπυκνώνεται, ομογενοποιείται ενώ ταυτόχρονα προστίθεται κρεμά γάλακτος, συμπυκνώματα πρωτεϊνών ορού γάλακτος ή και γάλα. Επίσης το νορβηγικό τυρί Gjestost παράγεται μετά από έντονη θέρμανση συμπυκνωμένου τυρογάλακτος για την καραμελοποίηση της λακτόζης, ενώ προστίθενται πρωτεΐνες ορού γάλακτος και λίπος.

Πίνακας 4 Τυριά τυρογάλακτος που παράγονται σε διάφορες χώρες (Bintsis & Parademas, 2023)

Είδος Τυριού	Χωρά Προέλευσης	Τυρόγαλα*
Anari (Νωπό)	Κύπρος	Π, Κ
Anari (Ξηρό)	Κύπρος	Π,Κ
Ανθότυρο	Ελλάδα	Π,Κ
Arishi	Λίβανος	A
Bracka skuta	Κροατία	Π
Lor	Τουρκία	A,Π,Κ
Μανούρι	Ελλάδα	Π,Κ
Gjestost	Νορβηγία	Κ
Mysost	Νορβηγία	A,Κ
Mesost	Σουηδία	A,Κ
Messmor	Σουηδία	A,Κ
Μυζήθρα (Νωπή)	Ελλάδα	Π,Κ
Μυζήθρα(Ξηρή)	Ελλάδα	Π,Κ
Primost	Νορβηγία	Κ
Ricotta	Ιταλία	Π,Β,Α
Ricotta	Η.Π.Α.	A
Skuta	Σερβία	Π
Requeson	Ισπανία	A,Π,Κ
Requeijao	Πορτογαλία	Π,Κ
Urda	Σερβία	A

*Το είδος του τυρογάλακτος από το οποίο παράγονται τα τυριά του πίνακα

Π: Πρόβειο, Κ: Κατσικίσιο, Α: Αγελαδινό, Β: Βουβαλίσιο

Ορισμός τυριών τυρογάλακτος σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα

Σύμφωνα με τον Codex Alimentarius ως τυριά τυρογάλακτος «ορίζονται τα στερεά, ημιστερεά ή μαλακά προϊόντα τα οποία παράγονται με ένα από τους δύο παρακάτω τρόπους»

- 1) Με την συμπύκνωση του τυρογάλακτος και την τοποθέτηση του συμπυκνωμένου προϊόντος σε καλούπια. Κατά την παραγωγή τυριών τυρογάλακτος με αυτόν τον τρόπο, το τυρόγαλα ή το μίγμα τυρογάλακτος με γάλα ή/και κρέμα θερμαίνονται μέχρι εξάτμισης της υδατικής φάσης και το σχηματισμό ενός προϊόντος σταθερού σχήματος. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του τυρογάλακτος σε λακτόζη τα τυριά αυτά αναπτύσσουν χρώμα κίτρινο ή καφέ και γλυκιά ή «καραμελωμένη» γεύση.
- 2) Με την πήξη του τυρογάλακτος ή του μίγματος αυτού με γάλα ή/και κρέμα γάλακτος λόγω της μετουσίωσης των πρωτεϊνών από την θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες με ή χωρίς την προσθήκη οξέος και διατίθενται φρέσκα ή μετά από ωρίμαση. Τα τυριά αυτά έχουν σχετικά χαμηλή συγκέντρωση λακτόζης και λευκό ή υποκίτρινο χρώμα.

Στα τυριά που παράγονται με συμπύκνωση του ορού επιτρέπεται η προσθήκη ορού γάλακτος, κρέμας γάλακτος, γάλακτος, άλλων προϊόντων τα οποία προέρχονται από το γάλα και σακχάρων.

Στα τυριά που παράγονται με θέρμανση και μετουσίωση των πρωτεϊνών ή/και με προσθήκη κάποιου οξέος επιτρέπεται η προσθήκη τυρογάλακτος, γάλακτος, κρέμας γάλακτος, βουτυρογάλακτος, βρωσίμου χλωριούχου νατρίου και αβλαβούς οξυγαλακτικής καλλιέργειας εκκίνησης(Codex Alimentarius, Stan 284, 1971).

2.1. ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΤΥΡΙΑ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ

Σύμφωνα με το άρθρο 83 του Ελληνικού Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (ΚΠΤ)(άρθρο 83,2011):

Ως τυριά τυρογάλακτος με ή χωρίς ωρίμαση χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία λαμβάνονται με ισχυρή θέρμανση του τυρογάλακτος (με ή χωρίς οξίνιση) και στα οποία επιτρέπεται η προσθήκη:

1. γάλακτος ή/και
2. κρέμα γάλακτος ή/και
3. βρώσιμου χλωριούχου νατρίου (μαγειρικό αλάτι).

Και τα οποία διατίθενται στην αγορά νωπά (μερικά από αυτά μπορούν να διατεθούν και με μερική αφυδάτωση και/ή μετά από ωρίμαση και η υγρασία τους δεν ξεπερνά το 70%.

Πίνακας 5 Ποιότητες τυριών τυρογάλακτος σύμφωνα με τη σύσταση τους

	Μέγιστη υγρασία	Λίπος επί ξηρού
Εξαιρετική ποιότητα	60%	70%
Πρώτη ποιότητα	65%	65%
Δεύτερη ποιότητα	70%	50%

Τα τυριά τυρογάλακτος που παράγονται στην Ελλάδα και είναι ευρέως διαδεδομένα είναι η Μυζήθρα, το Ανθότυρο, η Ξινομυζήθρα Κρήτης και το Μανούρι. Από αυτά τα τέσσερα τυριά η Ξινομυζήθρα Κρήτης και το Μανούρι είναι Π.Ο.Π.. Τα τυριά αυτά παρουσιάζουν αρκετές διαφορές στην σύσταση τους, κυρίως στην περιεκτικότητα σε λίπος και υγρασία. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά οι διαφορές στην σύσταση τους.

Πίνακας 6 Σύσταση Ελληνικών τυριών τυρογάλακτος (Ανυφαντάκης,2004)

Συστατικά %	Είδη Τυριών			
	Μυζήθρα Νωπή		Ανθότυρο	Μανούρι
	Χωρίς Πρόσγαλα	Με πρόσγαλα		
Λίπος	10-12	15-19	20-26	35-37
Πρωτεΐνες	12-14	12-13	12-12	10-11
Λακτόζη	3,5	3,5	3	2,5
Υγρασία	70-71	64-66	60-64	48-52

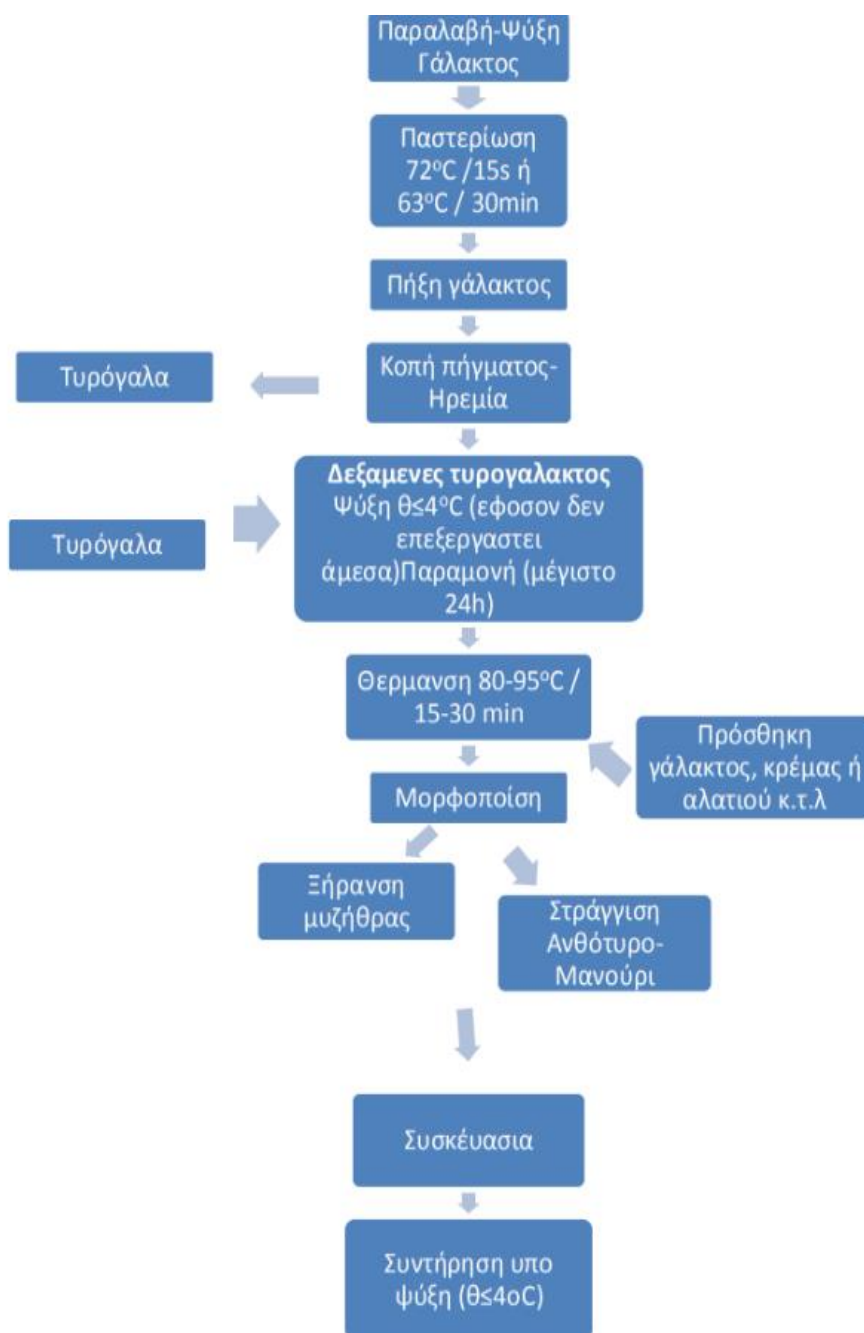
Τα τυριά τυρογάλακτος μπορούν να παρασκευαστούν από όλα τα είδη τυρογάλακτος, ωστόσο συνηθίζεται να παρασκευάζονται από τυρόγαλα που προέρχεται από την παραγωγή μαλακών και σκληρών τυριών από πρόβειο ή αιγοπρόβειο γάλα. Επειδή το πρόβειο τυρόγαλα έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε ξηρή ουσία, λίπος και πρωτεΐνες, προτιμάται σε σχέση με το αγελαδινό για την παρασκευή των τυριών αυτών. Το pH και η υγρασία των τυριών αυτών είναι υψηλά, υπόκεινται εύκολα σε αλλοιώσεις και έχουν μικρό χρόνο συντήρησης, οπότε συνηθίζεται να καταναλώνονται φρέσκα. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η διατροφική αξία, η σύσταση και οδηγίες συντήρησης σύμφωνα με τον Ε.Φ.Ε.Τ..

Πίνακας 7 Σύσταση τυριών τυρογάλακτος και οδηγίες συντήρησης (ΕΦΕΤ,2012)

Σύνθεση	Αιγοπρόβειο ή αγελαδινό (μυζήθρα) τυρόγαλα, αιγοπρόβειο ή αγελαδινό γάλα ή/και προσθήκη κρέμας, αλάτι		
	Μυζήθρα	Ανθότυρο	Μανούρι
Ενέργεια (kcal/100gr)	366	191	374
Πρωτεΐνες (%)	20	11	10,5
Λίπος (%)	30	19,5	36
Υγρασία Μέγιστη	50	70	60
Ελάχιστο Λίπος επί Ξηρού(%)	70	70	70
Συσκευασία	Ανάλογα με τον τύπο του τυριού χρησιμοποιείται αεροστεγής συσκευασία των 200 gr, 1,1.5,2 kg		
Συνθήκες Συντήρησης	Διατηρείται σε ψύξη ($\theta \leq 4^\circ\text{C}$)		
Συνθήκες Διανομής	Υπό Ψύξη ($\theta \leq 4^\circ\text{C}$)		
Συνθήκες Χρήσης	Αποτελούν συνοδευτικό γεύματος και μέρος συνταγής μαγειρικής		
Χρόνος Ζωής Προϊόντος	Μυζήθρα	Ανθότυρο	Μανούρι
	1 έτος	30 ημέρες	90 ημέρες

Η τεχνολογία που εφαρμόζεται για την παραγωγή τυριών τυρογάλακτος είναι σχεδόν κοινή για τα είδη τυριών που παράγονται στην Ελλάδα και βασίζεται στη θέρμανση

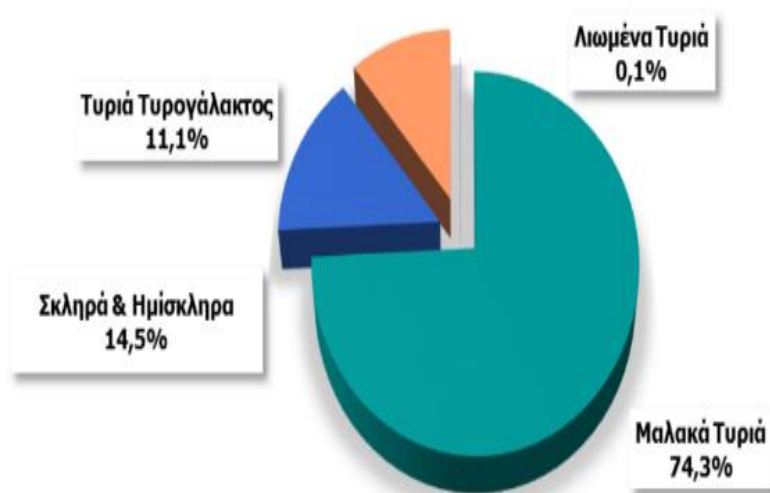
και τη μετουσίωση των πρωτεϊνών, όπως αναφέρεται και παραπάνω. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται σχηματικά η παραγωγική διαδικασία των τυριών τυρογάλακτος σύμφωνα με τις κατευθύνσεις του Ενιαίου Φορέα Ελέγχου Τροφίμων (ΕΦΕΤ,2012).



Εικόνα 3 Τυπικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή τυριών τυρογάλακτος (ΕΦΕΤ,2012)

Η θέση των τυριών τυρογάλακτος στην ελληνική αγορά

Η εγχώρια παραγωγή τυροκομικών προϊόντων για το 2017 παρουσίασε μια αύξηση 1,7% σε σχέση με το 2016, με το μεγαλύτερο μέρος της εγχωρίας ζήτησης να καλύπτεται κυρίως από ελληνικά τυριά σε ποσοστό περίπου 65%. Ωστόσο, αυξητική είναι και η κατανάλωση εισαγόμενων τυριών και η συμμετοχή τους στην κάλυψη των αναγκών της ελληνικής αγοράς κυμαίνεται στο 35-38%. Επιπλέον, και οι εξαγωγές ελληνικών έφτασαν σε υψηλό δεκαετίας το 2017, με τη φέτα να αποτελεί το κύριο προϊόν με το μεγαλύτερο μερίδιο συμμετοχής, περίπου 77% (ICAP, 2018). Η κατηγορία των τυριών τυρογάλακτος απέσπασε για το έτος 2017 το 11,1% της συνολικής παραγωγής τυριών στην Ελλάδα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η κατανομή της παραγωγής τυριών στην Ελλάδα για το έτος 2017 (ICAP,2018).



Εικόνα 4 Κατανομή της παραγωγής τυροκομικών προϊόντων του έτους 2017 (ICAP,2018)

Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής τυριών τυρογάλακτος είναι από τυρόγαλα που προέρχεται κυρίως από την παρασκευή της Φέτας, μιας και κατέχει την κυρίαρχη θέση στην ελληνική τυροκομική βιομηχανία. Στην Ελλάδα ο κλάδος των τυροκομικών προϊόντων περιλαμβάνει μια πληθώρα παραγωγικών επιχειρήσεων, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων είναι μικρού και μεσαίου μεγέθους. Οι μεγάλες εταιρίες που δραστηριοποιούνται στον χώρο των τυροκομικών προϊόντων διαθέτουν οργανωμένα δίκτυα διανομής, τα οποία καλύπτουν γεωγραφικά το σύνολο σχεδόν της επικράτειας.

Ωστόσο, οι τοπικές αγορές καλύπτονται και από τις μικρομεσαίες επιχειρήσεις καθώς και από έναν σημαντικό αριθμό οικιακών τυροκομείων. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8) παρουσιάζονται η παραγωγή, η πώληση αλλά και η αξία των πωλήσεων των τυριών τυρογάλακτος, σύμφωνα με στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής για τα έτη 2013-2021.

Πίνακας 8 Παραγωγή, πώληση και αξία πωλήσεων ελληνικών τυριών τυρογάλακτος (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ)

	Παραχθείσα Ποσότητα (Kg)	Πωληθείσα Ποσότητα (Kg)	Αξία Πωλήσεων (€)
	2013		
<i>Ανθότυρο</i>	1.853.269	1.772.015	6.223.076
<i>Μανούρι</i>	210.280	196.175	1.176.894
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	7.651.901	7.778.667	13.695.255
	2014		
<i>Ανθότυρο</i>	2.836.375	2.817.927	7.980.896
<i>Μανούρι</i>	819.269	773.037	4.255.553
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	9.042.276	8.817.926	15.800.212
	2015		
<i>Ανθότυρο</i>	2.578.711	2.467.055	6.662.577
<i>Μανούρι</i>	654.291	676.687	3.045.093
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	9.770.327	9.791.850	17.650.366
	2016		
<i>Ανθότυρο</i>	2.917.384	3.026.079	7.544.926
<i>Μανούρι</i>	789.974	772.619	4.150.491
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	9.834.942	9.475.569	16.116.300
	2017		
<i>Ανθότυρο</i>	3.682.884	3.595.495	10.015.827
<i>Μανούρι</i>	920.487	975.812	5.273.433
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	10.969.997	10.510.871	18.674.966
	2018		

<i>Ανθότυρο</i>	3.786.621	3.680.245	9.705.368
<i>Μανούρι</i>	998.469	985.765	5.242.702
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	10.217.914	9.959.869	17.374.308
	2019		
<i>Ανθότυρο</i>	3.358.517	3.239.690	8.939.237
<i>Μανούρι</i>	1.200.329	1.020.051	5.441.230
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	10.101.783	9.790.483	17.880.348
	2020		
<i>Ανθότυρο</i>	3.553.073	3.380.879	9.102.320
<i>Μανούρι</i>	902.394	919.753	4.897.759
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	9.771.019	9.517.922	16.931.999
	2021		
<i>Ανθότυρο</i>	3.183.845	3.041.132	8.630.100
<i>Μανούρι</i>	1.163.808	1.148.479	6.122.228
<i>Μυζήθρα Νωπή</i>	10.167.119	9.847.621	18.060.660

2.2. ΜΑΝΟΥΡΙ

Το Μανούρι είναι ένα Π.Ο.Π τυρί τυρογάλακτος το οποίο παράγεται στην Ελλάδα από τυρόγαλα πρόβειου ή γίδινου γάλακτος ή μίγματος αυτών και στο οποίο επιτρέπεται η προσθήκη πρόβειου ή γίδινου γάλακτος η/και κρέμας αυτών. Λόγω της νομοθεσίας που διέπει τα Π.Ο.Π προϊόντα το Μανούρι παρασκευάζεται συγκεκριμένα στις περιοχές της Θεσσαλίας, της Δυτικής και Κεντρικής Μακεδονίας και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται προέρχονται αποκλειστικά από τις οριοθετημένες περιοχές.

2.2.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Το γάλα από το οποίο προέρχεται το τυρόγαλα και η κρέμα θα πρέπει να είναι από φυλές αιγοπροβάτων που εκτρέφονται παραδοσιακά στις οριοθετημένες περιοχές παρασκευής του τυριού και η διατροφή των ζώων πρέπει να βασίζεται στη χλωρίδα της περιοχής. Επιπλέον, το γάλα θα πρέπει να προέρχεται από αμέλξεις που γίνονται 10 ημέρες τουλάχιστον μετά τον τοκετό, να είναι καλής ποιότητας και πλήρες και η πήξη

του, από την οποία θα ληφθεί το τυρόγαλα που θα χρησιμοποιηθεί, να έχει πραγματοποιηθεί εντός 48 ωρών από την άμελξή του. Η λιποπεριεκτικότητα του τυρογάλακτος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του Μανουριού πρέπει να είναι τουλάχιστον 2,5%. Για την παραγωγή Μανουριού απαγορεύεται η χρήση αγελαδινού γάλακτος, η προσθήκη σκόνης ή συμπυκνώματος γάλακτος, πρωτεϊνών, καζεϊνικών αλάτων καθώς και η προσθήκη χρωστικών, συντηρητικών και αντιβιοτικών ουσιών.

2.2.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Για να παρασκευαστεί το Μανούρι χρησιμοποιείται, όπως αναφέρεται, γάλα, τυρόγαλα και κρέμα γάλακτος. Το τυρόγαλα, αρχικά, υποβάλλεται σε διήθηση ή φυγοκέντριση για τον καθαρισμό και την απομάκρυνση κόκκων και πηγμάτων από την αρχική τυροκόμιση του γάλακτος και στη συνέχεια εμπλουτίζεται με κρεμά πρόβειου ή γίδινου γάλακτος, για να εξασφαλιστεί ότι η περιεκτικότητα του λίπους θα είναι 2,5%. Στην συνέχεια θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση μέχρι η θερμοκρασία να είναι 88-90°C για περίπου 40-45 min. Όταν η θερμοκρασία αγγίζει τους 70-75 °C, προστίθεται χλωριούχο νάτριο σε περιεκτικότητα 1% και πρόβειο ή γίδινο ή/και κρέμα αυτών σε αναλογία μέχρι 25%. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 80°C, εμφανίζονται στην επιφάνεια τα πρώτα συσσωματώματα(νιφάδες) λόγω της μετουσίωσης των πρωτεϊνών του ορού, οπότε ο ρυθμός ανάδευσης πρέπει να επιβραδυνθεί σταδιακά μέχρι να παύσει εντελώς. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι τους 88-90°C , θερμοκρασία στην οποία πρέπει να παραμείνει το πήγμα για 15-30 min. Στη συνέχεια, το πήγμα μεταφέρεται σε υφασμάτινους σάκους κυλινδρικού σχήματος για την στράγγιση, η οποία διαρκεί 4-5 h. Αφού ολοκληρωθεί η στράγγιση, το τυρί τοποθετείται σε ψυκτικούς θαλάμους, θερμοκρασίας 4-5°C μέχρι τη διανομή του. Τα οργανοληπτικά και φυσικοχημικά που θα πρέπει να έχει το τυρί είναι τα εξής:

- Μέγιστη υγρασία: 60%
- Ελάχιστο λίπος επί ξηρού: 70%
- Συνεκτικότητα: Μαλακό τυρί με συμπαγή δομή
- Σχήμα: Συνήθως κυλινδρικό
- Υφή: Συμπαγής μαλακή
- Χρώμα: Λευκό
- Οπές: Δεν έχει
- Γεύση: Ευχάριστη, γλυκιά με χαρακτηριστικό άρωμα

2.3. ΜΥΖΗΘΡΑ

Η μυζήθρα είναι ένα από τα ευρέως διαδεδομένα τυριά τυρογάλακτος στην Ελλάδα και παρασκευάζεται από αγελαδινό, πρόβειο ή κατσικίσιο τυρόγαλα ή και μίγματα αυτών. Παράγεται σε όλο τον Ελλαδικό χώρο με ή χωρίς προσθήκη νωπού γάλακτος ή κρέμας γάλακτος. Στην αγορά διατίθεται με τις ακόλουθες παραλλαγές:

- Σε νωπή κατάσταση όπου διατίθεται φρέσκο και περιέχει μέγιστη υγρασία μέχρι 70% και ελάχιστο λίπος επί ξηρού 50%
- Σε ξηρή κατάσταση όπου πρέπει να περιέχει μέγιστη υγρασία ως 40% και ελάχιστη λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού 50%

Είναι ένα συμπαγές τυρί χωρίς οπές χρώματος λευκού έως υπόλευκου και το σχήμα της, όταν διατίθεται νωπή, είναι σφαιρικό ή κόλουρου κώνου, ενώ, όταν διατίθεται ξηρή, έχει σχήμα σφαιρικό ή ελαφρώς πεπλατυσμένο.

2.3.1. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Η μυζήθρα είναι το πιο διαδεδομένο τυρί τυρογάλακτος στην Ελλάδα το οποίο παρασκευάζεται μετά από θέρμανση τυρογάλακτος στους 88-92°C. Το τυρόγαλα που προορίζεται για την παρασκευή μυζήθρας αρχικά φιλτράρεται με σκοπό να απομακρυνθούν τα εναπομείναντα πήγματα από την τυροκόμιση. Μετά το φιλτράρισμα, τοποθετείται σε κυκλικούς τυρολέβητες όπου θερμαίνονται με ατμό, ο οποίος κατευθύνεται στα διπλά τοιχώματα του λέβητα είτε εγχέεται άμεσα στη μάζα του τυρογάλακτος. Η θέρμανση του τυρογάλακτος γίνεται υπό συνεχή ανάδευση. Όταν η θερμοκρασία αγγίζει τους 80-82°C εμφανίζονται στην επιφάνεια του λέβητα συσσωματώματα τυροπήγατος λόγω της μετουσίωσης των πρωτεϊνών. Η θέρμανση σε αυτό το στάδιο συνεχίζεται μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει στους 88-92°C, ενώ η ανάδευση επιβραδύνεται σημαντικά μέχρι να σταματήσει, με τον σχηματισμό ενός στρώματος τυροπήγατος στην επιφάνεια του τυρογάλακτος. Η θερμοκρασία παραμένει στους 92 °C για 15-30 min. και στη συνέχεια συλλέγεται το τυρόπηγμα και τοποθετείται σε ειδικά καλούπια για στράγγιση. Για τη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τυριού προστίθεται πλήρες γάλα σε αναλογία 3-5% κατά τη διάρκεια της θέρμανσης όταν η θερμοκρασία είναι 65-70°C. Σε θερμοκρασία 73-75°C προστίθεται το αλάτι σε συγκέντρωση 1-1,5%. Το πήγμα που συγκεντρώνεται στην

επιφάνεια του τυρογάλακτος αποτελεί τη βάση του τυριού, το οποίο συλλέγεται με διάτρητες κουτάλες και μεταφέρεται σε διάτρητα καλούπια κωνικού σχήματος, διαμέτρου 12-13cm στη βάση και 16-18 cm στην κορυφή ή τυρόπανα για την στράγγιση. Έτσι το σχήμα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από το μέσο που χρησιμοποιείται κατά την στράγγιση. Η στράγγιση ολοκληρώνεται έπειτα από 3-5 ώρες και τα τυριά συσκευάζονται και μεταφέρονται σε ψυχρούς θαλάμους για να διατεθούν στην αγορά φρέσκα.

Για την παραγωγή ξηρής μυζήθρας αφού ολοκληρωθεί η στράγγιση, τα τυριά αλατίζονται επιφανειακά και μεταφέρονται σε σωστά αεριζόμενους θαλάμους όπου και παραμένουν μέχρι η υγρασία τους να φτάσει το 40%. Όταν ολοκληρωθεί η ξήρανση συσκευάζονται συνήθως υπό κενό και μπορεί να διατηρηθεί για μήνες σε θαλάμους ψύξης στους 3-4°C.

2.4. ΑΝΘΟΤΥΡΟ

Το Ανθότυρο είναι ένα είδος Μυζήθρας το οποίο παρασκευάζεται σε ολόκληρη την Ελλάδα από τυρόγαλα αγελαδινού, πρόβειου ή κατσικίσιου γάλακτος ή/και από μίγμα αυτών στο οποίο μπορεί να προστεθεί πρόβειο ή κατσικίσιο γάλα, μίγμα αυτών η/ και πρόβεια ή κατσικίσια κρέμα γάλακτος. Το Ανθότυρο παρασκευαζόταν κυρίως στην Κρήτη, αποκλειστικά από πρόβειο ή και κατσικίσιο τυρόγαλα, με μικρή προσθήκη πλήρους γάλακτος. Η κατανάλωση του ανθότυρου έχει ξεπεράσει τα όρια του νησιού και παράγεται και διατίθεται πια σε όλη την Ελλάδα. Λόγω της προσθήκης μεγαλύτερης ποσότητας νωπού γάλακτος ή και κρεμά γάλακτος έχει περισσότερο λίπος από τη Μυζήθρα, αν και η τεχνολογία παρασκευής τους δεν παρουσιάζει διαφορές. Το Ανθότυρο με τη βέλτιστη ποιότητα παρασκευάζεται από τυρόγαλα με υψηλή λιποπεριεκτικότητα και μετά από προσθήκη γάλακτος ή κρέμας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Πρόκειται για ένα λευκό έως υπόλευκο μαλακό τυρί, σχήματος κυλινδρικού με ύψος 10-15 cm και διάμετρο 10-12cm, ενώ δεν παρουσιάζει οπές. Διατίθεται στην αγορά σε συσκευασία των 200-500 gr. κυρίως νωπό και σε ορισμένες περιοχές καταναλώνεται έπειτα από ξήρανση. Το νωπό Ανθότυρο είναι ένα ευρέως διαδεδομένο τυρί τυρογάλακτος στην Ελλάδα, με την παρακάτω μέση σύσταση :

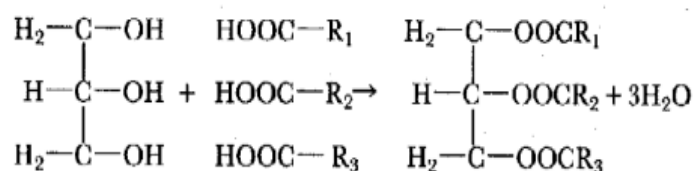
Πίνακας 9 Μέση σύσταση Ανθότυρου

Υγρασία	Λίπος	Πρωτεΐνες	Αλάτι	pH (%)	Λίπος επί Ξηρού
65%-66,5%	16,5-16,6%	9,6%-9,7%	0,5%-0,6%	6,3%-6,4%	47,4%-49,3%

3. ΛΙΠΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Το λίπος βρίσκεται στο γάλα με τη μορφή γαλακτωματοποιημένων σφαιρικών σωματιδίων τα οποία περιβάλλονται από μεμβράνη και ονομάζονται λιποσφαίρια. Πρακτικά το γάλα μπορεί να θεωρηθεί ένα γαλάκτωμα λίπους σε νερό και τα λιποσφαίρια είναι διεσπαρμένα στον ορό του γάλακτος. Τα λιπίδια είναι εστέρες των λιπαρών οξέων με ένα μόριο γλυκερόλης, που είναι διαλυτοί σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες και σχεδόν αδιάλυτοι στο νερό (Καμιναρίδης & Μοάτσου, 2009). Πρόκειται για ετερογενείς ουσίες που έχουν στο μόριο τους μια αλειφατική αλυσίδα με μεθυλενικές ομάδες. Τα λιπίδια του γάλακτος διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Ουδέτερα λιπίδια που αποτελούν το 98% περίπου(τρι-, δι- και μονογλυκερίδια)
- Πολικά λιπίδια τα οποία αποτελούν το 1% (φωσφολιπίδια και γλυκολιπίδια)
- Μη σαπωνοποιήσιμα συστατικά, που αποτελούν λιγότερο από το 1%



Εικόνα 5 Χημικός τύπος τριγλυκεριδίου

Το λίπος του γάλακτος αποτελεί ένα πολύ σημαντικό συστατικό, γιατί θεωρείται μια σημαντική πηγή ενέργειας και βασικών δομικών συστατικών για τις κυτταρικές μεμβράνες των νεογέννητων όλων των θηλαστικών. Επίσης, είναι πηγή απαραίτητων λιπαρών οξέων αλλά και λιποδιαλυτών βιταμινών(A, D, E, K). Εκτός από την θρεπτική αξία, το λίπος του γάλακτος έχει τεχνολογική και οικονομική σημασία, γιατί διαμορφώνει τα ρεολογικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των γαλακτοκομικών προϊόντων αλλά και καθορίζει την τιμή του γάλακτος καθώς είναι ένα από τα βασικά συστατικά του. Για παράδειγμα, τα λιπαρά οξέα μέχρι το λαυρικό (12 άτομα C) είναι πτητικά, ενώ το βουτυρικό και το καπρονικό είναι ρευστά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επηρεάζοντας το σημείο τήξης του βουτύρου. Επιπλέον το καπρυλικό

και καπρυνικό οξύ βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο γάλα των αιγών σε σύγκριση με το αγελαδινό προσδίδοντας στα προϊόντα αυτά ιδιαίτερη γεύση και άρωμα. Όπως αναφέρεται το 98% των λιπιδίων του γάλακτος αποτελούν τα τριγλυκερίδια, τα οποία είναι εστέρες της γλυκερόλης με τρία λιπαρά οξέα. Το υπόλοιπο των λιπιδίων αποτελείται από φωσφολιπίδια, μικρή ποσότητα μόνο- και δι-γλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων (Μάντης, Παπαγεωργίου, Φλετούρης, & Αγγελίδης, 2015).

Το λίπος στο γάλα και στα προϊόντα του θεωρείται το πολυπλοκότερο από όλα τα φυσικά λίπη λόγω της σύνθεσης του σε λιπαρά οξέα. Σύμφωνα με πληθώρα μελετών, περιέχει περισσότερα από 400 διαφορετικά λιπαρά οξέα. Οι Schroder and Vetter σε δείγματα βουτύρου γάλακτος με τη μέθοδο GC-MS (αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας) τακτοποίησαν 430 διαφορετικά λιπαρά οξέα. Σε αυτά περιλαμβάνονται λιπαρά οξέα τα οποία ποικίλλουν όσον αφορά το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (4 έως 26 άτομα C), στον βαθμό ακορεστότητας, στην παρουσία γεωμετρικών ισομερών αλλά και στις διατάξεις cis και trans. Ωστόσο είναι πολύ δύσκολο, ως ακατόρθωτο, να απομονωθούν και να ταυτοποιηθούν όλα τα λιπαρά οξέα του λίπους του γάλακτος και αυτό, γιατί η πλειοψηφία αυτών είναι σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,01% των ολικών, με μόνο 14 από αυτά να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις άνω του 1% των ολικών (Schroder & Vetter, 2013). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και η θρεπτική αξία των γαλακτοκομικών προϊόντων καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την σύνθεση των λιπαρών οξέων. Οι γενικές οδηγίες για μια ισορροπημένη διατροφή, η οποία θα ενισχύσει την καρδιαγγειακή υγεία, είναι η αποφυγή κορεσμένων και trans υδρογονωμένων λιπαρών οξέων και η κατανάλωση ω-3 πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA). Όπως αναφέρεται, το λίπος του γάλακτος αποτελείται κυρίως από τριγλυκερίδια. Τα μη εστεροποιημένα λιπαρά οξέα ή ελευθέρω λιπαρά οξέα (FFA), παράγονται κυρίως έπειτα από ενζυμική δράση και συγκεκριμένα μετά από την υδρόλυση των γλυκεριδίων από το ένζυμο λιπάση. Η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο γάλα είναι πολύ χαμηλή, ωστόσο σε κάποια γαλακτοκομικά προϊόντα όπως τα τυριά, είναι απαραίτητα, γιατί προσδίδουν επιθυμητά αρώματα και γεύσεις. Ειδικότερα, τα ελευθέρω λιπαρά οξέα μικρής ανθρακικής αλυσίδας όπως το βουτανικό οξύ (βουτυρικό) είναι υπεύθυνα για την παραγωγή αρωμάτων τα οποία είναι επιθυμητά σε ζυμούμενα προϊόντα όπως τα τυριά, όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Ωστόσο τα υψηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων μικρής αλυσίδας στα γαλακτοκομικά προϊόντα είναι υπεύθυνα για το τάγγισμα αυτών και τη δημιουργία ταγγής γεύσης, η οποία δεν είναι αποδεκτή από τον καταναλωτή. Επιπλέον τα ελευθέρω λιπαρά οξέα συμβάλλουν στις λειτουργικές ιδιότητες των γαλακτοκομικών προϊόντων αλλά και στην υφή αυτών, γιατί επιδρούν στην επιφανειακή τάση και στην ικανότητα αφρισμού του γάλακτος. Όπως αναφέρεται και παραπάνω λόγω της πολυπλοκότητας στη σύνθεση των λιπαρών οξέων στο λίπος των γαλακτοκομικών προϊόντων, μια συνολική ανάλυση αυτών είναι σχεδόν ακατόρθωτη. Είναι, ωστόσο, σημαντικό να καθοριστεί ο στόχος της ανάλυσης, οποίος μπορεί να είναι η ταυτοποίηση των κυρίων λιπαρών οξέων καθώς και ο βαθμός ακορεστότητας τους, ή η ανάλυση και ο διαχωρισμός των κλασμάτων των λιπιδίων (τριγλυκερίδια, φωσφολιπίδια, χοληστερόλη, ελευθέρω λιπαρά οξέα). Επίσης, σημαντική θα ήταν και η ταυτοποίηση και η ποσοτική ανάλυση λιπαρών οξέων με ιδιαίτερες ιδιότητες (συζευγμένο λινελαϊκό (CLA), trans- λιπαρά οξέα, λιπαρά οξέα διακλαδισμένης αλυσίδας (BCFA) (Amores & Virto, 2019).

3.1.ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ

Τα τριγλυκερίδια, δηλαδή λιπαρά οξέα εστεροποιημένα σε μόριο γλυκερόλης αποτελούν περίπου το 98% του συνολικού λίπους του γάλακτος. Τα λιπαρά οξέα που βρίσκονται εστεροποιημένα στο λίπος του γάλακτος ποικίλουν αρκετά ως αναφορά το μήκος της ανθρακικής τους αλυσίδας (4-20 άτομα άνθρακα). Ωστόσο αυτά που υπερισχύουν και βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι το παλμιτικό (C_{16:0}), το ελαικό (C_{18:1}), το στεατικό (C_{18:0}), το μυριστικό (C_{14:0}) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις το καπρινικό (C_{10:0}) οξύ. Τα λιπαρά οξέα που αποτελούν τη λιπαρή φάση του γάλακτος και των προϊόντων του, είναι κυρίως κορεσμένα λιπαρά οξέα σε περιεκτικότητα που φτάνει και το 70% των ολικών λιπαρών οξέων (Mansson, 2008)

Fatty acids (g 100g ⁻¹)	Goat	Sheep	Cow
C4:0; butyric	2.03 ¹	2.57 ²	2.87 ³
C6:0; caproic	2.78 ¹	1.87 ²	2.01 ³
C8:0; caprylic	2.92 ¹	1.87 ²	1.39 ³
C10:0; capric	9.59 ¹	6.63 ²	3.03 ³
C12:0; lauric	4.52 ¹	3.99 ²	3.64 ³
C14:0; myristic	9.83 ¹	10.17 ²	10.92 ³
C16:0; palmitic	24.64 ¹	25.1 ²	28.7 ³
C18:0; stearic	8.87 ¹	8.85 ²	11.23 ³
18:1cis-9; oleic	18.65 ¹	20.18 ²	22.36 ³
18:2 cis-9, cis-12; linoleic	2.25 ¹	2.32 ²	2.57 ³
18:2 cis-9, trans-11; CLA	0.45 ¹	0.76 ²	0.57 ³
18:3 cis-9, cis-12, cis-15 ; α-linolenic	0.77 ¹	0.92 ²	0.5 ³
total n-6	1.78 ⁴	2.97 ⁵	2.83 ⁶
total n-3	0.44 ⁴	1.31 ⁵	0.56 ⁶
SFA	68.79 ⁴	64.23 ⁵	68.72 ⁶
MUFA	24.48 ⁴	29.75 ⁵	27.40 ⁶
PUFA	3.70 ⁴	4.82 ⁵	4.05 ⁶
n-6/n-3	5.00 ⁴	2.31 ⁵	6.01 ⁶
AI	2.88 ⁴	2.21 ⁵	2.55 ⁶
TI	3.17 ⁴	2.49 ⁵	3.22 ⁶
Total fat (g 100g ⁻¹)	4.27 ¹	6.09 ²	3.76 ³

Εικόνα 6 Σύνθεση της λιπαρής φάσης κατσικίσιου, πρόβειου και αγελαδινού γάλακτος (Keszycska et al, 2013)

3.1.1. ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (SFA)

Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των λιπαρών ουσιών, που περιλαμβάνονται στην ανθρώπινη διατροφή και κύρια πηγή τους είναι τα προϊόντα ζωικής προέλευσης. Η αυξημένη κατανάλωση τροφίμων με υψηλές συγκεντρώσεις κορεσμένων λιπαρών οξέων σύμφωνα με μελέτες ενδεχομένως να οδηγήσει σε παθήσεις όπως η αθηροσκλήρωση, άλλες καρδιαγγειακές νόσοι και η παχυσαρκία. Ωστόσο έρευνες μετά το 2000 αντικρούουν τη θέση ότι η κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων αυξάνουν την σύνθεση της LDL χοληστερόλης και τον της εμφάνιση της στεφανιαίας νόσου. Η θεωρία που επικρατεί στις μελέτες προς το παρόν είναι ότι η αυξημένη LDL στο αίμα οφείλεται κυρίως στο λαουρικό (C12:0), στο μυριστικό (C14:0) και στο παλμιτικό (C16:0) οξύ, ενώ τα υπόλοιπα κορεσμένα λιπαρά οξέα που εντοπίζονται στο γάλα εξουδετερώνουν την επίδραση τους, αυξάνοντας τα επίπεδα της HDL χοληστερόλης. Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα των μελετών και τον αρνητικό ρόλο των C12:0, C14:0 και C16:0 προτάθηκαν και ορίστηκαν από τους Uibricht and Southgate οι δείκτες αθηρωμάτωσης

(A.I.) και θρομβογένεσης (T.I.) (Ulbricht & Southgate, 1991). Με βάση τους δείκτες αυτούς μπορούν να διεξαχθούν συμπεράσματα για την ποιότητα του λίπους με γνώμονα την ανθρώπινη διατροφή. Οι τιμές που λαμβάνουν οι δείκτες AI και TI είναι παρόμοιες για το πρόβειο, το κατσικίσιο και το αγελαδινό γάλα με κάποιες διαφοροποιήσεις και εξαρτώνται κυρίως από τη φυλή, το στάδιο της γαλακτικής περιόδου και την διατροφή των ζώων (Keszycska, Runowska, Lipinska, & Wojtowski, 2013)

3.1.2. ΜΟΝΟΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (MUFA)

Η συγκέντρωση των cis- μονοακόρεστων λιπαρών οξέων στο λίπος του αγελαδινού, πρόβειου και κατσικίσιου γάλακτος είναι παρόμοια με κάποιες διαφοροποιήσεις και λαμβάνει ένα εύρος τιμών από 20% ως 35 % των ολικών. Σε μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκεται το ελαιικό οξύ (C18:1n9c) και σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις αλλά ιδιαίτερης σημασίας είναι cis μονοακόρεστα λιπαρά οξέα μυριστελαϊκό (C14:1) και παλμιτοελαϊκό (C16:1) οξύ. Η κατανάλωση τροφίμων, πλουσίων σε cis- μονοακόρεστα λιπαρά οξέα έχει θετικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα cis- μονοακόρεστα λιπαρά μειώνουν την συσσώρευση των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας LDL, αυξάνοντας την HDL χοληστερόλη, η οποία μεταφέρει την LDL χοληστερόλη από τα τοιχώματα των αρτηριών στο συκώτι, όπου και αποδομείται από τα χολικά οξέα και αποβάλλεται από τον οργανισμό (Keszycska, Runowska, Lipinska, & Wojtowski, 2013).

Ωστόσο τα μονοακόρεστα trans λιπαρά οξέα, σύμφωνα με μελέτες έχουν αντίθετη επίδραση από τα cis-μονοακόρεστα λιπαρά, τα οποία αυξάνουν την συσσώρευση της LDL-χοληστερόλης στο εσωτερικό των αιμοφόρων αγγείων, μεταβάλλουν δυσμενώς την αναλογία LDL:HDL χοληστερόλης οδηγώντας σε επιβλαβή αποτελέσματα για τον ανθρώπινο οργανισμό (Mensink & Katan, 1993)

3.1.3. ΠΟΛΥΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ (PUFA)

Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα που περιέχονται στο γάλα αποτελούν περίπου το 3 % των ολικών, ωστόσο αυτό το ποσοστό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διατροφή των ζώων. Το κυρίαρχο πολυακόρεστο ω3-λιπαρό οξύ του γάλακτος είναι το α-λινολενικό οξύ (ALA). Το πρόβειο και το κατσικίσιο γάλα έχουν μικρότερη αναλογία

$\omega 6/\omega 3$ και υψηλότερη συγκέντρωση ALA σε σύγκριση με το αγελαδινό. Η ανθρώπινη διατροφή στις ανεπτυγμένες χώρες κυρίως, χαρακτηρίζεται από μια εκτεταμένη κατανάλωση $\omega 6$ -πολυακορεστων λιπαρών οξέων, ενώ η κατανάλωση των $\omega 3$ -πολυακορεστων είναι ελλιπής. Ο λόγος των $\omega 6/\omega 3$ πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στη διατροφή των ανθρώπων των ανεπτυγμένων χωρών έγκειται σε ένα εύρος τιμών από 15:1 ως 16,7:1, ενώ προτείνεται μια αρκετά μεγάλη μείωση της κατανάλωσης των $\omega 6$ -λιπαρών οξέων. Όταν πρόκειται ειδικά για την διατροφή ατόμων με συγκεκριμένες παθήσεις η αναλογία των $\omega 6/\omega 3$ προτείνεται να είναι ιδιαίτερη μικρότερη από την μέση κατανάλωση. Σύμφωνα με έρευνες, στην διατροφή των ατόμων που πάσχουν από άσθμα, η επιθυμητή αναλογία $\omega 6/\omega 3$ είναι 5:1, ενώ αντίστοιχα για τα άτομα με ρευματοειδή αρθρίτιδα ή καρκίνο του παχέος εντέρου είναι 2,5:1 (Simopoulos, 2008). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνει η αναλογία των $\omega 6/\omega 3$ να είναι μικρότερη από 4:1 για την αποφυγή καρδιαγγειακών παθήσεων και των θανάτων που σχετίζονται με αυτές.

3.1.4. ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΛΙΝΕΛΑΪΚΟ ΟΞΥ (Conjugated Linoleic Acid - CLA)

Τα τελευταία 20 χρόνια το συζευγμένο λινελαϊκό οξύ (CLA) είναι στο επίκεντρο πολλών μελετών και ερευνών. Πρόκειται για μια ομάδα γεωμετρικών ισομερών και ισομερών θέσεως του δεκαοκταδιενοϊκού οξέος τα οποία χαρακτηρίζονται από ένα σύστημα σύζευξης των δυο διπλών δεσμών. Το 9c,11t-18:2 (Rumenic Acid) είναι το κύριο ισομερές του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος (CLA) και αποτελεί το 75-90% του συνολικού. Το ισομερές 9c,11t-18:2 θεωρείται ότι είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν της βιουδρογόνωσης των λιπαρών οξέων στο στομάχι των μηρυκαστικών. Επίσης σύμφωνα με τους *Bauman* και *Lock, 2006* ένας άλλος τρόπος σύνθεσης του CLA είναι από την μετατροπή του 11t-18:1 (Vaccenic Acid) στο ισομερές 9c,11t-18:2 στον μαστικό αδένα εξαιτίας της δράσης του ενζύμου stearoyl-CoA desaturase (DSA) (*Bauman & Lock, 2006*) Μελέτες από τους *Mosley et al* και *Turpeinen et al* έχουν επιβεβαιώσει την μετατροπή του βασσενικού οξέος σε συζευγμένο λινελαϊκό οξύ.

Το CLA είναι ιδιαίτερης σημασίας λόγω των επιδράσεων του στη βελτίωση της υγείας του ανθρώπου. Επιγραμματικά ορισμένες επιδράσεις του CLA στον ανθρώπινο οργανισμό είναι μείωση του σωματικού λίπους, οι αντικαρκινικές και αντιθρομβωτικές

ιδιότητες, η μείωση της γλυκόζης στο αίμα, η ρύθμιση του ανοσοποιητικού και η βελτίωση της λειτουργίας τους καρδιαγγειακού συστήματος.

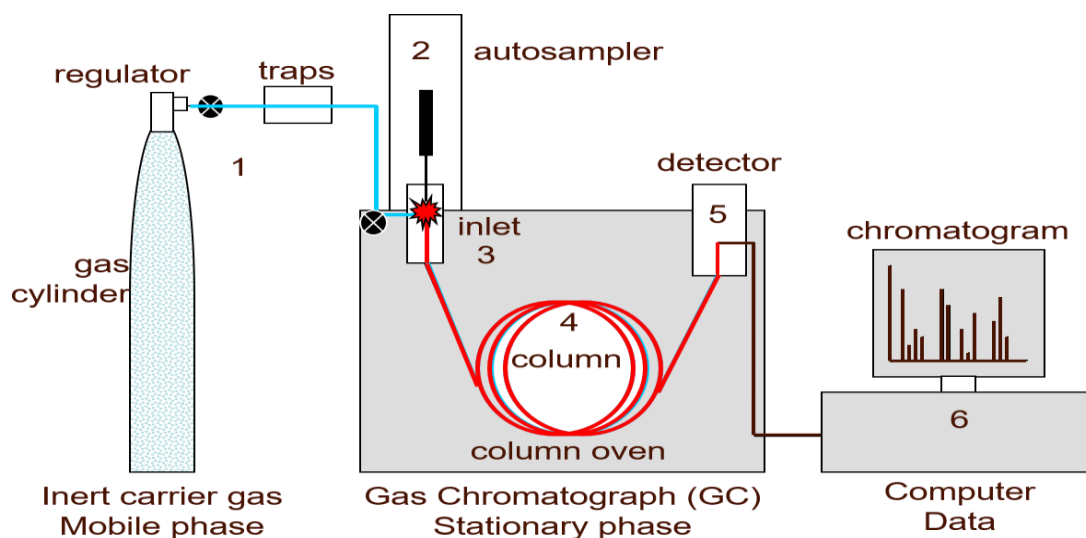
3.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ - ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ

Λόγω της πολύπλοκης και ιδιαίτερης σύνθεσης του λίπους του γάλακτος και των γαλακτοκομικών μια συνολική ανάλυση τους είναι πολύ δύσκολη όπως αναφέρεται. Είναι αναγκαίο να καθοριστεί ο στόχος της ανάλυσης και σχεδιαστεί η μέθοδος σύμφωνα με αυτό. Το αντικείμενο μελέτης μπορεί να είναι η ταυτοποίηση και ο διαχωρισμός των κυρίων λιπαρών οξέων (συγκέντρωση >1%), η ανάλυση των κλασμάτων των λιπιδίων (TGA, PL, FFA, εστέρες χοληστερόλης κ.λπ.) ή των ελεύθερων λιπαρών οξέων που συμμετέχουν στην διαμόρφωση κάποιων συγκεκριμένων επιθυμητών η μη χαρακτηριστικών. Η μέθοδος αυτή που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να ποικίλλει ως αναφορά τις συνθήκες και τα στάδια και να είναι αρκετά απλή, όταν το αντικείμενο μελέτης είναι το πρώτο από τα προαναφερθέντα, ωστόσο θα μπορούσε να είναι και ακατόρθωτο αν το αντικείμενο μελέτης ήταν η ανάλυση και η ταυτοποίηση με ακρίβεια όλων των λιπαρών οξέων σε ένα δείγμα γάλακτος. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τον διαχωρισμό και την ανάλυση των λιπαρών οξέων που περιέχονται στο γάλα και τα προϊόντα του είναι η αέρια χρωματογραφία (GC) συζευγμένη με ένα ανιχνευτή ιονισμού - φλόγας (FID).

3.2.1. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια ενόργανη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ενός μίγματος χημικών ουσιών στα επιμέρους συστατικά έτσι ώστε να μπορούν να αναλυθούν λεπτομερώς. Πρόκειται για μια σχετικά απλή τεχνική με πολλές δυνατότητες και βασίζεται στην διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής φάσης. Ως κινητή φάση χρησιμοποιείται ένα αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση το οποίο είναι συνήθως το ήλιο(He) ενώ ως στατική φάση ένα υγρό με υψηλό σημείο βρασμού σε μορφή λεπτού υμένα που καλύπτει την εσωτερική επιφάνεια της χρωματογραφικής στήλης. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές, απαλλαγμένο από προσμίξεις και υγρασία και να μπορεί να διαχωριστεί στον ανιχνευτή από τα διάφορα στοιχεία του μίγματος και εκτός από το ήλιο (He) χρησιμοποιούνται το υδρογόνο (H₂) και το άζωτο (N₂) πιο σπάνια

(Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001). Παρακάτω φαίνεται η σχηματική απεικόνιση και η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου.



Εικόνα 7 Σχηματική απεικόνιση και διάταξη αέριου χρωματογράφου

Το κύριο μέρος ενός αέριου χρωματογράφου αποτελούν οι χρωματογραφικές στήλες. Τα δείγματα εισάγονται είτε ως αέριο είτε ως υγρό το οποίο εξατμίζεται στιγμιαία στο σύστημα εισαγωγής (split) ή απευθείας εντός της στήλης (on column). Συνήθως η εισαγωγή γίνεται με μικροσύριγγα μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος (reseable septum seal) το οποίο είναι από σιλικόνη εξασφαλίζοντας την αποφυγή προσρόφησης ουσιών και ύπαρξης φαινομένων «μνήμης», δηλαδή εμφάνιση κορυφών στο χρωματογράφημα από προηγούμενες αναλύσεις (Pecsok , Shields, Cairns, & McWilliams, 1980). Αφού το δείγμα εισαχθεί, οδηγείται μέσα στη στήλη και με τις σωστά σχεδιασμένες συνθήκες πίεσης, παροχής του φέροντος αερίου και θερμοκρασίας εξατμίζεται και διαχωρίζεται μέσα στη στήλη. Η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται σε έναν θερμοστατούμενο κλίβανο υψηλής ακρίβειας γιατί κάθε ανεπιθύμητη μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει άμεσα τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία είναι κυρίως δυο ειδών κυρίως, οι πληρωμένες και οι τριχοειδείς. Οι πληρωμένες στήλες έχουν μήκος μέχρι 20 m και διάμετρο από 2mm έως 10 mm και κατασκευάζονται συνήθως από χαλκό, χάλυβα ή γυαλί. Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μήκος από 10m έως 60m και πολύ μικρή διάμετρο από 0,2 έως 1,2 mm, κατασκευάζονται από γυαλί ή οργανικά πολυμερή, έχουν μικρή χωρητικότητα αλλά υψηλή διαχωριστική ικανότητα (Pecsok , Shields, Cairns, & McWilliams, 1980).

Το δεύτερο μέρος του αέριου χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης ανιχνεύει τα συστατικά μετά το διαχωρισμό και δίνει ηλεκτρικό σήμα το οποίο ενισχύεται και καταγράφεται. Υπάρχουν διάφορα είδη ανιχνευτών με πιο διαδεδομένο τον ανιχνευτή ιονισμού- φλόγας (Flame Ionization Detector, FID). Η λειτουργία του ανιχνευτή αυτού βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν μια οργανική ένωση καίγεται σε φλόγα υδρογόνου και αέρα, παράγονται ιόντα. Τα ιόντα αυτά συλλέγονται πάνω σε ένα ζεύγος πολωμένων ηλεκτροδίων, αυξάνεται η ένταση του ρεύματος ενισχύεται και αποστέλλεται στο καταγραφικό. Αν και είναι σχετικά απλός ο τρόπος λειτουργίας του, αποκρίνεται σχεδόν σε όλες τις οργανικές ενώσεις, αποκρίνεται γρήγορα, είναι αξιόπιστος και ρυθμίζεται εύκολα (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

3.2.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΜΕ GC-FID

Κατά την ανάλυση και τον διαχωρισμό των λιπαρών οξέων του γάλακτος και των γαλακτοκομικών προϊόντων με αέρια χρωματογραφία GC-FID ακολουθούνται τρία βασικά βήματα για την προετοιμασία των δειγμάτων τα οποία βέβαια τροποποιούνται ανάλογα με τους στόχους της ανάλυσης αλλά και τη μέθοδο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Η γενική μυθολογία περιλαμβάνει:

1. Την εκχύλιση του λίπους και τον διαχωρισμό του από τα άλλα συστατικά του δείγματος
2. Την κλασματοποίηση των κατηγοριών των λιπιδίων, όταν το αντικείμενο μελέτης είναι η ανάλυση λιπαρών οξέων που περιέχονται σε ένα ή περισσότερα κλάσματα ξεχωριστά. Ωστόσο όταν ο στόχος είναι ανάλυση των ολικών λιπαρών οξέων όλων των κλασμάτων των λιπιδίων του δείγματος (TFA), το στάδιο αυτό παραλείπεται γιατί θεωρείται ότι όλα τα λιπαρά οξέα προέρχονται από τα τριγλυκερίδια (TGA).
3. Την παραγωγή των λιπαρών οξέων και την μετατροπή τους σε μεθυλεστερες λιπαρών οξέων (FAMES).

Ο διαχωρισμός του λίπους του γάλακτος και των προϊόντων αυτού από τα υπόλοιπα συστατικά τους πραγματοποιείται συνήθως με εκχύλιση. Η εκχύλιση του λίπους μπορεί να περιλαμβάνει συνολικά όλα τα λιπίδια του γάλακτος και των προϊόντων του και να ακολουθείται από μια δευτερεύουσα εκχύλιση, αν ο στόχος είναι η απομόνωση

συγκεκριμένης ομάδας λιπιδίων. Για την ανάλυση και την ταυτοποίηση των ολικών λιπαρών οξέων του δείγματος η πιο διαδεδομένη μέθοδος εκχύλισης των λιπιδίων από τα υπόλοιπα συστατικά είναι του Folch, η οποία βασίζεται στην εκχύλιση του λίπους με χλωροφόρμιο, μεθανόλη και νερό (Folch, Lees, & Sloane Stanley, 1956). Ωστόσο μετά από τροποποιήσεις των μεθόδων σε ορισμένες περιπτώσεις η παραγωγοποίηση και η μετατροπή των λιπαρών οξέων σε μεθυλεστερες λιπαρών οξέων μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας στο δείγμα χωρίς να χρειάζεται να προηγηθεί η εκχύλιση (Lepage & Claude, 1986). Στην συνέχεια ακολουθεί η παραγωγοποίηση των λιπαρών οξέων μετατρέποντας τα σε λιγότερο πολικές και πιο πτητικές ενώσεις. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η μεθυλεστεροποίηση δηλαδή η μετατροπή τους σε μεθυλεστερες λιπαρών οξέων(FAMES) (Amores & Virto, 2019).

Η μεθυλεστεροποίηση των λιπαρών οξέων είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προετοιμασίας των δειγμάτων για την ανάλυση τους με αέρια-χρωματογραφία(GC-FID). Η μεθυλεστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία οξέος αλλά και βάσης. Η μεθυλεστεροποίηση που καταλύεται παρουσία οξέος παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο είναι η δημιουργία γεωμετρικών ισομερών των λιπαρών οξέων (Nollet & Toldra, 2009). Σύμφωνα με τους Christie et al/2001 κατά την μεθυλεστεροποίηση με οξέα δημιουργούνται γεωμετρικά ισομερή και αυξάνονται τα trans-ισομερή. Ωστόσο δεν φαίνεται να υπάρχουν σοβαρά μειονεκτήματα κατά την αλκαλική μεθυλεστεροποίηση των λιπαρών οξέων εκτός από την αδυναμία παραγωγοποίησης και μετατροπής των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFA) σε μεθυλεστερες λιπαρών οξέων (FAMES) (Christie, Sebelio, & Juaneda, 2001) Επειδή όμως σε ένα γενικό σύνολο η περιεκτικότητα των ελεύθερων λιπαρών είναι σχετικά χαμηλή στο γάλα και τα προϊόντα αυτού, δεν προκαλεί σημαντική διάφορα στα αποτελέσματα. Κατά την μεθυλεστεροποίηση των λιπαρών οξέων η οποία καταλύεται παρουσία βάσης χρησιμοποιούνται συνήθως τα διαλύματα του υδροξειδίου του καλίου (KOH) ή του μεθοξειδίου του νατρίου (NaOCH₃) σε μεθανόλη (Aldai, και συν., 2012).

4. ΑΡΩΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΦΙΛ ΤΥΡΙΩΝ

Ο οργανοληπτικός χαρακτήρας των τυριών αντικατοπτρίζει τις πρώτες ύλες, τις διεργασίες που σημειώνονται κατά την παρασκευή αλλά και τις μεταβολές κατά την ωρίμασή του. Τα τυριά που παράγονται από αγελαδινό γάλα διαφέρουν από αυτά που

παράγονται από πρόβειο και ας είναι η παραγωγική διαδικασία η ίδια και αυτό, γιατί υπάρχουν σημαντικές διαφορές στα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Επιπλέον, οι φυσικοχημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή, αποθήκευση και ωρίμαση του τυριού συμβάλλουν σημαντικά στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και στην παραγωγή διαφορετικών τελικών προϊόντων.

Τα τυριά αποτελούν πλούσια πηγή πολυάριθμων αρωματικών και πτητικών ενώσεων όπου οι περισσότερες έχουν συγκεκριμένο άρωμα. Ο συνδυασμός των αρωματικών ενώσεων και η συγκέντρωση κάθε μιας πτητικής χημικής ένωσης συμβάλλουν στη διαμόρφωση του αρωματικού προφίλ των τυριών. Έχουν ταυτοποιηθεί χημικές ενώσεις που συμβάλλουν στη διαμόρφωση του αρώματος των τυριών οι οποίες ανήκουν στις κατηγορίες των λιπιδίων, των αλκοολών, των εστέρων, των κετονών, των αλδεϋδών, των αρωματικών υδρογονανθράκων, των αμινών, των αμιδίων, των φαινολών και των ενώσεων του θείου.

4.1. ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟΕΓΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SPME)

Η απομόνωση των αρωματικών και των πτητικών ενώσεων είναι μια διαδικασία που απαιτείται για τον προσδιορισμό και την ανάλυση του αρωματικού προφίλ των γαλακτοκομικών προϊόντων. Οι πιο κοινές τεχνικές απομόνωσης των αρωματικών και πτητικών ουσιών από τα τρόφιμα είναι η απόσταξη, η εκχύλιση και ο συνδυασμός των αυτών.

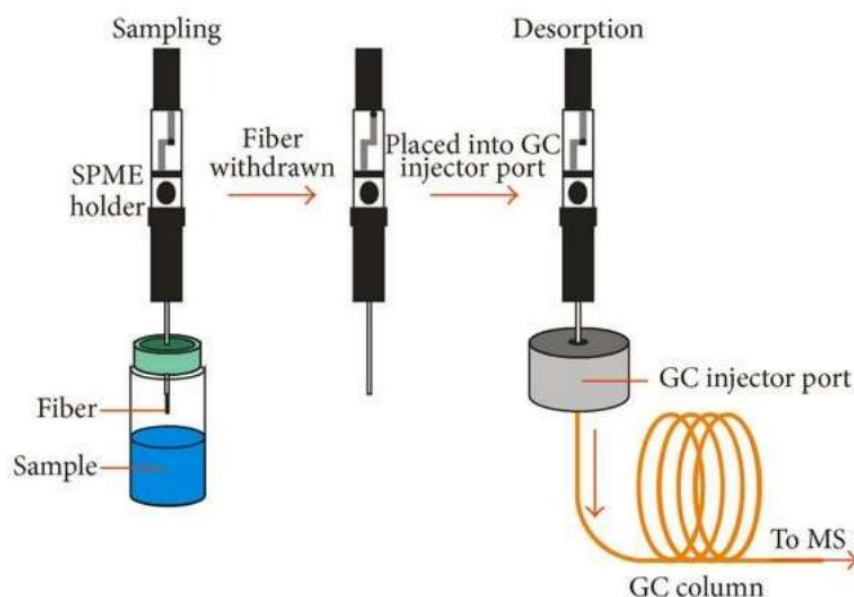
Η τεχνική SPME (Solid Phase Microextraction) χρησιμοποιείται αρκετά συχνά στην ανάλυση αρωματικών συστατικών στα τρόφιμα. Πρόκειται για μια τεχνική με επιλεκτικότητα και υψηλή ευαισθησία χωρίς να απαιτείται η χρήση διαλυτών οι οποίοι ενδεχομένως να είναι τοξικοί ή επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία και για το περιβάλλον (Sykora et al., 2020). Κατά την απομόνωση πτητικών συστατικών με την τεχνική SPME χρησιμοποιούνται ίνες επικαλυμμένες με τις παρακάτω ουσίες

5. Με πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (polydimethylsiloxane) και πολυακρυλικό (polyacrylate) που επιτρέπουν την απορρόφηση των ουσιών σε όλο τον όγκο της επικάλυψης

6. Με καρβοξένιο (carboxene), διβινυλοβενζόλιο ή με συνδυασμό αυτών, που επιτρέπουν την απορρόφηση στην επιφάνεια και έχουν πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης

Η μικροεκχύλιση στέρεας φάσης (SPME) μπορεί να πραγματοποιηθεί άμεσα με την βύθιση της ίνας στο υγρό δείγμα (Direct Immersion, DI-SPME) ή με την αιώρηση της στον διάκενο χώρο πάνω από το υγρό δείγμα μέσα στο φιαλίδιο (Head Space, HS-SPME). Η DI-SPME επιλέγεται κυρίως για την απομόνωση ημιπτητικών και μη πτητικών ουσιών ενώ η HS-SPME για την ανίχνευση των πιο πτητικών ουσιών (Schmidt & Podmore, 2015).

Κατά την απομόνωση των πτητικών και αρωματικών ουσιών του δείγματος με HS-SPME οι ουσίες που πρόκειται να προσδιοριστούν κατανέμονται στην υγρή (δείγμα), στην αέρια φάση και στη στερεή φάση της ίνας, χωρίς να χρειάζεται να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ τους. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των πτητικών ουσιών που έχουν δεσμευτεί στην ίνα πραγματοποιείται με αέρια χρωματογραφία- φασματομετρία μάζας (GC-MS). Με το τέλος της διαδικασίας είναι απαραίτητος ο καθαρισμός της ίνας, ο οποίος γίνεται με την έκθεση της σε υψηλές θερμοκρασίες όπου απομακρύνονται οι ουσίες που ενδεχομένως να έχουν μείνει προσκολλημένες σε αυτήν (Sykora, Vitova, & Jelen, 2020).



Εικόνα 8 Head-Space Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (SPME) (Schmidt & Podmore, 2015)

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η συλλογή στοιχείων για την κύρια σύσταση, τη σύνθεση της λιπαρής φάσης και το προφίλ των αρωματικών- πτητικών ουσιών σε ελληνικά τυριά τυρογάλακτος (Μανούρι, Ανθότυρο, Μυζήθρα) εμπορίου, έπειτα από μια σειρά αναλύσεων που περιγράφονται παρακάτω. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν αναμεσά σε αυτά που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά και είναι ευρέως διαδεδομένα. Τα τυριά τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη προμηθευτήκαν από μικρά καταστήματα λιανικού εμπορίου τροφίμων, από πρατήρια γαλακτοκομικών προϊόντων και από μεγάλα καταστήματα λιανεμπορίου (Supermarkets). Οι μονάδες παραγωγής των τυριών τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται σε διάφορες περιοχές της ηπειρωτικής Ελλάδας, ενώ υπήρχαν και δείγματα από διαφορά νησιά.

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν συσκευασμένα και προέρχονταν από παραγωγούς από όλη την ηπειρωτική Ελλάδα και από κάποια νησιά. Τα δείγματα του τυριού Μανούρι που επιλέχθηκαν παράγονται υποχρεωτικά στις οριοθετημένες περιοχές της Θεσσαλίας, της Δυτικής και της Κεντρικής Μακεδονίας, διότι φέρουν την σήμανση Π.Ο.Π.. Σε συνολικό αριθμό 52 δειγμάτων εμπορίου διαφορετικών παραγωγών που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη, η κατανομή τους ανά τύπο τυριού ήταν η εξής:

1. Ανθότυρο- Μυζήθρα νωπό/η, 30 δείγματα
2. Μανούρι , 11 δείγματα
3. Ανθότυρο- Μυζήθρα ξηρό/ή, 11 δείγματα

Σε όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν προσδιορίστηκαν τα φυσικοχημικά και ρεολογικά τους χαρακτηριστικά. Σε κάθε ημέρα ανάλυσης τα δείγματα, μετά την απαλλαγή της συσκευασίας τους, τεμαχίζονταν. Το ένα τμήμα χρησιμοποιούνταν για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών και ρεολογικών χαρακτηριστικών και το δεύτερο τεμάχιο τοποθετούνταν σε μικρές συσκευασίες και παρέμενε στην κατάψυξη. Τα δείγματα που είχαν αποθηκευτεί στην κατάψυξη λυοφυλιώθηκαν και στη συνέχεια

χρησιμοποιήθηκαν για τον διαχωρισμό, την ανάλυση και την ταυτοποίηση των λιπαρών τους οξέων και τον προσδιορισμό των πτητικών και αρωματικών ουσιών.

5.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Όλες οι φυσικοχημικές αναλύσεις, που περιγράφονται παρακάτω, πραγματοποιούνταν άμεσα μετά το άνοιγμα της συσκευασίας για την ελαχιστοποίηση των πιθανοτήτων να υπάρχουν απώλειες υγρασίας, μεταβολές σε άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων και πιθανές αλλοιώσεις αυτών.

5.1.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Η ανάλυση των κύριων συστατικών (λίπος, πρωτεΐνη, λακτόζη, αλάτι) και ο προσδιορισμός της επί τοις εκατό (%) συγκέντρωσης τους πραγματοποιήθηκε με συσκευή προσδιορισμού, συστατικών γαλακτοκομικών προϊόντων Foodscan (Foss Analytical A/S, Denmark). Το κάθε δείγμα τυριού τοποθετούνταν σε τρυβλίο Petri, το οποίο εισαγόταν στη συσκευή Foodscan χωρίς καπάκι με σκοπό να προσδιοριστούν τα κύρια συστατικά. Για να πραγματοποιηθεί σωστά η μέτρηση, έπρεπε το δείγμα να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στο τρυβλίο Petri, χωρίς την ύπαρξη κενών στον πάτο του τρυβλίου και παράλληλα οι χειρισμοί έπρεπε να είναι τέτοιοι, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες στην υγρασία. Το λαμβανόμενο δείγμα ήταν σημαντικό να είναι αντιπροσωπευτικό και να ικανοποιεί τα επιτρεπτά όρια που έχουν καθιερωθεί στη συσκευή.

5.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΟΥΣΙΑΣ/ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό της υγρασίας και των ολικών στέρεων βασίστηκε στη μέθοδο που περιγράφεται στο πρότυπο ISO 5534, IDF 4 (2004). Σύμφωνα με το παραπάνω πρότυπο, μέσα στις πορσελάνινες κάψες τοποθετούνταν μια γυάλινη ράβδος και 10 gr αλάτι. Οι κάψες, στη συνέχεια, τοποθετούνταν σε κλίβανο σταθερής θερμοκρασίας στους 102 °C, για 24 h. Μετά την έξοδο των καψών από τον κλίβανο μεταφέρονταν σε ξηραντήρια μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι κάψες μαζί με το αλάτι και την γυάλινη ράβδο ζυγίζονταν και καταγραφόταν το βάρος τους. Στη συνέχεια, σε φαρμακευτικό ζυγό ζυγίζονταν 3 gr δείγματος (βάρος νωπού προϊόντος) και αναμιγνύονταν με το αλάτι της κάψας με τη

χρήση της γυάλινης ράβδου. Οι κάψες μεταφέρονταν στο κλίβανο σε σταθερή θερμοκρασία 102 °C μέχρι την απόκτηση σταθερού βάρους. Μετά την σταθεροποίηση του βάρους οι κάψες μεταφέρονταν σε ξηραντήριο μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο τέλος, οι κάψες ζυγίζονταν και καταγραφόταν το βάρος της κάψας, με το αλάτι, τη γυάλινη ράβδο και το αποξηραμένο πλέον δείγμα. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις (3) επαναλήψεις (IDF 4: 2004).

5.1.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΕΦΡΑΣ

Κατά την καύση του τυριού καταστρέφονται όλες οι οργανικές ενώσεις και λαμβάνεται καθαρό το ανόργανο τμήμα, το οποίο ονομάζεται τέφρα. Η τέφρα των τυριών αποτελείται κυρίως από οξείδια του καλίου, νατρίου, ασβεστίου, μαγνησίου, φωσφόρου, θείου και άνθρακα. Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο της μεθόδου IDF 27:1964 και οι τέφρες των δειγμάτων συλλέχθηκαν σε φιαλίδια και αποθηκευτήκαν για περαιτέρω χρήση (IDF 27:1964).

5.1.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH

Για τον προσδιορισμό του pH ζυγίστηκαν 10gr δείγματος, στα οποία προστέθηκαν 10ml απιονισμένου νερό. Το pH των δειγμάτων προσδιορίστηκε με pHμετρο (METTLER TOLEDO).

5.1.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ (a_w)

Ο προσδιορισμός της ενεργότητας νερού (a_w) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου Aqualab Series 4TE (METER Group, Inc., USA). Το όργανο είναι εξοπλισμένο με έναν καθρέπτη ψύξης σε ένα θερμοστατικό θάλαμο ο οποίος λειτουργεί σύμφωνα με το φαινόμενο Peltier. Για τη μέτρηση της ενεργότητας νερού (a_w), τοποθετούνταν στα ειδικά δισκία που φέρει το όργανο ένα ομοιογενές τμήμα του δείγματος. Για την αύξηση της ακρίβειας της μέτρησης είναι σημαντικό να καλύπτεται ο πάτος του δισκίου και το δείγμα να μην υπερχειλίζει αυτού. Για την αποφυγή της απώλειας υγρασίας και της αλλοίωσης των αποτελεσμάτων, μετά την τοποθέτηση των δειγμάτων στα δισκία, αυτά καλύπτονταν με τα καπάκια που φέρει το όργανο. Το

όργανο πραγματοποιεί μετρήσεις με ακρίβεια $\pm 0,003 a_w$ και το εύρος της ενεργότητας νερού (a_w) που έχει δυνατότητα να προσδιορίσει είναι 0,030-1,000 (a_w).



Εικόνα 9 Aqualab Series 4TE (METER Group, Inc, USA)

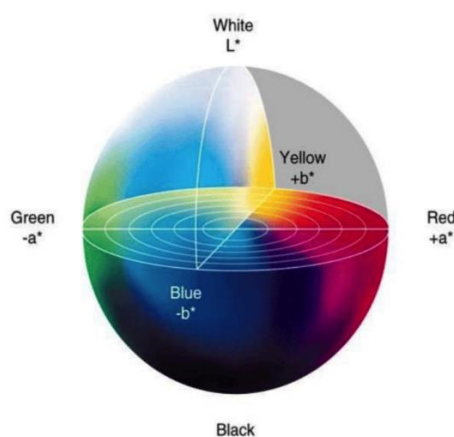
5.1.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Το χρώμα των δειγμάτων προσδιορίστηκε με χρωματόμετρο χειρός Lovibond LC 100/SV 100, Spectrocolorimeter (Tintometer, Amesbury, U.K.). Η βαθμονόμηση του οργάνου γινόταν με χρήση λευκής πλάκας αναφοράς η οποία ήταν ενσωματωμένη στο όργανο πριν από κάθε μέτρηση.



Εικόνα 10 Χρωματόμετρο Lovibond LC100/SV100 Spectrocolorimeter (Tintometer, Amesbury, UK)

Ο προσδιορισμός του χρώματος έγινε σύμφωνα με την κλίμακα CIELab. Οι κλίμακες a , b είναι οι συντεταγμένες του χρώματος σε δυο άξονες, πάνω στον κάθετο άξονα μαύρου- άσπρου (τιμή L). Η τιμή της L (Lightness) αντιστοιχεί στην φωτεινότητα του χρώματος με τιμές που κυμαίνονται από το μηδέν (μαύρο) έως το εκατό (λευκό), η τιμή της a στη διαβάθμιση του χρώματος από το κόκκινο έως πράσινο και η τιμή της b στη διαβάθμιση του χρώματος από το κίτρινο έως το μπλε. Οι αρνητικές τιμές της κλίμακας a αντιστοιχούν στο πράσινο χρώμα ενώ οι θετικές τιμές στο κόκκινο. Αντίστοιχα οι αρνητικές τιμές της b αντιστοιχούν στο μπλε χρώμα, ενώ οι θετικές στο κίτρινο. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση των συντεταγμένων L, a, b στην κλίμακα CIELab.



Εικόνα 11 Σχηματική απεικόνιση συντεταγμένων χρώματος L, a, b , σε κλίμακα CIELab

5.2. ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

5.2.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΦΗΣ

Για την ανάλυση της υφής και τη μέτρηση των επιθυμητών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε το όργανο Shimadzu(). Η τεχνική που επιλέχθηκε βασίστηκε στη συμπίεση του δείγματος του τυριού με ένα έμβολο σε δυο κύκλους (Two Bites) (Tensile and Compression Cycle Test). Η δύναμη που ασκείται από το έμβολο στο δείγμα προκαλεί ένα τυπικό διάγραμμα συμπίεσης. Ο υπολογισμός των ρεολογικών χαρακτηριστικών έγινε με την ανάλυση του διαγράμματος δύναμης- παραμόρφωσης.

Από το διάγραμμα συμπίεσης υπολογιστήκαν τα εξής ρεολογικά χαρακτηριστικά:

1. **Σκληρότητα (H)** : Η συνολική απαιτούμενη δύναμη (N) για την συμπίεση ενός τρόφιμου μεταξύ των γοφιών του στόματος. (Hardness) (στο διάγραμμα εμφανίζεται ως η μέγιστη κορυφή κατά την πρώτη συμπίεση)
2. **Ελαστικότητα:** Η ικανότητα ενός συμπιεσμένου τρόφιμου να επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση , μετά το πέρας της συμπίεσης. (Elasticity) ($L2/L1$) (ο λόγος της προβολής της δεύτερης συμπίεσης προς την προβολή της πρώτης).
3. **Συνεκτικότητα:** Η δύναμη των δεσμών που συγκρατούν ένα τρόφιμο.(Cohesiveness) ($A2/A1$) (ο λόγος του εμβαδού της δεύτερης συμπίεσης προς το εμβαδόν της πρώτης)
4. **Κομμιώδες:** Η δύναμη που απαιτείται για να διασπαστεί ένα τρόφιμο και να είναι έτοιμο για κατάποση (N). (Gumminess) [$H \cdot (A2/A1)$] (Το γινόμενο της σκληρότητας επί την συνεκτικότητα)
5. **Μασητικότητα:** Η δύναμη που απαιτείται για να μασηθεί ένα τρόφιμο (N). (Chewiness) $H \cdot (A2/A1) \cdot (L2/L1)$. Υπολογίζεται από το γινόμενο του κομμιώδους επί την ελαστικότητα.

Τα παραπάνω ρεολογικά χαρακτηριστικά προσδιορίστηκαν με το όργανο ανάλυσης της υφής Shimadzu. Με τη χρήση μεταλλικής πλάκας, η οποία τοποθετούνταν πάνω στο δείγμα, αυτό παρέμενε ακινητοποιημένο, έτσι ώστε το έμβολο (διάμετρος 6x6 mm) του οργάνου να εισχωρήσει στο κέντρο του. Η απόσταση εισχώρησης του εμβόλου είχε οριστεί στα 20 mm και η ταχύτητα 25 mm/min σύμφωνα με τους Kaminarides και Stachtiaris (Kaminarides & Stachtiaris, 2000). Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν κοπεί σε σχήμα κύβου διαστάσεων 25 mm και είχαν θερμοκρασία $T \approx 15^\circ\text{C}$.

5.3. ΛΥΟΦΥΛΙΩΣΗ

Τα δείγματα που είχαν αποθηκευτεί στην κατάψυξη μετά την απαλλαγή της συσκευασίας τους προορίζονταν για λυοφυλίωση. Η λυοφυλίωση αποτελεί μια διαδικασία ηπίας ξήρανσης που βασίζεται στην εξάχνωση του νερού των προϊόντων. Πρόκειται για μια ηπία διαδικασία αποβολής της υγρασίας από ένα προϊόν που βρίσκεται σε θερμοκρασίες κατάψυξης (-18°C). Η λυοφυλίωση είναι ένας τρόπος ξήρανσης τροφίμων, που βασίζεται στην μετατροπή του νερού που περιέχεται στο τρόφιμο από την στερεά, απευθείας στην αέρια φάση (εξάχνωση), προστατεύοντας έτσι

τα προϊόντα από ανεπιθύμητες μεταβολές στα συστατικά του, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται σε μια απλή ξήρανση.

Η διαδικασία της λυοφυλίωσης αποτελείται από τρεις φάσεις:

- Την κατάψυξη: Το προϊόν που προορίζεται για λυοφυλίωση καταψύχεται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η κατάψυξη μπορεί να πραγματοποιηθεί σε εξωτερικούς καταψύκτες ή απευθείας στον θάλαμο του λυοφυλιωτή
- Την εκκένωση: Όταν το προϊόν είναι επαρκώς παγωμένο, ενεργοποιείται η αντλία κενού, η πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου μειώνεται μέχρι την επιθυμητή τιμή που έχει οριστεί σύμφωνα με την καμπύλη τάσης ατμών για πάγο και για νερό
- Εξάχνωση: Κατά την τρίτη φάση προστίθεται θερμική ενέργεια στο προϊόν, ξεκινώντας έτσι την εξάχνωση. Λόγω της ενέργειας που προστίθεται στο νερό του προϊόντος, που είναι υπό μορφή πάγου, μετατρέπεται σε αέριο.

Η ξήρανση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λυοφυλιωτή Gellert CryoDryer 20 (SUPERCO engineering, Germany). Τα κυριότερα μέρη του λυοφυλιωτή είναι ο θάλαμος ξήρανσης, η αντλία δημιουργίας κενού εντός του θαλάμου και ο συμπυκνωτής για τη συγκράτηση του ατμού που απελευθερώνεται στο προϊόν. Ο θάλαμος ξήρανσης πρέπει να είναι στεγνός και απαλλαγμένος από ακαθαρσίες και υπολείμματα νερού πριν τη εισαγωγή των δειγμάτων.

Η προετοιμασία των δειγμάτων για την λυοφυλίωση ήταν η εξής:

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε τρυβλία Petri και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε εξωτερικό καταψύκτη για 24h πριν την ξήρανση τους. Μαζί με τα δείγματα, τοποθετήθηκαν στον καταψύκτη και 2 τρυβλία Petri με προϊόν στα οποία είχαν προσαρμοστεί οι αισθητήρες που φέρει το όργανο, για να υπάρχει παρακολούθηση της θερμοκρασίας του προϊόντος κατά τη διεργασία. Πριν την έναρξη της ξήρανσης, ρυθμίστηκαν οι παρακάτω παράμετροι στο μηχάνημα:

- Θερμοκρασία συμπυκνωτή: $T = -50^{\circ}\text{C}$
- Θερμοκρασία ραφιών : $T = -30^{\circ}\text{C}$
- Διαφορά θερμοκρασίας προϊόντος-ραφιών: $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$

Πριν την έναρξη της ξήρανσης, πραγματοποιήθηκε πρόψυξη του θαλάμου και του συμπυκνωτή στις θερμοκρασίες που αναγράφονται παραπάνω. Με την ολοκλήρωση

της πρόψυξης, τοποθετήθηκαν τα τρυβλία με τα δείγματα αλλά και αυτά με τους αισθητήρες, αφού πρώτα είχαν απαλλαχθεί από τα καπάκια τους. Τα στάδια που ακολουθήθηκαν μετά την εισαγωγή των δειγμάτων είναι τα εξής:

- Ψύξη (μέχρι η θερμοκρασία του προϊόντος να είναι ίση με αυτή που έχει οριστεί παραπάνω)
- Κυρίως Ξήρανση
- Τελική Ξήρανση
- Τέλος Ξήρανσης (η διαδικασία ολοκληρώνεται όταν η θερμοκρασία του προϊόντος και του ραφιού είναι στο εύρος 15 °C έως 20 °C και η διαφορά τους δεν είναι μεγαλύτερη από 5 °C)
- Σπάσιμο Κενού (η πίεση στο θάλαμο ψύξης επανέρχεται στις τιμές της ατμοσφαιρικής)
- Απόψυξη και Αποστράγγιση θαλάμου

Αφού ολοκληρώθηκε η ξήρανση, τοποθετήθηκαν στα τρυβλία Petri τα καπάκια τους και αποθηκευτήκαν σε συνθήκες κατάλληλες για την αποφυγή αλλοιώσεων.



Εικόνα 12 Λυοφυλιωτής Gellert CryoDryer 20(SUPERCO Engineering, Germany)

5.4. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ

Ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων των δειγμάτων έγινε με την τεχνική της αέρια χρωματογραφίας συζευγμένη με ανιχνευτή ιονισμού -φλόγας (GC-FID). Για την ταυτοποίηση και την ανάλυση των λιπαρών οξέων των δειγμάτων με την τεχνική της GC-FID έπρεπε να προηγηθεί η μετεστερεοποίηση τους, δηλαδή η μετατροπή τους σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος των Christie et al. (2001) με μικρές τροποποιήσεις. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή λυοφυλιωμένα δείγματα γιαουρτιού μετεστεροποιήθηκαν απευθείας σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, χωρίς να έχει προηγηθεί η εκχύλιση του λίπους. Η μετεστεροποίηση πραγματοποιήθηκε με χρήση διαλύματος καυστικού καλίου (KOH) σε μεθανόλη (MeOH) και διαλύματος τριφθοριούχου βορίου (BF₃).

Σε ζυγό ακριβείας, από το λυοφυλιωμένο δείγμα ζυγίστηκαν 120-160 mg και μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα των 10ml. Στη συνέχεια με μικροπιπέτα προστέθηκαν 2ml διαλύματος καυστικού καλίου (KOH) σε μεθανόλη (MeOH) συγκέντρωσης 0,5M και ακολουθήσε ανάμειξη σε Vortex. Ο δοκιμαστικός σωλήνας, τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο στους 50°C για 30min. Μετά την εξαγωγή του δοκιμαστικού σωλήνα από το υδατόλουτρο, προστέθηκαν 2ml διαλύματος μεθανολικού τριφθοριούχου βορίου (BF₃), έγινε ανάμειξη στο vortex και επανατοποθετήθηκε στο υδατόλουτρο για 30min στους 50 °C. Αφού ολοκληρώθηκε και αυτό το στάδιο, είχε ολοκληρωθεί και η μεθυλεστεροποίηση των λιπαρών οξέων. Ακολούθως προστέθηκαν 3ml εξανίου (C₆H₁₄), αναμίχθηκαν με τη χρήση του Vortex και το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία για 10min, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός των φάσεων. Το εξάνιο (C₆H₁₄) αποτελούσε την άνω φάση στην οποία περιέχονταν και οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAMES). Από την άνω φάση λήφθηκε 1ml και μεταφέρθηκε σε φιαλίδια συμβατά με τον αέριο χρωματογράφο (GC-FID) για τον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων.

Αφού ολοκληρώθηκε η προετοιμασία των δειγμάτων, ακολουθήσε η ανάλυσή τους με αέρια χρωματογραφία(GC-FID). Ο προσδιορισμός των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων διεξήχθη με αέριο χρωματογράφο GC-17A (Shimadzu, Kyoto, Japan), ο οποίος ήταν συζευγμένος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Για τον διαχωρισμό των FAMES επιλέχθηκε τριχοειδής στήλη (Supelco, SP-2560, Fused Silica). Το φέρον

αέριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ήλιο (He)(0,66 ml/min), με συνολική ροή ml/min, split ratio και συνολικό χρόνο ανάλυσης 80min περίπου για κάθε δείγμα.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω πρόγραμμα θερμοκρασιών

- Η θερμοκρασία του εισαγωγέα είχε οριστεί στους 250 °C
- Η θερμοκρασία του ανιχνευτή είχε οριστεί στους 270 °C
- Η θερμοκρασία της στήλης είχε οριστεί στους 45 °C

Για την επεξεργασία και την ολοκλήρωση των κορυφών, των χρωματογραφημάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό GC solution software version. Η ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων έγινε συγκρίνοντας τον χρόνο έκλουσης των αγνώστων FAMES με τους αντιστοίχους χρόνους πρότυπων διαλυμάτων λιπαρών οξέων στη βιβλιογραφία. Το επί τοις εκατό (%) ποσοστό του κάθε λιπαρού οξέος υπολογίστηκε με βάση το εμβαδόν της κορυφής του.



Εικόνα 13 Αέριος Χρωματογράφος GC-17A (Shimadzu, Kyoto, Japan)

5.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΗΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Ο διαχωρισμός και ο προσδιορισμός των αρωματικών και πηητικών συστατικών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου συνδεδεμένο με φασματογράφο μάζας.

Η παραλαβή των αρωματικών συστατικών από το κάθε δείγμα πριν την εισαγωγή στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της στέρεας μικροεκχύλισης (Solid Phase Microextraction, SPME). Η προετοιμασία των δειγμάτων για την μικροεκχύλιση ήταν η εξής:

Σε ζυγό ακριβείας ζυγίστηκαν 3,5gr από κάθε λυοφυλιωμένο δείγμα τυριού, πολτοποιήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν με την ταυτόχρονη προσθήκη 10,4 ml απιονισμένου νερού, 1gr θεικού νατρίου και 100 μl πρότυπου διαλύματος κυκλοεξανόνης συγκέντρωσης 1000 ppm. Στη συνέχεια 5 gr από το παραπάνω μίγμα, μεταφέρθηκαν σε ειδικό φιαλίδιο των 22ml (Clear Vial Screw Top Hole Cap with PTFE/ Silicone Septa) το οποίο κλείνει ερμητικά με βιδωτό πλαστικό καπάκι, αφού πρώτα τοποθετήθηκε μαζί με το μίγμα και ένα μαγνητάκι για την ανάδυσή του. Το φιαλίδιο μεταφέρθηκε σε υδατόλουτρο (70 °C) σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα υπό ανάδευση. Όταν η θερμοκρασία έφτασε 70 °C, η βελόνα προσαρμόστηκε στο φιαλίδιο και παρέμεινε για 5min με την ίνα στο εσωτερικό της. Η ίνα στη συνέχεια εξήλθε και παρέμεινε στο φιαλίδιο για 30 min, έτσι ώστε να απορροφηθούν τα πτητικά συστατικά του δείγματος. Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (grey) SUPELCO. Ακολούθως η ίνα τοποθετήθηκε στον εισαγωγέα δείγματος του αέριου χρωματογράφου, όπου και πραγματοποιήθηκε η έγχυση των συστατικών. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία, η ίνα καθαρίστηκε σε ειδικό όργανο, ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα ουσιών τα οποία ενδεχομένως να αλλοίωναν τα αποτελέσματα στην επόμενη χρήση της.

Για τον προσδιορισμό και τον διαχωρισμό των πτητικών συστατικών η τεχνική της στέρεας μικροεκχύλισης SPME συνδυάστηκε με αέρια χρωματογραφία (GC) και φασματομετρία μάζας (MS), σε αέριο χρωματογράφο (GC-17A, Shimadzu Kyoto, Japan) συνδεδεμένο με φασματοφωτόμετρο μάζας (GC/MS-QP5050, Shimadzu Kyoto, Japan). Για τον διαχωρισμό επιλέχθηκε τριχοειδής στήλη DB-5MS με εσωτερική διάμετρο 0,25 mm, μήκος 30 m και πάχος μεμβράνης 0,25 μm. Για την μέθοδο που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο το ήλιο (He) με ρυθμό ροής 45ml/min και θερμοκρασία έγχυσης 250°C.

Η ταυτοποίηση των πτητικών ουσιών έγινε από το φάσμα μαζών σε συνδυασμό με τις βιβλιοθήκες φασμάτων μαζών WILLEY7, NIST08 & NIST08s μέσω του

προγράμματος software GCMS solutions version. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός έγινε ως προς το εσωτερικό πρότυπο κυκλοεξανόνης με βάση την σχέση :

$$\text{Area προτύπου/συγκέντρωση προτύπου} = \text{Area ουσίας/ συγκέντρωση ουσίας}$$



Εικόνα 14 Συσκευή GC-MS (QP5050, Shimadzu, Kyoto, Japan)

5.6. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η στατιστική επεξεργασία έγινε με χρήση του λογισμικού Statgraphics Centurion XVII (Manugistics, Inc., Rockville, MD, USA). Ελέγχθηκε η διαφορά των μέσων όρων των αποτελεσμάτων όλων των αναλύσεων στα είδη τυριών τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκαν με την μέθοδο της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς σε επίπεδο σημαντικότητας 95% ($P < 0.05$).

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1.ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

6.1.1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΥΡΙΩΝ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΟΣ

Στον πίνακα 9 παρουσιάζεται η σύσταση των τυριών τυρογάλακτος που επιλέχθηκαν και αναλυθήκαν στην συγκεκριμένη μελέτη. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα (%) του λίπους, των πρωτεϊνών, της ξηρής ουσίας- υγρασίας, της τέφρας και του αλατιού (NaCl). Επιπλέον, παρουσιάζονται και οι τιμές του pH και της ενεργότητας νερού (a_w) των δειγμάτων.

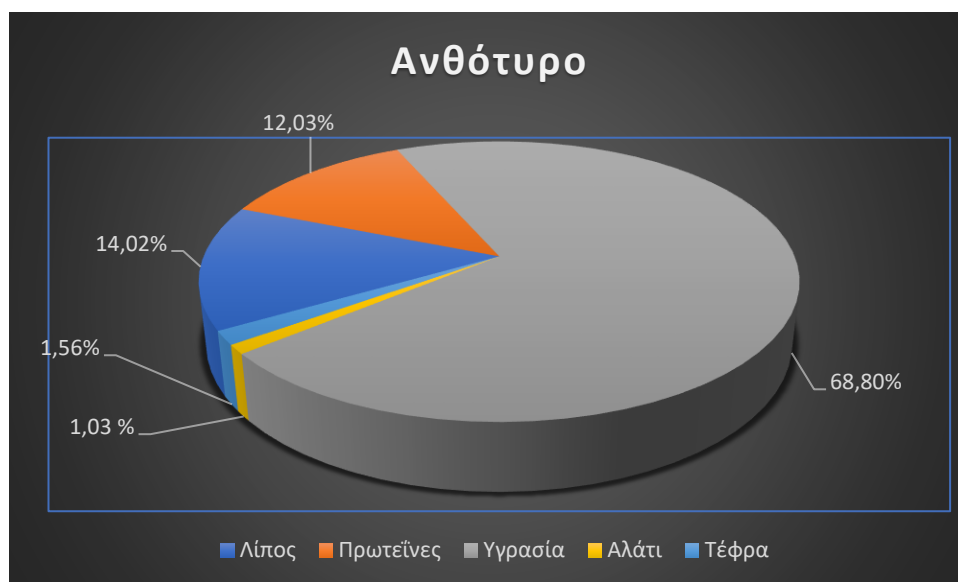
Πίνακας 10 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τυριών τυρογάλακτος

	<i>Ανθότυρο Νοπό</i>		<i>Μανούρι</i>		<i>Μυζήθρα Ξηρή</i>		<i>P-Value</i>
<i>n</i>	30		11		11		
	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	
<i>Fat (%)</i>	14,024 ^a	6,584	48,422 ^b	5,114	19,769 ^c	10.26	0,0000
<i>FDM</i> ¹ (%)	43,02 ^a	11,407	80,817 ^b	2,702	36,039 ^a	16,624	0,0000
<i>Proteins (%)</i>	12,03 ^a	2,147	10,716 ^a	1,839	20,832 ^b	5.994	0,0000
<i>PDM</i> ² (%)	40,856 ^a	7,989	18,131 ^b	4,085	38,462 ^a	13,769	0,0000
<i>Moisture (%)</i>	68,8 ^a	6,358	40,849 ^b	4,376	45,342 ^b	10.238	0,0000
<i>Salt (%)</i>	1,031 ^a	0,559	1,035 ^a	0,357	4,12 ^b	1.718	0,0000
<i>DM</i> ³ (%)	30,818 ^a	6,589	59,151 ^b	4,38	54,658 ^b	10,238	0,0000
<i>Ash (%)</i>	1,555 ^a	0,54	1,83 ^a	0,496	5,224 ^b	2.021	0,0000
<i>Aw</i>	0,992 ^a	0,005	0,976 ^b	0,008	0,926 ^c	0.028	0,0000
<i>pH</i>	5,623 ^a	0,493	5,734 ^a	0,621	5,743 ^a	0.587	0,7498
<i>Pr/Fat</i> ⁵	1,015 ^a	0,509	0,227 ^b	0,062	1,461 ^c	0,762	0,0000

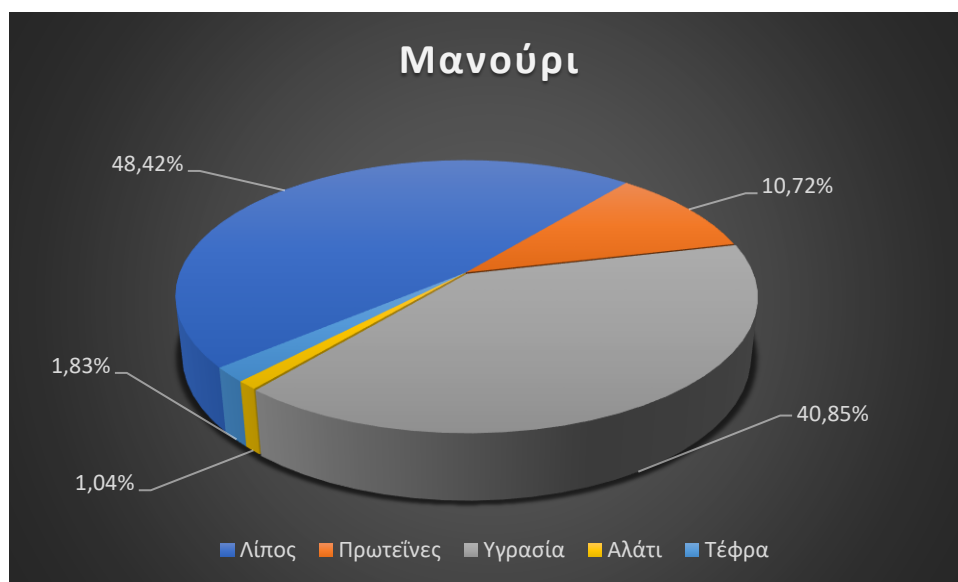
a, b, c: Μέσοι όροι ευρισκόμενοι στην ίδια σειρά(γραμμή) ακολουθούμενοι από το ίδιο γράμμα, δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά ($P>0,05$)

1: *Fat in dry matter*- Λίπος επί ξηρού, 2: *Protein in dry matter*- Πρωτεΐνες επί ξηρού, 3: *Dry Matter*- Ξηρή Ουσία, 4: Λόγος πρωτεϊνών/ λίπους, 5:

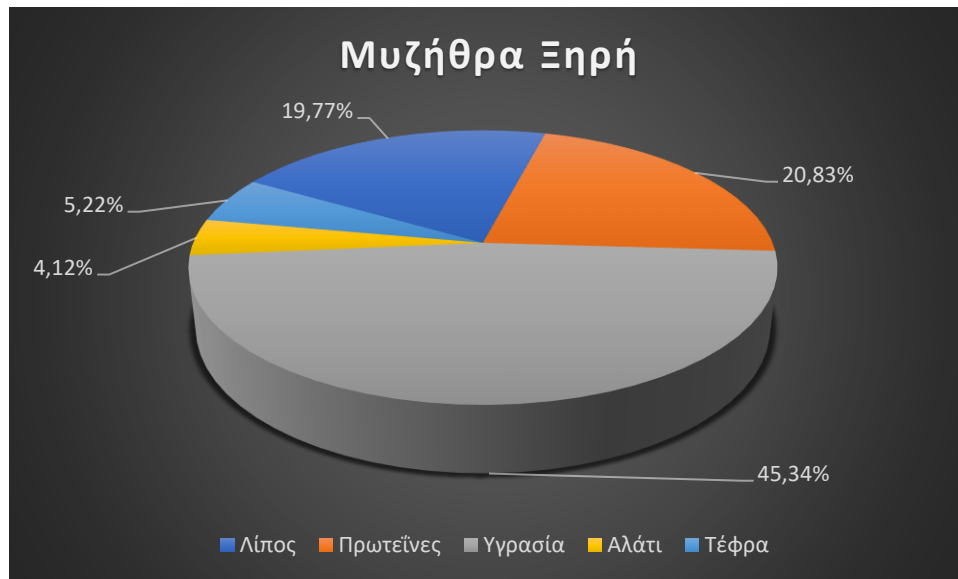
Στα διαγράμματα 1, 2 και 3 παρουσιάζεται η μέση σύσταση των δειγμάτων των τριών διαφορετικών ειδών τυριών τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα στα 5 κύρια συστατικά του τυριού.



Διάγραμμα 1 Μέση σύσταση των δειγμάτων ανθότυρου



Διάγραμμα 2 Μέση σύσταση των δειγμάτων του τυριού Μανούρι



Διάγραμμα 3 Μέση σύσταση των δειγμάτων της ξηρής Μυζήθρας

Λίπος

Η λιποπεριεκτικότητα των τυριών τυρογάλακτος, επηρεάζεται κυρίως από την σύσταση του τυρογάλακτος, από την προσθήκη γάλακτος ή κρέμας γάλακτος και από την τεχνολογία παρασκευής και τον χρόνο θέρμανσης. Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης κατά την παρασκευή μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερη κατακράτηση λίπους σε τυριά τύπου ricotta (Kaminarides, 2015). Από τα στοιχεία του πίνακα 9 η μέση λιποπεριεκτικότητα των τυριών τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκαν παρουσίαζε σημαντική στατιστική διαφορά ($P < 0.05$) όπως αναμενόταν. Η μέση λιποπεριεκτικότητα επί της ξηρής ουσίας των δειγμάτων από το τυρί Μανούρι, το οποίο είναι καταχωρημένο ως ΠΟΠ, ήταν 80,817% και ήταν μέσα στα όρια που επιβάλλει η νομοθεσία, δηλαδή να έχει τουλάχιστον 70% λίπος επί ξηρού. Η μέση λιποπεριεκτικότητα των δειγμάτων του Ανθότυρου ήταν 14,024 %, τιμή η οποία είναι χαμηλότερη από την λιποπεριεκτικότητα του Ανθότυρου που σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία κυμαίνεται μεταξύ 15.5-16.5% (Tsiotsias, Savvaidis, Vassila, Kontominas, & Kotzekidou, 2002) (Andrikopoulos, και συν., 2003) (Bintsis & Papademas, 2023). Η ίδια τάση υπάρχει και στη μέση τιμή που λαμβάνει το λίπος επί της ξηρής ουσίας των δειγμάτων ανθότυρου που είναι 43,02 %, ενώ σύμφωνα με τον ΚΤΠ πρέπει να είναι τουλάχιστον 70%.

Υγρασία-Ξηρή Ουσία

Από τα στοιχεία που παρατίθενται στον πίνακα 9 φαίνεται ότι η μέση τιμή της υγρασίας και των τριών διαφορετικών τυριών τυρογάλακτος δεν ξεπερνά το 70%. Για τα

δείγματα του τυριού Μανούρι η μέση τιμή της υγρασίας είναι 40,856%, οπότε είναι μέσα στα όρια που έχουν θεσπιστεί σύμφωνα με τον ελληνικό Κώδικα Τροφίμων και Ποτών όπου η μέγιστη περιεκτικότητα σε υγρασία δεν πρέπει να ξεπερνάει το 60%. Η περιεκτικότητα σε υγρασία των δειγμάτων του Μανουριού ήταν χαμηλότερη από αυτήν της Ξηρής Μυζήθρας, ενώ πρόκειται για ένα νωπό τυρί σε αντίθεση με τη Μυζήθρα που ξηραίνεται. Η υψηλή λιποπεριεκτικότητα του Μανουριού, ενδεχομένως, να συνδέεται με την χαμηλή υγρασία. Η παρουσία των λιποσφαιρίων στο πρωτεϊνικό δίκτυο δημιουργεί μεγαλύτερους πόρους, οι οποίοι πιθανόν να διευκολύνουν τη στράγγιση μειώνοντας έτσι την περιεκτικότητα της υγρασίας (Walstra, Geurts, Noomen, A, & Van Boekel, 1999). Μεταξύ των δειγμάτων της Ξηρής Μυζήθρας και του Μανουριού δεν υπήρχε σημαντική στατιστική διαφορά, ενώ η υγρασία των δειγμάτων του Ανθότυρου διέφερε στατιστικά σημαντικά από τα άλλα δυο είδη τυριών τυρογάλακτος του πειράματος ($P < 0.05$). Η μέση τιμή της περιεκτικότητας σε υγρασία στα δείγματα του Ανθότυρου ήταν 68,8%, τιμή που τοποθετείται εντός του εύρους των τιμών που λαμβάνει η υγρασία, σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία το οποίο είναι 65-70% (Bintsis & Papademas, 2023) (Tsiotsias, Savvaidis, Vassila, Kontominas, & Kotzekidou, 2002) (Kalogridou-Vassiliadou, Tzanetakis, & Litopoulou-Tzanetaki, 1993) (Papageorgiou, Bori, & Mantis, 1996) αλλά και εντός των ορίων σύμφωνα με τον Ελληνικό Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, όπου δεν πρέπει να ξεπερνά το 70%.

Πρωτεΐνες

Από τα στοιχεία του πίνακα 9 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα των πρωτεϊνών μεταξύ των δειγμάτων των τυριών Ανθότυρο και Μανούρι δε διέφερε στατιστικά σημαντικά ($P > 0.05$). Ωστόσο, υπήρξε σημαντική στατιστική διαφορά ($P < 0.05$) στην περιεκτικότητα των πρωτεϊνών μεταξύ της ξηρής Μυζήθρας και των υπολοίπων ειδών τυριών τυρογάλακτος του πειράματος. Η χαμηλότερη μέση περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες εντοπίζεται στα δείγματα του τυριού Μανούρι, η οποία είναι 10,72%, τιμή που τοποθετείται εντός του εύρους τιμών της περιεκτικότητας των πρωτεϊνών για το συγκεκριμένο είδος τυριού, το οποίο κυμαίνεται από 7.5% έως 10.9% σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Andrikopoulos, και συν., 2003) (Bintsis & Papademas, 2023) (Kalantzopoulos, 1993) (Kaminarides, Nestoratos, & Massouras, 2013) (Danezis, και συν., 2020). Η υψηλή λιποπεριεκτικότητα του Μανουριού, η οποία προκύπτει από την προσθήκη κρέμας γάλακτος, συμβάλλει στη μείωση της

περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες, γιατί πρόκειται για ένα γαλακτοκομικό προϊόν πλούσιο σε λίπος με χαμηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών.

Η Ξηρή Μυζήθρα ήταν το τυρί τυρογάλακτος με την υψηλότερη μέση περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες σε ποσοστό 20,83%. Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι ξεπερνούσε σε ποσοστό τη συγκέντρωση του λίπους (19,77%).

Τέφρα

Το ποσοστό της τέφρας μεταξύ των δειγμάτων Ανθότυρου και Μανουριού δε διέφερε στατιστικά σημαντικά ($P>0.05$). Ωστόσο, υπήρχε σημαντική στατιστική διαφορά ($P<0.05$) μεταξύ των δειγμάτων Ξηρής Μυζήθρας και των υπολοίπων ειδών τυριών. Το ποσοστό τέφρα στα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας ήταν 5,224% , τιμή ιδιαίτερα υψηλή και ειδικά σε σύγκριση με τα υπόλοιπα τυριά τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα όπου η τέφρα ήταν 1,555 % και 1,83 % για το Ανθότυρο και το Μανούρι αντίστοιχα.

6.1.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Η αξιολόγηση του χρώματος των δειγμάτων του Ανθότυρου, του Μανουριού και της Ξηρής Μυζήθρας έγινε σύμφωνα με την κλίμακα CIELab και η μέση τιμή των συντεταγμένων L,a,b παρατίθενται στον πίνακα 10.

Πίνακας 11 Συντεταγμένες χρώματος L,a,b της κλίμακας CIELab των τυριών τυρογάλακτος

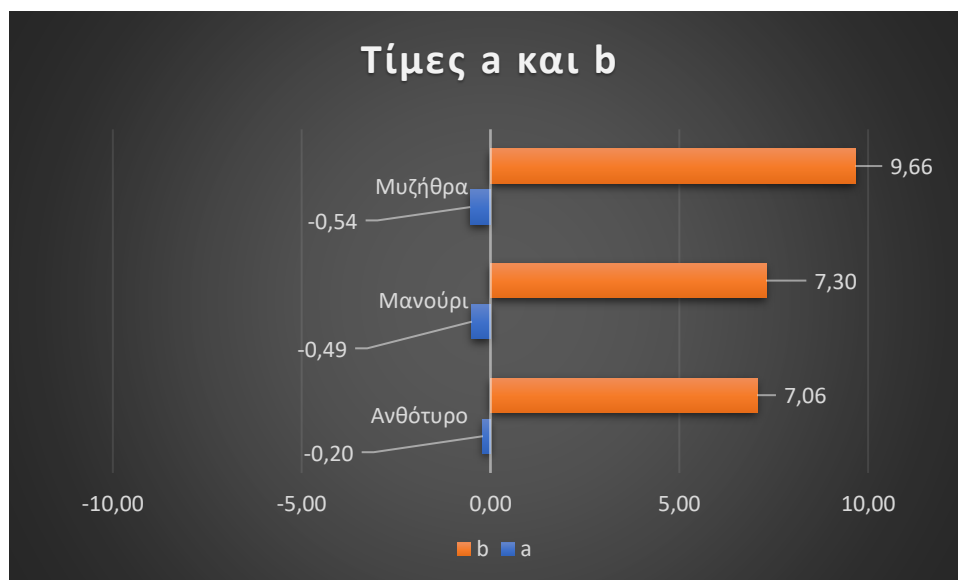
	<i>Ανθότυρο</i>		<i>Μανούρι</i>		<i>Μυζήθρα Ξηρή</i>		<i>P- Value</i>
<i>n</i>	30		11		11		
	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	
L	85.19 ^a	2.429	84.418 ^{ab}	1.68	82.436 ^b	3.557	0,0149
a	-0.2 ^a	0.731	-0.491 ^a	0.367	-0.536 ^a	0.593	0,2296
b	7.06 ^a	1.196	7.3 ^a	0.755	9.663 ^b	0.754	0,0000

a, b, c: Μέσοι όροι ευρισκόμενοι στην ίδια σειρά(γραμμή) ακολουθούμενοι από το ίδιο γράμμα, δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά ($P>0,05$),

n= αριθμός δειγμάτων, Mean= Μέση Τιμή, S.D.= Τυπική Απόκλιση

Το χρώμα των τυριών εξαρτάται από το είδος γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε, τη λιποπεριεκτικότητα αλλά και την τεχνολογία παρασκευής. Η κλίμακα L (Lightness) αντιπροσωπεύει τη φωτεινότητα του χρώματος και οι τιμές που λαμβάνει είναι από 0 έως 100 για το μαύρο και το λευκό χρώμα αντίστοιχα. Η μέση τιμή που έλαβε η κλίμακα L από την ανάλυση των δειγμάτων Ανθότυρου και του Μανουριού ήταν 85,19 και 84,418 αντίστοιχα και δε διέφεραν στατιστικά σημαντικά. Ενώ για τα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας έλαβε μέση τιμή 82,436 και διέφερε στατιστικά σημαντικά ($P < 0.05$) με τα δείγματα του Ανθότυρου. Σε έρευνα, που περιλάμβανε και τον προσδιορισμό του χρώματος ελληνικών παραδοσιακών τυριών, η τιμή της L, δειγμάτων Ξηρής Μυζήθρας ήταν 82,45 σύμφωνα με τους Kasarian *et al* (Kasarian, Dičáková, Dudriková, & Bystrický, 2014). Συνολικά οι υψηλές τιμές της κλίμακας L και για τα τρία δείγματα υποδηλώνουν το έντονο λευκό χρώμα των τυριών. Το λευκό χρώμα των τυριών οφείλεται στη σκέδαση του φωτός από τα πρωτεϊνικά μόρια στο φάσμα του ορατού (Sameer, Ganguly, Khetra, & Sabikhi, 2020).

Οι κλίμακες a και b είναι οι συντεταγμένες του χρώματος και λαμβάνουν τιμές από -60 έως +60. Όταν η κλίμακα a λαμβάνει αρνητικές τιμές, αντιπροσωπεύει το πράσινο χρώμα, ενώ, όταν λαμβάνει θετικές, το κόκκινο και η κλίμακα b το μπλε και το κίτρινο αντίστοιχα. Στο *διάγραμμα 4* απεικονίζονται οι τιμές των κλιμάκων a και b



Διάγραμμα 4 Μέση τιμή κλιμάκων a και b των τυριών τυρογάλακτος του πειράματος

Οι τιμές της κλίμακας b για το Ανθότυρο, το Μανούρι και την ξηρή Μυζήθρα δεν διέφεραν στατιστικά σημαντικά ($P>0,05$) και ήταν -0.20, -0.49 και -0.54 αντίστοιχα. Το γεγονός ότι έλαβε αρνητικές τιμές υποδηλώνει την παρουσία του πράσινου χρώματος σε πολύ μικρό ποσοστό. Το πράσινο χρώμα στα τυριά τυρογάλακτος οφείλεται στην ύπαρξη ριβοφλαβίνης στον ορό γάλακτος. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του ορού γάλακτος τόσο υψηλότερη είναι και η συγκέντρωση της ριβοφλαβίνης και εν συνεχεία και πιο έντονο το πράσινο χρώμα στα γαλακτοκομικά προϊόντα (Shelke, Sabikhi, Khetra, Ganguly, & Baig, 2022).

Η μέση τιμή που έλαβε η κλίμακα a κατά τον προσδιορισμό του χρώματος δεν παρουσίασε σημαντική στατιστική διαφοροποίηση ($P>0,05$) για τα δείγματα του Ανθότυρου και του Μανουριού και ήταν 7,06 και 7,3 αντίστοιχα. Ωστόσο, η κλίμακα b για τα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας έλαβε την τιμή 9,66 και διέφερε στατιστικά σημαντικά ($P<0,05$) από τα υπόλοιπα δυο. Σε όλα τα είδη τυριών τυρογάλακτος η κλίμακα b έλαβε θετικές τιμές υποδηλώνοντας την τάση κίτρινου χρώματος στο σώμα των τυριών. Το κίτρινο χρώμα στα τυριά και στα γαλακτοκομικά προϊόντα οφείλεται στη συγκέντρωση των καροτενίων όπως το β-καροτένιο (Govari, Iliadis, Papageorgiou, & Fletouris, 2022).

6.2. ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

6.2.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΦΗΣ

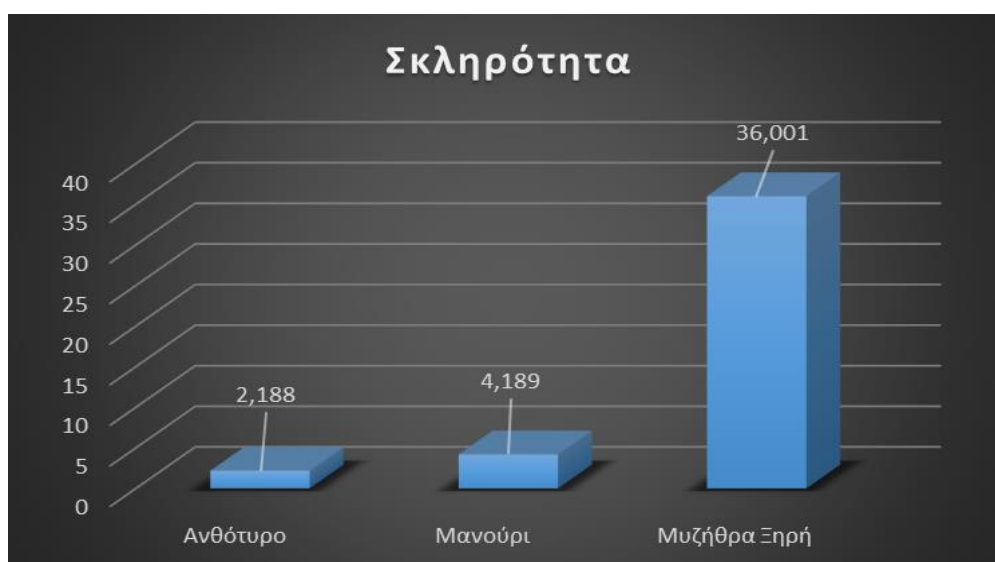
Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των τυριών, όπως η σκληρότητα, η ελαστικότητα, η συνεκτικότητα, το κομμώδες και η μασητικότητα, παρατίθενται στον πίνακα 12 δίνοντας μια εικόνα για τη δομή και την υφή των τυριών τυρογάλακτος. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό είναι η σκληρότητα, η οποία εξαρτάται από τη περιεκτικότητα και την αναλογία λίπους, της υγρασίας και των πρωτεϊνών.

Πίνακας 12 Μηχανικά χαρακτηριστικά των τυριών τυρογάλακτος

	<i>Ανθότυρο</i>		<i>Μανούρι</i>		<i>Μυζήθρα Ξηρή</i>		<i>P-Value</i>
<i>n</i>	30		11		11		
	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	
Σκληρότητα (N)	2.188 ^a	0.904	4.289 ^a	1.39	36.001 ^b	18.243	0,0000
Συνεκτικότητα (Nmm)	0.393 ^a	0.045	0.423 ^a	0.085	0.521 ^b	0.066	0,0000
Κομμιώδες (Nmm)	0.862 ^a	0.374	1.785 ^a	0.643	18.309 ^b	9.221	0,0000
Μασητικότητα (Nmm)	0.831 ^a	0.372	1.712 ^a	0.628	16.218 ^b	9.462	0,0000
Ελαστικότητα (mm)	0.956 ^a	0.065	0.955 ^a	0.021	0.958 ^a	0.051	0,7642

a, b, c: Μέσοι όροι ευρισκόμενοι στην ίδια σειρά(γραμμή) ακολουθούμενοι από το ίδιο γράμμα, δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά ($P>0,05$),

n= αριθμός δειγμάτων, Mean= Μέση Τιμή, S.D.= Τυπική Απόκλιση



Διάγραμμα 5 Σκληρότητα τυριών τυρογάλακτος

Οι τιμές της σκληρότητας για τα δείγματα του Ανθότυρου και του Μανουριού ήταν 2,188 N και 4,289 N αντίστοιχα και δε διέφεραν στατιστικά σημαντικά ($P>0,05$). Ωστόσο, για τα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας η μέση τιμή της σκληρότητα ήταν 36,001 N, τιμή ιδιαίτερα υψηλή και διέφερε στατιστικά σημαντικά ($P<0,05$) από τα υπόλοιπα τυριά τυρογάλακτος. Η σκληρότητα είναι ένα χαρακτηριστικό που εξαρτάται κυρίως από τις πρωτεΐνες, την υγρασία ως προς το σύνολο των συστατικών άνευ λίπους (MNFS) και από την τέφρα. Η μέση τιμή της πρωτεΐνοπεριεκτικότητας των δειγμάτων

της Ξηρής Μυζήθρας ήταν πολύ υψηλή, γεγονός που δικαιολογεί σχηματισμό ενός ισχυρού πρωτεϊνικού πλέγματος και ακολούθως την παραγωγή προϊόντων με πολύ σταθερή και συνεκτική δομή (Gunasekaran & Mehmet, 2003) (Soodam, Ong, Powell, Kentish, & Sally, 2014). Επίσης, η αυξημένη σκληρότητα των δειγμάτων της Ξηρής Μυζήθρας ενδεχομένως να οφείλεται στο υψηλό ποσοστό τους σε τέφρα. Η συγκέντρωση των ανόργανων αλάτων (Ca, Mg, K) που περιέχονται στην τέφρα είναι συνδεδεμένα με τη δομή των γαλακτοκομικών προϊόντων (Kaminarides, Dimopoulos, Zoidou, & Moatsou, 2015). Σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση της δομής και στην αύξηση του χαρακτηριστικού της σκληρότητας φαίνεται να κατέχει η συγκέντρωση του αδιαλυτοποιημένου ασβεστίου (Ca) που σχετίζεται με τις καζεΐνες (Lucey, Johnson, & Horne, 2003). Η μέση σκληρότητα των δειγμάτων του Μανουριού ήταν πολύ χαμηλότερη από αυτά της Ξηρής Μυζήθρας, ενώ τα δείγματά του είχαν χαμηλότερη μέση τιμή στην περιεκτικότητα της υγρασίας και αυτό οφείλεται στην πολύ υψηλή λιποπεριεκτικότητά τους. Το μεγάλο ποσοστό σε λίπος στα τυριά έχει ως αποτέλεσμα την αποδυνάμωση του πρωτεϊνικού πλέγματος, παράγοντας έτσι μαλακότερα τυριά (Kaminarides, Nestoratos, & Massouras, 2013).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές δεν παρουσιάστηκαν στην Ελαστικότητα ανάμεσα στα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος που χρησιμοποιήθηκαν ($P > 0,05$). Η Συνεκτικότητα των δειγμάτων του Ανθότυρου και του Μανουριού δε διέφεραν στατιστικά σημαντικά ($P > 0,05$) και οι τιμές που έλαβε ήταν 0,393 N·mm και 0,423 N·mm αντίστοιχα. Ωστόσο, υπήρξε σημαντική στατιστική διαφορά στην Συνεκτικότητα μεταξύ των δειγμάτων της Ξηρής Μυζήθρας και των υπολοίπων ειδών, η οποία ήταν 0,521 N·mm.

6.3.ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΛΙΠΑΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ GC-FID

Ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων των ελληνικών τυριών τυρογάλακτος Ανθότυρο, Μανούρι και Μυζήθρα Ξηρή πραγματοποιήθηκε με την χρήση της τεχνικής GC-FID. Η ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων έγινε συγκρίνοντας τον χρόνο έκλουσης των αγνώστων FAMES με τους αντιστοίχους χρόνους πρότυπων διαλυμάτων λιπαρών οξέων στη βιβλιογραφία. Το επί τοις εκατό (%) ποσοστό του κάθε λιπαρού οξέος υπολογίστηκε με βάση το εμβαδόν της κορυφής του. Στον πίνακα παρατίθενται τα λιπαρά οξέα που τακτοποιήθηκαν καθώς και η εκατοστιαία περιεκτικότητά τους.

Πίνακας 13 Σύνθεση της λιπαρής φάσης των τυριών τυρογάλακτος

	<i>Ανθότυρο</i>		<i>Μανούρι</i>		<i>Μυζήθρα Ξηρή</i>		<i>P-Value</i>
<i>n</i>	30		11		11		
	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	
C4:0	0,925 ^a	0,25	1,378 ^b	0,34	1,260 ^b	0,18	0,0000
C6:0	1,010 ^a	0,30	1,520 ^b	0,32	1,2 ^a	0,25	0,0001
C8:0	1,213 ^a	0,44	1,894 ^c	0,36	1,552 ^b	0,33	0,0001
C10:0	4,52 ^a	1,79	6,977 ^b	1,04	5,989 ^b	1,23	0,0001
C11:0	0,165 ^a	0,04	0,187 ^a	0,03	0,166 ^a	0,02	0,2224
C12:0	3,476 ^a	0,95	4,397 ^b	0,60	3,658 ^a	0,54	0,0095
C13:0	0,113 ^a	0,01	0,109 ^a	0,01	0,120 ^a	0,02	0,3674
C14:0	10,175 ^a	1,82	11,353 ^a	0,51	10,222 ^a	0,86	0,0743
Ci15:0	0,213 ^a	0,03	0,224 ^a	0,03	0,233 ^a	0,05	0,2825
C14:1	0,723 ^b	0,33	0,330 ^a	0,14	0,548 ^{ab}	0,18	0,0007
C15:0	0,993 ^a	0,20	0,994 ^a	0,06	0,902 ^a	0,26	0,3849
C15:1	0,247 ^a	0,05	0,432 ^a	0,51	0,257 ^a	0,06	0,1048
C16:0	31,359 ^b	2,98	28,326 ^a	2,17	28,0181 ^a	1,18	0,0003
Ci:17	0,497 ^a	0,19	0,664 ^b	0,05	0,413 ^a	0,32	0,0208
C16:1n9	0,857 ^b	0,26	0,743 ^{ab}	0,06	0,672 ^a	0,1	0,0356
C16:1n7	0,517 ^a	0,19	0,407 ^a	0,04	0,584 ^b	0,18	0,0468
C17:0	0,688 ^a	0,12	0,741 ^a	0,09	0,774 ^a	0,05	0,0565
C17:1	0,314 ^b	0,08	0,335 ^b	0,07	0,195 ^a	0,08	0,0001
C18:0	10,913 ^a	1,45	10,957 ^a	1,05	13,974 ^b	2,68	0,0000
C18:1n9c	25,661 ^b	3,91	23,030 ^a	1,34	23,465 ^{ab}	2,41	0,0383
C18:2n6t	0,254 ^a	0,10	0,345 ^b	0,08	0,301 ^{ab}	0,08	0,0295
C18:2n6c	2,780 ^a	1,32	2,153 ^a	0,18	2,375 ^a	0,24	0,1877
C20:0	0,289 ^a	0,12	0,351 ^a	0,08	0,345 ^a	0,23	0,9941
CLA	0,852 ^a	0,32	1,065 ^b	0,19	1,240 ^b	0,27	0,0012
Others	1,379 ^a	0,64	1,163 ^a	0,28	1,7 ^a	0,31	0,0598

a, b, c: Μέσοι όροι ευρισκόμενοι στην ίδια σειρά(γραμμή) ακολουθούμενοι από το ίδιο γράμμα, δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά ($P>0,05$),

n= αριθμός δειγμάτων, *Mean*= Μέση Τιμή, *S.D.*= Τυπική Απόκλιση

Για τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων βραχείας, μεσαίας και μακράς αλύσου χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις (Prandini, Sigolo, & Piva, 2011).

1. Λιπαρά Οξέα Βραχείας Αλύσου (SCFA): (C4:0-C9:0)
2. Λιπαρά Οξέα Μεσαίας Αλύσου (MCFA): (C:10-C15:1)
3. Λιπαρά Οξέα Μακράς Αλύσου (LCFA): (C16:0- C22:6 ω-3)

Για τον προσδιορισμό των διατροφικών δεικτών αθηρωμάτωσης και θρομβογένεσης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις (Ulbricht & Southgate, 1991).

Δείκτης Αθηρωμάτωσης (AI)= [(C12:0+(4×C14:0)+C16:0)/(MUFA+PUFA)]

Για τον προσδιορισμό των επιθυμητών υποχοληστερολαιμικών λιπαρών οξέων (Hypocholesterolemic Fatty Acids, DFA) οξέων και των υπερχοληστερολαιμικών λιπαρών οξέων (Hypocholesterolemic Fatty Acids, OFA) χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις:

DFA= (UFA+C18:0) (Osmari, Cecato, Macebo, & Souza, 2011)

OFA= C12:0+C14:0+C16:0 (Paszcyk & Luczynska, 2020)

Η αναλογία των υποχοληστερολαιμικών λιπαρών οξέων και των υπερχοληστερολαιμικών λιπαρών οξέων (H/H) υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

H/H = (C18:1n9+C18:2n6+C18:3n3)/(C12:0+C14:0+C16:0)

Στον πίνακα 14 παρατίθενται τα σύνολα των λιπαρών οξέων καθώς και οι διατροφικοί δείκτες και οι δείκτες ποιότητας.

Πίνακας 14 Σύνολα λιπαρών οξέων (%) και διατροφικοί δείκτες σε τυριά τυρογάλακτος (Ανθότυρο Νωπό, Μανούρι, Μυζήθρα Ξηρή)

	<i>Ανθότυρο</i>		<i>Μανούρι</i>		<i>Μυζήθρα Ξηρή</i>		<i>P-Value</i>
<i>n</i>	30		11		11		
	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	<i>Mean</i>	<i>S.D.</i>	
Σ SFA¹	66,410 ^a	4,256	69,996 ^b	1,847	68,322 ^{ab}	2,748	0,0199
Σ UFA²	32,211 ^a	4,548	28,840 ^b	1,667	29,978 ^{ab}	2,568	0,0311
Σ MUFA³	28,333 ^b	3,501	25,277 ^a	1,662	26,061 ^a	2,403	0,0097
Σ PUFA⁴	3,878 ^a	1,216	3,564 ^a	0,356	3,917 ^a	0,323	0,6029
Σ SCFA⁵	3,115 ^a	0,939	4,792 ^b	0,996	3,562 ^a	1,080	0,0001
Σ MCFA⁶	20,571 ^a	4,475	24,959 ^b	2,232	22,052 ^{ab}	2,263	0,0067
Σ LCFA⁷	77,152 ^b	5,188	71,237 ^a	3,120	75,627 ^b	3	0,0020
A.I.⁸	2,406 ^a	0,465	2,722 ^a	0,247	2,438 ^a	0,261	0,0788
DFA⁹	43,124 ^a	3,978	39,797 ^b	2,532	43,952 ^b	3,045	0,0151
OFA¹⁰	55,497 ^a	3,744	59,039 ^b	2,713	54,348 ^a	3,077	0,0049
H/H¹¹	0,64 ^a	0,137	0,58 ^a	0,052	0,64 ^a	0,635	0,3021

a, b, c: Μέσοι όροι ευρισκόμενοι στην ίδια σειρά(γραμμή) ακολουθούμενοι από το ίδιο γράμμα, δεν παρουσιάζουν σημαντική στατιστική διαφορά (P>0,05),

n= αριθμός δειγμάτων, *Mean*= Μέση Τιμή, *S.D.*= Τυπική Απόκλιση

¹SFA-saturated fatty acids, ²Σ UFA-unsaturated fatty acids, ³Σ MUFA- mono-unsaturated fatty acids, ⁴Σ PUFA- poly-unsaturated fatty acids, ⁵ Σ SCFA -short chain fatty acids = C4:0-C9:0, ⁶ Σ MCFA- medium chain fatty acids=C10:0-C15:1, ⁷Σ LCFA-long chain fatty acids=C16:0-CLA, ⁸A.I.-atherogenicity index=(C12:0+C14:0+C16:0)/(UFA), ⁹DFA- hypocholesterolemic fatty acids (Σ UFA+ C18:0), ¹⁰ OFA- hypercholesterolemic fatty acids (Σ SFA- C18:0), ¹¹ H/H- hypocholesterolemic/ hypercholesterolemic ratio

Σύνθεση της λιπαρής φάσης των τυριών τυρογάλακτος

Το προφίλ των λιπαρών οξέων των τυριών τυρογάλακτος Ανθότυρο, Μανούρι και Ξηρή Μυζήθρα παρουσιάζονται στον πίνακα 13. Ταυτοποιήθηκαν 24 λιπαρά οξέα και από αυτά, τα κυρίαρχα και για τα τρία είδη τυριών, ήταν το καπρικό οξύ (C_{10:0}), το

λαουρικό οξύ (C_{12:0}), το παλμιτικό οξύ (C_{16:0}), το στεατικό οξύ (C_{18:0}) και το ελαϊκό οξύ (cis-9 C_{18:1}).

Το ποσοστό των κορεσμένων λιπαρών οξέων (SFA Saturated Fatty Acids) κατά φθίνουσα σειρά ήταν η εξής Μανούρι >Μυζήθρα Ξηρή >Ανθότυρο και οι τιμές που έλαβαν ήταν 69,996 %, 68,322 % και 66,41% αντίστοιχα. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα τυριά και είναι η κυρίαρχη ομάδα των λιπαρών οξέων. Το ποσοστό των τυριών σε SFA σε πληθώρα ερευνών σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών από 64%-75% (Zlatanov, Laskaridis, Feist, & Sagredos, 2002) (Zlatanov & Laskaridis, 2012) (Prandini, Sigolo, & Piva, 2011) (Danezis, et al., 2020).

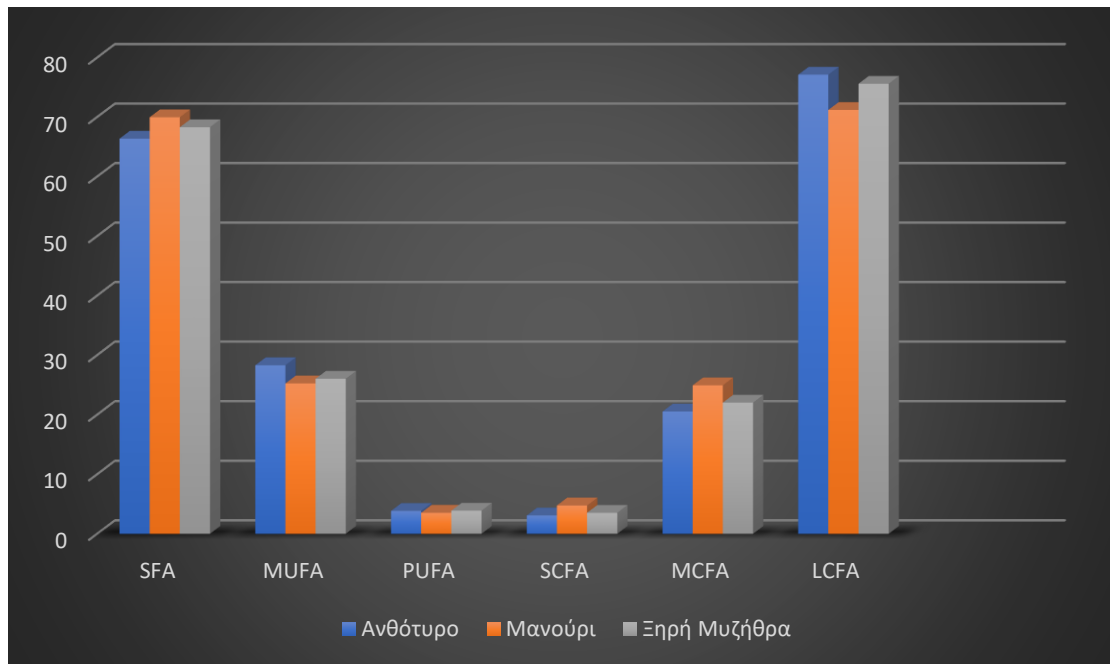
Το ποσοστό των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων των δειγμάτων ήταν 3,917 %, 3,878% και 3,564 % για την Ξηρή Μυζήθρα, το Ανθότυρο και το Μανούρι αντίστοιχα και δεν διέφεραν στατιστικά σημαντικά (P>0.05). Σε μελέτη των Zlatanov & Laskaridis (2012) το ποσοστό των PUFA σε δείγματα Μανουριού μετά από ωρίμαση ήταν 3,39%, ποσοστό που δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη διαφορά από αυτό του πειράματος (Zlatanov & Laskaridis, 2012). Ωστόσο, σύμφωνα με τους Danezis et al (2020) το ποσοστό σε PUFA δειγμάτων Μανουριού ήταν 5.96 % αρκετά υψηλότερο από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης (Danezis, et al., 2020).

Η κατάταξη των δειγμάτων σύμφωνα με το ποσοστό των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων των δειγμάτων κατά φθίνουσα σειρά ήταν η εξής Ανθότυρο> Ξηρή Μυζήθρα> Μανούρι. Το ποσοστό των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων (MUFA) για τα δείγματα του Μανουριού και της Ξηρής Μυζήθρας δε διέφεραν στατιστικά σημαντικά (P>0.05) και οι τιμές που έλαβαν ήταν 25,277 % και 26,061 % αντίστοιχα. Ωστόσο, την υψηλότερη μέση τιμή MUFA την είχαν τα δείγματα του Ανθότυρου με ποσοστό 28,333 %. Σε όλα τα δείγματα των τυριών τυρογάλακτος, που αναλύθηκαν, το κύριο μονοακόρεστο λιπαρό οξύ που προσδιορίστηκε ήταν το ελαϊκό οξύ (C_{18:1 cis9}). Έχει καταγραφεί ότι το ελαϊκό οξύ έχει αντικαρκινικές και αντι-αθηρογόνες ιδιότητες, ενώ βελτιώνει την ανοσολογική απόκριση και επιδρά θετικά στη διατήρηση των επιπέδων της χοληστερόλης σε ισορροπία (Hanus, Samkova, Krizova, Hasonova, & Kala, 2018).. Σύμφωνα με τους Prandini et al (2011) το ποσοστό των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων σε τυριά από πρόβειο και κατσικίσιο γάλα ήταν 26,83 % και 23,03 % (Prandini, Sigolo, & Piva, 2011). Ενώ η καταγραφή των μονοακόρεστων που πραγματοποίησαν

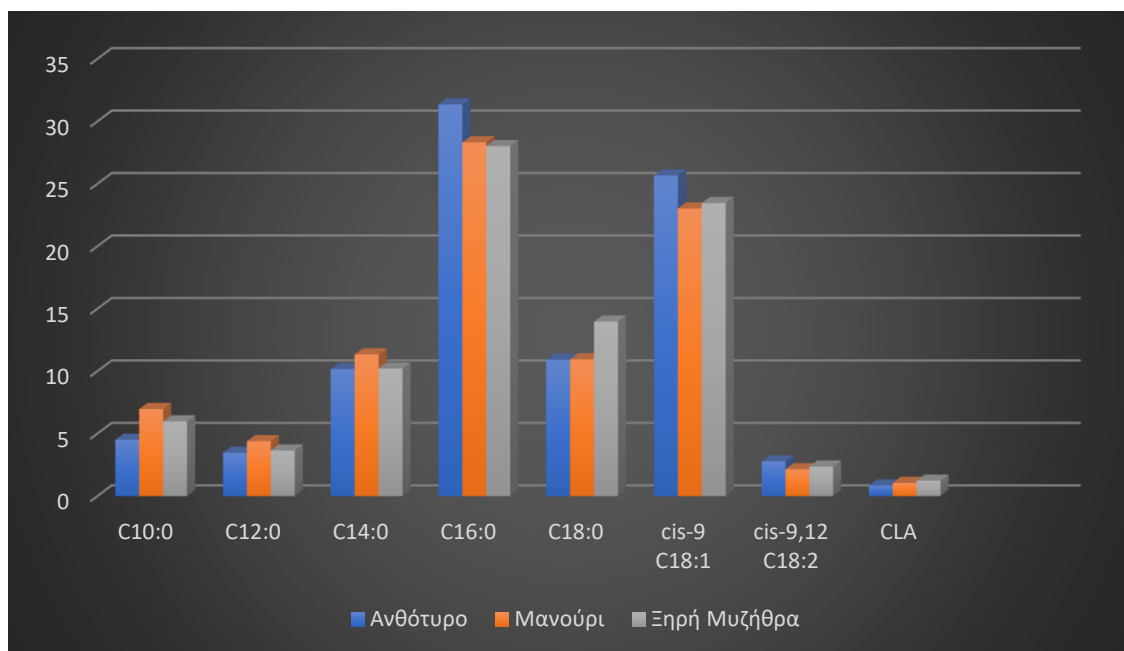
οι Paszczyk & Łuczynska (2020) ήταν 24,36 % και 23,66 % για τυριά από πρόβειο και κατσικίσιο γάλα αντίστοιχα (Paszczyk & Luczynska, 2020).

Το συζευγμένο λινελαϊκό-CLA είναι μια ομάδα ισομέρων του λινελαϊκού οξέος με πιο σημαντικά ισομερή το *cis9, trans11 C18:2*, που από αποτελούν και το 80% του ολικού CLA στο γάλα. Η κύρια πηγή πρόσληψης του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος- CLA από τον άνθρωπο μέσω της διατροφής είναι τα γαλακτοκομικά προϊόντα για ποσοστό περίπου 70% του συνολικού. (Lawson, Moss, & Givens, 2001). Η συγκέντρωση του CLA στα γαλακτοκομικά προϊόντα εξαρτάται από το είδος του γάλακτος, από τη διατροφή των γαλακτοπαραγωγικών ζώων, από την τεχνολογία και τα διαφορετικά στάδια παραγωγής, επεξεργασίας και ωρίμασης των γαλακτοκομικών προϊόντων και από τη γεωγραφική περιοχή από όπου προέρχεται το γάλα. Σε μελέτη της συγκέντρωσης του CLA γαλακτοκομικών προϊόντων, τα προϊόντα που παράγονταν σε περιοχές της Ευρώπης είχαν τα υψηλότερα ποσοστά CLA και αντίστοιχα και τα προϊόντα που παράγονταν από πρόβειο γάλα (Abd El-Salam & El-Shibiny, 2014). Η συγκέντρωση του συζευγμένου λινελαϊκού οξέος - CLA ήταν 0,852%, 1,065 % και 1,24% για τα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της Ξηρής Μυζήθρας αντίστοιχα. Μεταξύ των δειγμάτων του Μανουριού και της Ξηρής Μυζήθρας δεν υπήρχε σημαντική στατιστική διαφορά ($P>0.05$), ωστόσο διέφεραν στατιστικά σημαντικά και τα δυο είδη τυριών με τα δείγματα του Ανθότυρου ($P<0.05$). Το υψηλότερο ποσοστό σε CLA το είχαν τα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας, ενώ το χαμηλότερο τα δείγματα του Ανθότυρου. Σύμφωνα με τους Danezis *et al* το ποσοστό του CLA σε δείγματα Μανουριού ήταν 1,18%, τιμή που συμφωνεί με την παρούσα μελέτη (Danezis, και συν., 2020).

Ο Δέκτης Αθρωμάτωσης (AI) έλαβε τις τιμές 2,406, 2,722 και 2,438 για τα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της Ξηρής Μυζήθρας αντίστοιχα. Την υψηλότερη μέση τιμή την είχαν τα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας, ωστόσο δεν υπήρχε σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ των τριών ειδών τυριών τυρογάλακτος. Ο Δείκτης Αθρωμάτωσης εξετάζει τις επιπτώσεις μεμονωμένων λιπαρών οξέων στην ανθρώπινη υγεία και την εμφάνιση παθογόνων φαινομένων όπως τη δημιουργία θρομβώσεων και αθρωμάτων (Pilarczyk, 2015). Επίσης αντικατοπτρίζει τη σχέση και την αναλογία μεταξύ των κύριων κορεσμένων λιπαρών οξέων (SFA) και των κύριων ακόρεστων (UFA) (Chen & Liu, 2020)



Διάγραμμα 6 Βασικές ομάδες λιπαρών οξέων τυριών τυρογάλακτος



Διάγραμμα 7 Κύρια λιπαρά οξέα των τυριών τυρογάλακτος

6.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Για την ανάλυση των δειγμάτων και την ταυτοποίηση των αρωματικών και πτητικών ουσιών των τυριών τυρογάλακτος του πειράματος εφαρμόστηκαν οι τεχνικές HEAD-

SPACE SPME (Solid Phase Microextraction) και η φασματομετρία μάζας GC-MS. Με τη χρήση της SPME έχει ταυτοποιηθεί πλήθος αρωματικών ουσιών σκληρών και ημίσκληρων τυριών που έχουν υποστεί ωρίμαση, αλλά και μαλακών τυριών στα οποία έχει προστεθεί καλλιέργεια εκκίνησης. Τα τυριά τυρογάλακτος που επιλέχθηκαν για τη συγκεκριμένη μελέτη παράγονται χωρίς την προσθήκη καλλιιεργειών εκκίνησης, μετά από θέρμανση του τυρογάλακτος. Προσδιορίστηκαν 91 πτητικές και αρωματικές ουσίες οι οποίες κατανέμονται σε αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, υδρογονάνθρακες, εστέρες και λακτόνες. Στο *πίνακα 15* παρατίθενται αναλυτικά οι αρωματικές και πτητικές ουσίες των τυριών τυρογάλακτος του πειράματος, η συγκέντρωσή τους (ppm) και το ποσοστό εμφάνισής τους.

Πίνακας 15 Συγκέντρωση των αρωματικών συστατικών (ppm) και ποσοστό εμφάνισής τους στα τυριά τυρογάλακτος

<u><i>Αλκοόλες</i></u>	Ποσοστό Εμφάνισης (%)			Συγκέντρωση (ppm)		
	<i>Ανθότυρο</i>	<i>Μανούρι</i>	<i>Μυζήθρα Ξηρή</i>	<i>Ανθότυρο</i>	<i>Μανούρι</i>	<i>Μυζήθρα Ξηρή</i>
<i>2-Propanol, 1-amino</i>	3,33 %	0,00%	0,00%	0,906	N.D.	N.D.
<i>2-Propanol, 1-methoxy</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,15	N.D.	N.D.
<i>2-Butanol, 3-methyl</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,318	N.D.	N.D.
<i>2-Propanol, 1-chloro</i>	3,33%	0,00%	0,00%	1,7	N.D.	N.D.
<i>2,3-Butanediol</i>	6,67%	0,00%	0,00%	1,622	N.D.	N.D.
<i>2-Pentanol</i>	6,67%	0,00%	0,00%	0,429	N.D.	N.D.
<i>2-Propanol</i>	0,00%	9,09%	0,00%	N.D.	0,786	N.D.
<i>2-Heptanol</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,608	N.D.	N.D.
<i>1-Octanol</i>	36,67%	9,09%	0,00%	0,256	2,073	N.D.
<i>1-Pentanol, 2-ethyl-4-methyl</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,61	N.D.	N.D.
<i>1-Hexanol, 2-ethyl</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,597	N.D.	N.D.
<i>1-Nonanol</i>	10%	0,00%	0,00%	0,118	N.D.	N.D.
<i>1-Heptanol, 2-propyl</i>	6,67%	9,09%	0,00%	0,246	0,411	N.D.
<i>1-Octanol, 2-butyl</i>	10%	9,09%	0,00%	0,811	1,456	N.D.
<i>1-Nonanol, 4,8-dimethyl</i>	6,67%	0,00%	0,00%	0,335	N.D.	N.D.
<i>1-Dodecanol</i>	23,33%	9,09%	9,09%	0,503	0,906	0,714
<i>1-Tetradecanol</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,118	N.D.	N.D.
<i>1-Hexadecanol</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,387	N.D.	N.D.

Συνολική Συγκέντρωση				9,596	6,575	0,714
<u>Αλδεΐδες</u>						
<i>4-Pentenal, 2-ethyl-</i>	0,00%	0,00%	18,18%	N.D.	N.D.	2,391
<i>Hexanal</i>	3,33%	0,00%	0,00%	1,533	N.D.	N.D.
<i>Heptanal</i>	3,33%	0,00%	0,00%	2,789	N.D.	N.D.
<i>Benzaldehyde</i>	96,67%	63,64%	81,82%	0,715	0,506	0,706
<i>2,4-Heptadienal</i>	0,00%	18,18%	0,00%	N.D.	0,321	N.D.
<i>2-Octenal</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,376	N.D.	N.D.
<i>Octanal</i>	13,33%	0,00%	0,00%	0,186	N.D.	N.D.
<i>Pentanal, 2-methyl-</i>	3,33%	18,18%	0,00%	0,578	0,327	N.D.
<i>Nonanal</i>	93,33%	90,91%	100%	1,33	1,573	0,979
<i>2-Nonenal</i>	56,67%	54,55%	54,55%	0,35	1,315	0,561
<i>2,4-Nonadienal</i>	0,00%	9,09%	0,00%	N.D.	0,188	N.D.
<i>Decanal</i>	76,67%	45,45%	0,00%	0,357	0,318	N.D.
<i>2-Decenal</i>	53,33%	36,36%	18,18%	0,372	0,847	0,337
<i>2,4-Decadienal</i>	3,33%	27,27%	0,00%	0,128	0,248	N.D.
<i>trans-2-Undecenal</i>	0,00%	9,09%	0,00%	N.D.	1,243	N.D.
<i>Dodecanal</i>	16,67%	9,09%	0,00%	0,715	0,916	N.D.
Συνολική Συγκέντρωση				9,429	7,802	4,974
<u>Κετόνες</u>						
<i>Ethanone, 1-phenyl-</i>	60%	36,36%	36,36%	2,163	2,881	1,297
<i>2-Octanone</i>	3,33%	18,18%	0,00%	0,212	0,183	N.D.
<i>2-Nonanone</i>	50%	18,18%	0,00%	0,117	0,276	N.D.
<i>3,5-Octadien-2-one</i>	63,33%	100%	100%	0,738	1,599	0,969
<i>Undecanone</i>	6,67%	0,00%	0,00%	0,89	N.D.	N.D.
<i>2-Undecanone</i>	13,33%	27,27%	0,00%	0,816	0,561	N.D.
<i>2-Butanone, 4-cyclohexyl</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,281	N.D.	N.D.
<i>5-Undecanone, 2-methyl</i>	3,33%	0,00%	0,00%	1,323	N.D.	N.D.
<i>2,5-Hexanedione</i>	6,67%	27,27%	0,00%	0,816	0,179	N.D.
Συνολική Συγκέντρωση				6,466	5,679	2,266
<u>Οργανικά Οξέα</u>						
<i>Acetic acid</i>	6,67%	9,09%	0,00%	1,621	0,089	N.D.
<i>Butanoic acid</i>	16,67%	27,27%	36,36%	0,932	8,135	1,823
<i>Hexanoic acid</i>	83,33%	81,82%	90,91%	2,804	4,826	4,482
<i>Heptanoic acid</i>	43,33%	72,73%	36,36%	0,299	0,584	0,757
<i>Octanoic acid</i>	70%	63,64%	72,73%	7,88	16,538	9,032
<i>Benzeneacetic acid</i>	0,00%	0,00%	9,09%	N.D.	N.D.	0,398
<i>Nonanoic acid</i>	90%	100%	100%	2,509	0,795	0,701

<i>Decanoic acid</i>	53,33%	54,55%	54,55%	4,956	20,319	12,67
<i>Dodecanoic acid</i>	80%	72,73%	90,91%	2,486	3,679	1,953
<i>Tetradecanoic acid</i>	6,67%	0,00%	9,09	1,273	N.D.	0,294
<i>Hexadecanoic acid</i>	80%	100%	81,82%	0,514	0,826	0,535
Συνολική Συγκέντρωση				25,274	55,791	32,645
<u>Λακτόνες</u>						
<i>Hydroxyhexanoic acid-lactone</i>	6,67%	27,27%	27,27%	0,115	0,123	0,116
<i>delta -Octalactone</i>	60%	63,64%	18,18%	0,17	0,305	0,984
<i>gamma- Nonalactone</i>	10%	27,27%	9,09%	0,212	0,259	0,51
<i>delta- Dodecalactone</i>	16,67%	36,36%	0,00%	0,204	0,128	N.D.
<i>gamma-Dodecalactone</i>	30%	18,18%	36,36%	1,01	0,612	0,627
<i>delta-Decalactone</i>	10%	45,45%	18,18%	0,396	1,267	0,519
<i>gamma- Undecalactone</i>	0,00%	27,27%	9,09%	N.D.	0,409	0,249
Συνολική Συγκέντρωση				2,107	3,103	3,005
<u>Υδρογονάνθρακες</u>						
<i>4-Octene</i>	3,33%	0,00%	0,00%	1,69	N.D.	N.D.
<i>Hexane</i>	6,67%	9,09%	0,00%	2,78	2,218	N.D.
<i>1-Decyne</i>	0,00%	0,00%	18,18%	N.D.	N.D.	1,293
<i>1-Nonene</i>	3,33%	0,00%	0,00%	1,223	N.D.	N.D.
<i>1-Dodecyne</i>	3,33%	0,00%	0,00%	0,102	N.D.	N.D.
<i>Dodecane</i>	33,33%	9,09%	0,00%	0,116	0,525	N.D.
<i>Decane, 2,9-dimethyl</i>	0,00%	18,18%	0,00%	N.D.	0,289	N.D.
<i>Tridecane</i>	26,67%	27,27%	27,27%	1,585	0,557	0,331
<i>1-Undecene, 4-methyl-</i>	0,00%	18,18%	0,00%	0,287	N.D.	N.D.
<i>Tetradecane</i>	73,33%	45,45%	63,64%	1,806	2,715	0,952
<i>Tridecane, 6-methyl</i>	6,67%	27,27%	0,00%	0,577	0,645	N.D.
<i>Dodecane, 2-methyl</i>	23,33%	0,00%	0,00%	0,853	N.D.	N.D.
<i>Pentadecane</i>	60%	0,00%	27,27%	1,648	N.D.	0,671
<i>Hexadecane</i>	10%	18,18%	0,00%	1,611	3,402	N.D.
<i>Heptadecane</i>	6,67%	0,00%	0,00%	0,81	N.D.	N.D.
<i>Undecane, 5-ethyl</i>	0,00%	9,09%	0,00%	N.D.	0,464	N.D.
Συνολική Συγκέντρωση				15,088	10,815	3,247
<u>Εστέρες</u>						
<i>Octanoic acid, methyl ester</i>	6,67%	0,00%	0,00%	0,241	N.D.	N.D.
<i>Acetic acid, 2-phenylethyl ester</i>	0,00%	9,09%	9,09%	N.D.	0,246	0,359
<i>Decanoic acid, methyl ester</i>	46,67%	9,09%	0,00%	1,725	0,331	N.D.
<i>Undecanoic acid, methyl ester</i>	10%	0,00%	0,00%	0,352	N.D.	N.D.

<i>Dodecanoic acid, methyl ester</i>	23,33%	27,27%	36,36%	1,539	2,166	1,069
<i>Tridecanoic acid, methyl ester</i>	16,67%	9,09%	18,18%	1,556	0,522	1,064
<i>Hexadecanoic acid, methyl ester</i>	46,67%	81,82%	72,73%	0,936	1,147	1,409
<i>9-Octadecenoic acid, methyl ester</i>	33,33%	54,55%	27,27%	0,553	1,135	0,799
<i>Octadecanoic acid, methyl ester</i>	26,67%	27,27%	36,36%	0,197	0,232	1,03
<i>Butylcaprylate</i>	0,00%	18,18%	18,18%	N.D.	0,116	1,471
<i>Octanoic acid, ethyl ester</i>	16,67	9,09%	18,18%	0,084	0,442	0,131
<i>Nonanoic acid, ethyl ester</i>	3,33%	27,27%	9,09%	0,108	0,215	0,102
<i>Decanoic acid, ethyl ester</i>	20%	27,27%	36,36%	0,2	0,552	0,589
Συνολική Συγκέντρωση				7,491	7,104	8,023

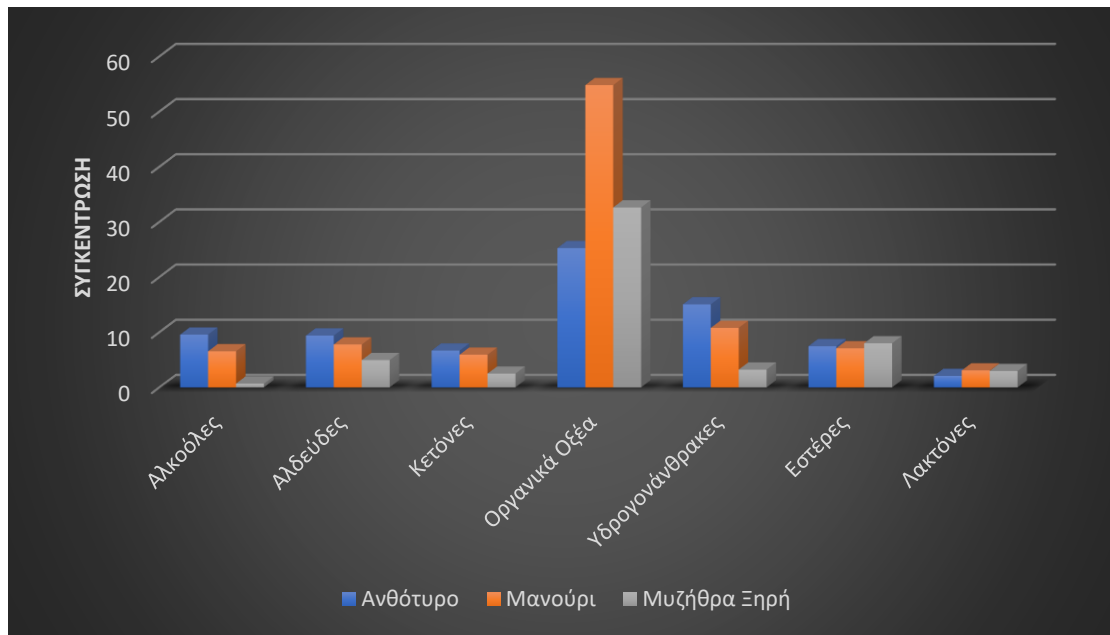
*N.D.: non detected, δεν ανιχνεύθηκαν

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι, βάσει της συγκέντρωσης των αρωματικών ουσιών αλλά και της συχνότητας εμφάνισης τους στα δείγματα, οι κυρίαρχες ομάδες ουσιών ήταν τα οργανικά οξέα, οι υδρογονάνθρακες και οι αλδεΐδες. Στο *διάγραμμα 8* παρουσιάζεται η συνολική συγκέντρωση ανά ομάδα αρωματικών και πτητικών ουσιών. Στον *πίνακα 16* παρουσιάζεται η συνολική συγκέντρωση (ppm) των αρωματικών συστατικών ανά είδος τυριού τυρογάλακτος αλλά και το πλήθος των ουσιών.

Πίνακας 16 Συγκεντρωτικός πίνακας αρωματικών συστατικών τυριών τυρογάλακτος

Αρωματικές Ουσίες	Ανθότυρο	Μανούρι	Μυζήθρα Ξηρή
Αλκοόλες	9,596 (17)	6,575 (5)	0,714 (1)
Αλδεΐδες	9,429 (12)	7,802 (11)	4,974 (5)
Κετόνες	6,466 (9)	5,679 (6)	2,266 (2)
Οξέα	25,274 (10)	55,791 (9)	32,645 (10)
Υδρογονάνθρακες	15,088 (12)	7,104 (9)	8,023 (4)
Λακτόνες	2,107 (6)	3,103 (7)	3,005 (6)
Εστέρες	7,491 (11)	7,104 (11)	8,023 (10)
Σύνολο	75,451	96,869	54,874

*Αριθμός αρωματικών ενώσεων



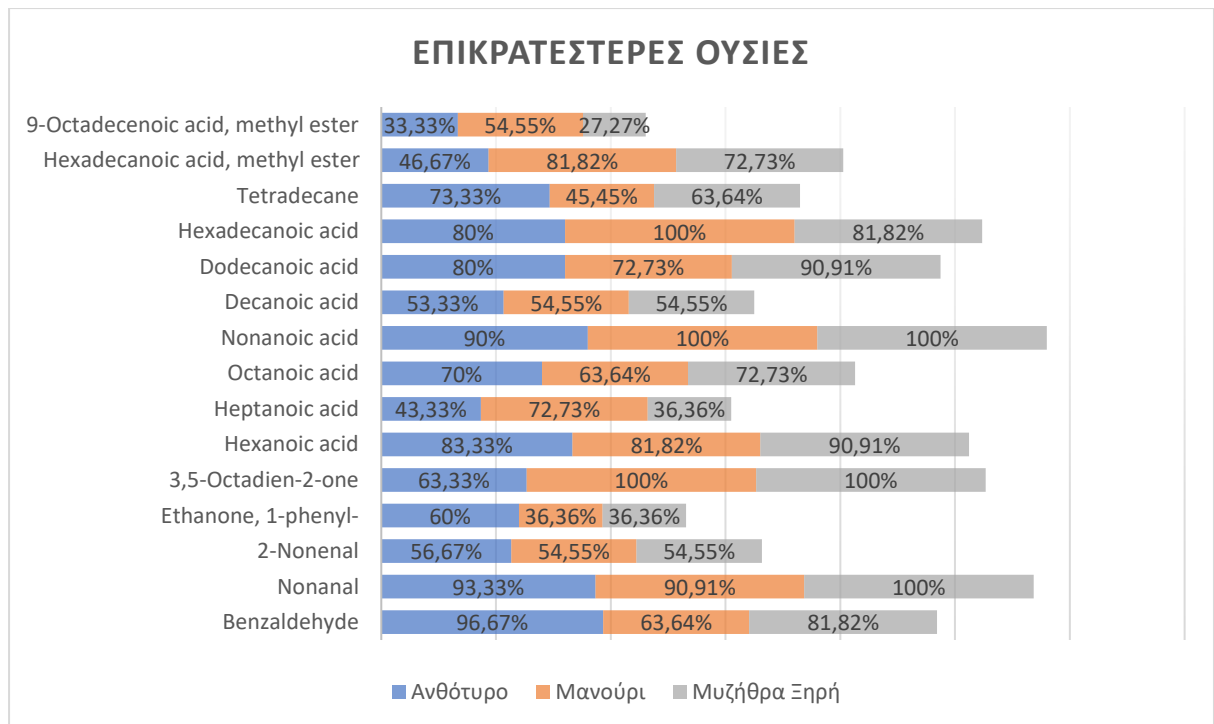
Διάγραμμα 8 Συγκέντρωση (ppm) αρωματικών συστατικών τυριών τυρογάλακτος

Οι ουσίες που επικράτησαν και είχαν το υψηλότερο ποσοστό εμφάνισης στα δείγματα των τυριών τυρογάλακτος του πειράματος παρατίθενται στον πίνακα 16, όπου παρουσιάζεται και η μέση τιμή της συγκέντρωσης τους (ppm).

Πίνακας 17 Μέση συγκέντρωση (ppm) επικρατέστερων πτητικών και αρωματικών ουσιών

Συγκέντρωση (ppm)	Ανθότυρο		Μανούρι		Μυζήθρα Ξηρή		P-Value
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	
<i>Benzaldehyde</i>	0,715 ^a	0,627	0,506 ^a	0,31	0,706 ^a	0,273	0,6487
<i>Nonanal</i>	1,33 ^a	0,372	1,573 ^a	0,761	0,979 ^b	0,268	0,0161
<i>2-Nonenal</i>	0,35 ^a	0,165	1,315 ^b	1,09	0,561 ^a	0,448	0,003
<i>Ethanone, 1-phenyl</i>	2,163 ^a	0,93	2,881 ^a	2,788	1,297 ^a	0,241	0,2401
<i>3,5-Octadien-2-one</i>	0,738 ^a	0,337	1,599 ^b	1,069	0,969 ^a	0,671	0,0079
<i>Hexanoic acid</i>	2,804 ^a	2,045	4,826 ^a	2,462	4,482 ^a	5,342	0,166
<i>Heptanoic acid</i>	0,299 ^a	0,541	0,584 ^a	0,446	0,757 ^a	0,644	0,2672
<i>Octanoic acid</i>	7,88 ^a	4,383	16,538 ^b	6,388	9,032 ^a	5,026	0,0012
<i>Nonanoic acid</i>	2,509 ^a	7,433	0,795 ^a	0,464	0,701 ^a	0,405	0,5525
<i>Decanoic acid</i>	4,956 ^a	5,62	20,319 ^b	6,435	12,081 ^c	6,261	0,0000
<i>Dodecanoic acid</i>	2,486 ^a	2,609	3,679 ^a	2,551	1,953 ^a	1,161	0,2691
<i>Hexadecanoic acid</i>	0,514 ^a	0,511	0,826 ^a	0,478	0,535 ^a	0,245	0,1746

<i>Tetradecane</i>	1,806	1,677	2,715 ^a	3,287	0,952 ^a	0,57	0,2701
<i>Hexadecanoic acid methyl ester</i>	0,936 ^a	1,131	1,147 ^a	0,848	1,409 ^a	1,249	0,6216
<i>9-Octadecanoic acid, methyl ester</i>	0,553 ^a	0,438	1,135 ^a	1,564	0,799 ^a	0,605	0,5145



Διάγραμμα 9 Ποσοστό εμφάνισης επικρατέστερων αρωματικών και πτητικών ουσιών

Αναλυτικότερα

Αλκοόλες

Από την ανάλυση φάνηκε ότι τα δείγματα του Ανθότυρου ήταν αυτά που περιείχαν την υψηλότερη συγκέντρωση αλκοολών αλλά και τον μεγαλύτερο αριθμό αυτών. Προσδιορίστηκαν 17 αλκοόλες στα δείγματα του ανθότυρου, 5 αλκοόλες στα δείγματα του Μανουριού και 1 αλκοόλη στις Ξηρές Μυζήθρας με σύνολο συγκεντρώσεων 9,596 mg/kg, 6,575 mg/kg, και 0,714 mg/kg αντίστοιχα. Από τις αλκοόλες, η 1-Octanol (1-οκτανόλη) ήταν η κύρια για τα δείγματα του Ανθότυρου, όπου τακτοποιήθηκε στο 36,67% των δειγμάτων και η 1-Dodecanol (1-δωδεκανόλη) η οποία ήταν η μονή που υπήρχε και στα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος του πειράματος.

Οι αλκοόλες είναι ουσίες που κυριαρχούν ως αρωματικές ουσίες σε πολλά είδη τυριών κυρίως ωρίμασης. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες προκύπτουν κυρίως από την αναγωγή των αλδευδών που σχηματίζονται από τον μεταβολισμό των ελευθέρων λιπαρών οξέων και των αμινοξέων (Barbieri, et al., 1992). Οι δευτεροταγείς αλκοόλες στα τυριά

προκύπτουν κυρίως από την οξειδωση των κετονών από τον μεταβολισμό των διακλαδισμένων αμινοξέων (λευκίνη, ισολευκίνη, βαλίνη).

Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες στα τυριά βρίσκονται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, γιατί αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα και ανάγονται σε πρωτοταγείς αλκοόλες ή οξειδώνονται στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα (Carbonell, Nunez, & Fernandez-Garcia, 2002). Οι αλδεΐδες στα τυριά παράγονται από τα ελευθέρω λιπαρά οξέα μετά την δράση των ενζύμων δευδρογονάσες. Επίσης, μπορούν να παραχθούν χωρίς ενζυμική δράση λόγω της αυτοοξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων εστεροποιημένων ή ελευθέρων. Από τις αντιδράσεις αυτοοξειδωσης παράγονται κυρίως γραμμικές αλδεΐδες οι οποίες χαρακτηρίζονται από τη δημιουργία επιθυμητών αρωμάτων στα προϊόντα. Ένα άλλο μονοπάτι σχηματισμού των αλδεϊδών είναι η αποδόμηση διακλαδισμένων αμινοξέων (λευκίνη, ισολευκίνη και βαλίνη) (Bertuzzi, McSweeny, Rea, & Kilcawley, 2018). Μια σημαντική αντίδραση η οποία οδηγεί στην παραγωγή αρωματικών ενώσεων από αμινοξέα είναι η αποικοδόμηση Strecker. Η αποικοδόμηση Strecker περιγράφεται ως η αντίδραση της αμινομάδας ενός αμινοξέος παρουσία συζυγικών δικαρβονυλικών ενώσεων, αποτελώντας ένα σημαντικό βήμα των αντιδράσεων Maillard. Ωστόσο, σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλείται άμεση οξειδωτική αποκαρβοξυλίωση των αμινοξέων, η οποία οδηγεί στην παραγωγή των ιδίων αλδεϊδών (Smit, Smit, & Engels, 2005).

Στα τυριά τυρογάλακτος του πειράματος ανιχνευθήκαν συνολικά 16 αλδεΐδες. Στα δείγματα του Ανθότυρου ανιχνευθήκαν 12 αλδεΐδες, στα δείγματα του Μανουριού 11 και στα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας 5 αλδεΐδες με συνολική συγκέντρωση 13,176 mg/kg, 7,802 mg/kg και 4,974 mg/kg αντίστοιχα. Από όλες τις αλδεΐδες που ταυτοποιήθηκαν η εννεανάλη, η 2-δεκενάλη, η 2-nonenal και η βενζαλδεΐδη υπήρχαν και στα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος. Η εννεανάλη και η βενζαλδεΐδη ήταν οι επικρατέστερες αλδεΐδες με τα υψηλότερα ποσοστά εμφάνισης στα δείγματα όπως φαίνεται και στο *διάγραμμα 9*. Η βενζαλδεΐδη στα τυριά, σχηματίζεται από τον μεταβολισμό των αρωματικών αμινοξέων (φαινοαλανίνη, τρυπτοφάνη, τυροσίνη και ιστιδίνη) σε πυροσταφυλικό οξύ το οποίο ανάγεται σε αλδεΐδες (Kilcawley, 2017). Επιπλέον, και η δεκανάλη ανιχνεύθηκε έχοντας υψηλά ποσοστά εμφάνισης στα δείγματα μόνο του Ανθότυρου και του Μανουριού, ενώ δεν ανιχνεύθηκε καθόλου στην Ξηρή Μυζήθρα.

Κετόνες

Η ύπαρξη κετονών στο γάλα και στα προϊόντα του που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία ευθύνονται σε μεγάλο βαθμό για την αίσθηση του «καμένου» (Carbonell, Nunez, & Fernandez-Garcia, 2002). Σύμφωνα με του Moid et al η συγκέντρωση των κετονών στα γαλακτοκομικά προϊόντα παρουσίαζε αύξηση ανάλογα με την ένταση της θερμικής επεξεργασίας (Moid, Etievant, Langlois, Dekimpe, & Addeo, 1994). Αν και οι μεθυλ-κετόνες είναι ουσίες παρούσες στο νωπό γάλα, σχηματίζονται επίσης από την β-οξειδωση και την αποκαρβοξυλίωση των λιπαρών οξέων μετά την θερμική επεξεργασία (Kaminarides, Stamou, & Massouras, 2007).

Στα τυριά τυρογάλακτος του πειράματος ανιχνεύθηκαν 9 κετόνες με συνολικές συγκεντρώσεις 6,466 mg/kg, 5,679 mg/kg και 2,266 mg/kg για τα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της Ξηρή Μυζήθρας αντίστοιχα. Από αυτές η 3,5-οκταδιε-2-ονη και η αιθανόνη, 1-φαινυλ (ακετοφαινόνη), ήταν παρούσες και στα τρία είδη τυριών. Σύμφωνα με τους Loi *et al* η 3,5-οκταδιεν-2-ονη προκύπτει από την οξειδωση των λιπαρών οξέων και συγκεκριμένα, του λινελαϊκού οξέος (Loi, Eyres, & Birch, 2019). Ενώ η ακετοφαινόνη παράγεται στα τυριά με β-οξειδωση του φαινυλ-προπιονικού οξέος και αποκαρβοξυλίωση των β-κετονοξέων (Hayaloglu & Brechany, 2007). Επιπλέον στα δείγματα του Ανθότυρου και του Μανουριού ανιχνευθήκαν με μικρότερα ποσοστά εμφάνισης η 2-οκτανόνη, η 2 εννεανόνη και η 2 ενδεκανόνη.

Εστέρες

Οι εστέρες είναι αρκετά συνήθεις πτητικές ουσίες όταν πρόκειται για τυριά. Η σύνθεση των εστέρων πραγματοποιείται από την εστεροποίηση των πρωτοταγών αλκοολών που προέρχονται από την ζύμωση της λακτόζης ή από τον μεταβολισμό των αμινοξέων (Curioni & Bosset, 2002). Οι εστέρες προσδίδουν φρουτώδη και ευχάριστα αρώματα στα τυριά ενώ οι αιθυλεστέρες συμβάλλουν καθοριστικά στη διατήρηση της ισορροπίας του αρώματος των τυριών ελαχιστοποιώντας την τραχύτητα και την πικρή γεύση που δημιουργείται από τα λιπαρά οξέα και τις αμίνες (Curioni & Bosset, 2002) (Ferreira, Peres, & Pinho, 2003).

Στα τυριά τυρογάλακτος του πειράματος ανιχνευθήκαν συνολικά 13 εστέρες με συνολικές συγκεντρώσεις 7,491 mg/kg, 7,104mg/kg και 8,023 mg/kg για τα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της ξηρής Μυζήθρας αντίστοιχα. Στα δείγματα του Ανθότυρου ανιχνευθήκαν 11 εστέρες, του Μανουριού επίσης 11 και της Ξηρής

Μυζήθρας 10 εστέρες. Από όλους του εστέρες που προσδιορίστηκαν σε όλα τα είδη των τυριών και με υψηλά ποσοστά εμφάνισης ανιχνευθήκαν οι μεθυλ-εστέρες του λαουρικού, του παλμιτικού, του στεατικού και του ελαϊκού οξέος και οι αιθυλ-εστέρες του καπρυλικού και του καπρινικού οξέος. Οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων γραμμικής αλυσίδας C_{2:0}-C_{10:0} είναι οι επικρατέστεροι στα τυριά. Αν και συνήθως βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις <1 ppm συμβάλλουν καθοριστικά στην συνολική ισορροπία του αρώματος, δρώντας συνεργατικά με άλλους εστέρες αλλά και με άλλα πτητικά συστατικά. Η συγκέντρωση και το είδος των εστέρων που ανιχνεύονται στα τυριά ποικίλλουν ανάλογα με το είδος του τυριού αλλά και με τις συνθήκες που επικρατούν κατά την τυροκόμιση. Το άρωμα που προσδίδουν οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων στα τυριά μπορεί να χαρακτηριστεί ως φρουτώδες (Liu, Holland, & Crow, 2004).

Λακτόνες

Οι λακτόνες στο γάλα και στα προϊόντα του σχηματίζονται μετά από ενζυμική υδρόλυση των λιπαρών οξέων του λίπους η μετά την θερμική του επεξεργασία. Οι πρόδρομες ενώσεις αυτών είναι τα υδροξυοξέα των λιπαρών οξέων τα οποία μετατρέπονται σε λακτόνες με αντιδράσεις εστεροποίησης (Alewijin, Smit, Sliwinski, & Wouters, 2007). Από την σύνθεση των λακτονών παράγονται οι α και β-λακτόνες οι οποίες είναι ιδιαίτερα ασταθείς ουσίες ενώ παράγονται οι γ και δ-λακτόνες οι οποίες είναι πιο σταθερές και έχουν ανιχνευθεί σε μια πληθώρα γαλακτοκομικών προϊόντων (Thierry, et al., 2017). Οι λακτόνες είναι αρωματικές ουσίες που συμβάλλουν στην διαμόρφωση του αρώματος και της γεύσης των τυριών, προσδίδοντας τους φρουτώδη και γλυκά χαρακτηριστικά. Οι πιο κοινές λακτόνες που απαντώνται στα τυριά είναι η δ-δεκαλακτόνη, η δ-δωδεκαλακτόνη, η γ-δεκαλακτόνη, η γ-δωδεκαλοκτόνη και η δ-οκταλακτόνη (Kilcawley, 2017).

Στα τυριά τυρογάλακτος του πειράματος ανιχνευθήκαν 7 λακτόνες με συνολικές συγκεντρώσεις 20,107 mg/kg, 3,103 mg/kg και 3,005 mg/kg στα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της Ξηρής Μυζήθρας αντίστοιχα. Στα δείγματα του Μανουριού ανιχνευθήκαν και οι 7 λακτόνες ενώ στα δείγματα του Ανθότυρου και της Ξηρής Μυζήθρας ανιχνευθήκαν 6 λακτόνες. Οι επικρατέστερες ήταν η δ-οκταλακτόνη, η γ-δωδεκαλακτόνη και γ-δεκαλακτόνη, οι οποίες ανιχνεύθηκαν έχοντας υψηλά ποσοστά εμφάνισης και στα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος. Με μικρότερα ποσοστά

εμφάνισης ανιχνεύθηκαν η δ-δωκελακτόνη, γ-nonalactone, η g-undecalactone και η hydroxyhexanoic acid- lactone.

Υδρογονάνθρακες

Στα τυριά τυρογάλακτος της μελέτης ανιχνευθήκαν 16 υδρογονάνθρακες συνολικά και η κατανομή ανά είδος τυριού ήταν η εξής: στα δείγματα του Ανθότυρου ανιχνευθήκαν 12 υδρογονάνθρακες με ολική συγκέντρωση 15,088 mg/kg, στα δείγματα του Μανουριού 9 υδρογονάνθρακες με συνολική συγκέντρωση 10,815mg/kg και στις Ξηρές Μυζήθρας 4 με συνολική συγκέντρωση 3,247 mg/kg. Το τετραδεκάνιο ήταν ο υδρογονάνθρακας που ανιχνεύθηκε και στα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος με αρκετά υψηλό ποσοστό εμφάνισης στα δείγματα. Το τριδεκάνιο επίσης ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα, ωστόσο τα ποσοστά εμφάνισης του ήταν αρκετά χαμηλότερα. Οι υδρογονάνθρακες στα τυριά είναι δευτερεύοντα συστατικά της αυτοοξειδωσης των λιπιδίων και δεν συμβάλλουν άμεσα στην διαμόρφωση του αρώματος. Ωστόσο, θεωρούνται πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή αρωματικών ουσιών και τροποποιούν την πτητικότητα και άλλες ιδιότητες των συστατικών που συμβάλλουν στο άρωμα των τυριών (Ortigosa, Torre, & Izco, 2001).

Οξέα

Τα ελευθέρα λιπαρά οξέα βραχείας αλύσου είναι προϊόντα λιπόλυσης και αποτελούν σημαντικά συστατικά του αρώματος των τυριών και ιδιαίτερα πτητικά (Kilcawley, 2017). Συγκεκριμένα, το βουτυρικό και το καπροϊκό οξύ θεωρούνται κύριοι παράγοντες παραγωγής αρωμάτων στα τυριά που αν βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις έχουν ανεπιθύμητες επιδράσεις στα χαρακτηριστικά του αρώματος των τυριών (Ianni, Bennato, Martino, Grotta, & Martino, 2020).

Στα τυριά τυρογάλακτος του πειράματος ανιχνεύθηκαν 11 ελευθέρα λιπαρά οξέα με συνολικές συγκεντρώσεις 25,274 mg/kg, 55,791 mg/kg και 32,645 mg/kg για τα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της Ξηρές Μυζήθρας αντίστοιχα. Από τα 11 λιπαρά οξέα που ανιχνεύθηκαν, τα 7 βρέθηκαν και στα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος. Τα 8 ελευθέρα λιπαρά οξέα που επικράτησαν και είχαν τα υψηλότερα ποσοστά εμφάνισης στα δείγματα ήταν το βουτυρικό (C_{4:0}), το καπροϊκό (C_{6:0}), το επτανοϊκό (C_{7:0}), το καπρινικό (C_{10:0}), το λαουρικό (C_{12:0}) και το παλμιτικό οξύ (C_{16:0}).

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτής της μελέτης, έγινε μια συλλογή στοιχείων για την κύρια σύσταση, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, τη σύνθεση της λιπαρής φάσης και το προφίλ των αρωματικών ουσιών των τυριών τυρογάλακτος Ανθότυρο, Μανούρι και Ξηρή Μυζήθρα. Τα τρία είδη τυριών, όπως αναμενόταν, παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά.

Από τον προσδιορισμό της κύριας σύστασης βγήκαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η λιποπεριεκτικότητα κατά φθίνουσα σειρά όπως αναμενόταν ήταν η εξής Μανούρι> Ξηρή Μυζήθρα> Ανθότυρο
- Η μέση εκατοστιαία λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού κατά φθίνουσα σειρά ήταν Μανούρι>Ανθότυρο> Ξηρή Μυζήθρα
- Αντίθετη τάση παρατηρήθηκε στην περιεκτικότητα των πρωτεϊνών των δειγμάτων όπου η σειρά ήταν Ξηρή Μυζήθρα> Ανθότυρο> Μανούρι
- Το Μανούρι, το οποίο φέρει και τη σήμανση των ΠΟΠ προϊόντων, είχε μέση λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού 80,817% τιμή, η οποία ήταν εντός των ορίων του ελληνικού ΚΤΠ όπου πρέπει να έχει ελάχιστη λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού 70%.
- Τα δείγματα του Μανουριού είχαν μέση συγκέντρωση πρωτεϊνών 10,716% έναντι των δειγμάτων της Ξηρής Μυζήθρας που είχαν σχεδόν διπλάσια περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες σε ποσοστό 20,832 %.

Από την ανάλυση της υφής των τυριών τυρογάλακτος φάνηκε ότι η σύσταση τους διαμορφώνει και επηρεάζει σημαντικά την υφή και τα ρεολογικά του χαρακτηριστικά.

- Το βασικό μηχανικό χαρακτηριστικό το οποίο είναι η Σκληρότητα έλαβε της τις τιμές 2,188 N, 4,289 N και 36,001 N για τα δείγματα του τυριού Ανθότυρο, Μανούρι και της Ξηρής Μυζήθρας αντίστοιχα και παρουσίασε σημαντική στατιστική διαφορά ($P < 0,05$).
- Ιδιαίτερα ενδιαφέρον ήταν το γεγονός ότι, ενώ τα δείγματα του Μανουριού είχαν χαμηλότερη μέση περιεκτικότητα σε υγρασία από τα δείγματα της Ξηρής Μυζήθρας, η Σκληρότητα (N) των δειγμάτων της Ξηρής Μυζήθρας ήταν πολύ υψηλότερη.

- Η υψηλή λιποπεριεκτικότητα του Μανουριού είχε ως αποτέλεσμα την αποδυνάμωση του πρωτεϊνικού πλέγματος, ενώ αντίστροφα το υψηλό ποσοστό πρωτεϊνών της Ξηρής Μυζήθρας ενδυνάμωσε το σώμα του τυριού σχηματίζοντας ένα ισχυρό πρωτεϊνικό πλέγμα.

Από την ανάλυση της σύνθεσης της λιπαρής φάσης με GC-FID προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα των τυριών τυρογάλακτος ήταν το καπρικό οξύ (C_{10:0}), το λαουρικό οξύ (C_{14:0}), το παλμιτικό οξύ (C_{16:0}), το στεατικό οξύ (C_{18:0}) και το ελαϊκό οξύ (C_{18:1 cis-9}).
- Όπως αναμενόταν κύρια ομάδα ήταν τα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFA) μέση εκατοστιαία συγκέντρωση 69,996%, 68,322% και 66,41% για τα δείγματα του Μανουριού, της Ξηρής Μυζήθρας και του Ανθότυρου αντίστοιχα
- Σε όλα τα δείγματα των τυριών τυρογάλακτος κυρίαρχο μονοακόρεστο λιπαρό οξύ ήταν το ελαϊκό (C_{18:1 cis9})
- Η συγκέντρωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA) και των τριών τυριών τυρογάλακτος δεν παρουσίασε σημαντική στατιστική διαφορά (P>0,05)
- Οι τιμές που έλαβε ο Δείκτης Αθρωμάτωσης δε διέφεραν στατιστικά σημαντικά (P>0.05) για τα τρία είδη τυριών τυρογάλακτος.

Από τη μελέτη και την ανάλυση του προφίλ των αρωματικών ουσιών των τυριών τυρογάλακτος με την τεχνική SPME/GC-MS προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα

- Η συνολική συγκέντρωση (ppm) των αρωματικών και πτητικών ουσιών των τυριών τυρογάλακτος ήταν 75,451, 96,869 και 54,874 για τα δείγματα του Ανθότυρου, του Μανουριού και της Ξηρής Μυζήθρας αντίστοιχα
- Οι πτητικές και αρωματικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν ανήκαν στις αλκοόλες, τις αλδεΐδες, τις κετόνες, τα λιπαρά οξέα, τους εστέρες, τους υδρογονάνθρακες και τις λακτόνες
- Κυρίαρχες ομάδες αρωματικών και πτητικών ουσιών ήταν τα λιπαρά οξέα, οι υδρογονάνθρακες και οι αλδεΐδες
- Το αρωματικό προφίλ των τυριών τυρογάλακτος δεν ήταν ιδιαίτερα πλούσιο, γιατί πρόκειται για τυριά χωρίς ωρίμαση, χωρίς την προσθήκη καλλιεργειών εκκίνησης τα οποία παράγονται μετά από θέρμανση του τυρογάλακτος.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

- ❖ Abd El-Salam, M. H., & El-Shibiny, S. (2014). Conjugated linoleic acid and vaccenic acid contents in cheeses: An overview from the literature. *Journal of Food Composition and Analysis* (33), σσ. 117-126.
- ❖ Aldai, N., Kramer, J. K., Cruz-Hernandez, C., Santercole, V., Delmonte, P., Mossoba, M. M., & Dugan, M. E. (2012). Appropriate extraction and methylation techniques for lipids analysis. *Fat and fatty acids in poultry nutrition and health*, σσ. 249-278.
- ❖ Alewijn, M., Smit, B. A., Sliwinski, L. E., & Wouters, J. T. (2007). The formation mechanism of lactones in Gouda cheese. *International Dairy Journal*, 17, σσ. 59-66.
- ❖ Amores, G., & Virto, M. (2019, March 5). Total and Free Fatty Acids Analysis in Milk and Dairy Fat. *Separations*, 6(14), σσ. 1-22.
- ❖ Andrikopoulos, N. K., Kalogeropoulos, N., Zerva, A., Zerva, U., Hasspidou, M., & Kapoulas, V. M. (2003). Evaluation of cholesterol and other nutrient parameters of Greek cheese varieties. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, σσ. 155-167.
- ❖ Barbieri, G., Bolzoni, L., Parolari, G., Virgilli, R., Buttini, R., Careri, M., & Mangia, A. (1992). Flavor Compounds of Dry-Cured Ham. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(12), σσ. 2389-2394.
- ❖ Batista, M. A., Campos, N. C., & Silvestre, M. P. (2018). Whey and protein derivatives: Applications in food products development, technological properties and functional effects on child health. *Cogent Food & Agriculture*, 4.
- ❖ Bauman, D. E., & Lock, A. L. (2006). Concepts in Lipid Digestion and Metabolism in Dairy Cows. *Tri-State Dairy Nutrition Conference*, 607, σσ. 1-14.
- ❖ Bertuzzi, A. S., McSweeney, P. L., Rea, M. C., & Kilcawley, K. N. (2018). Detection of Volatile Compounds of Cheese and Their Contribution to the Flavor Profile of Surface- Ripened Cheese. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17 (2), σσ. 371-390.
- ❖ Bintsis, T., & Papademas, P. (2023, March 28). Sustainable Approaches in Whey Cheese Production: A Review. *Dairy*, 4, σσ. 249-270.
- ❖ Bozanic, R., Barukcic, I., Jakopovic, K. L., & Tratnik, L. (2014, July 25). Possibilities of Whey Utilization. *Austin Journal of Nutrition and Food Sciences*, 2(7), σσ. 1-7.

- ❖ Brew, k. (2003). α -Lactalbumin. Στο F. P. Fox, & L. P. McSweeny, *Advanced Dairy Chemistry* (σσ. 387-419). Springer.
- ❖ Calvo, M. M., Leaver, J., & Banks, J. M. (1993). Influence of Other Whey Proteins on the Heta-Induced Aggregation of α -Lactalbumin. *Int. Dairy Journal*, σσ. 719-727.
- ❖ Carbonell, M., Nunez, M., & Fernandez-Garcia, E. (2002). Evolution of the volatile components of ewe raw milk La Serena cheese during ripening. Correlation with flavor characteristics. *Le Lait*, 82(6), σσ. 683-698.
- ❖ Chen, J., & Liu, H. (2020). Nutritional indices for assessing fatty acids: A mini review. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(16), 5695.
- ❖ Christie, W. W., Sebelio, J. L., & Juaneda, P. (2001). A practical guide to the analysis of conjugated linoleic acid (CLA). *inform*, 12, σσ. 147-152.
- ❖ Curioni, M. P., & Bosset, O. J. (2002). Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry. *International Dairy Journal*, 12, σσ. 959-984.
- ❖ Danezis, G. P., Tsiplakou, E., Pappa, E. C., Pappas, A. C., Mavrommatis, A., Sotirakoglou, K., Zervas, G. (2020). Fatty acid profile and physicochemical properties of Greek protected designation of origin cheeses, implications for authentication. *European Food Research and Technology* (246), σσ. 1741-1753.
- ❖ Deeth, H., & Bansal, N. (2019). *Whey Proteins; An Overview*. Brisbane: Elsevier Inc.
- ❖ Ferreira, I., Peres, C., & Pinho, O. (2003). Solid-phase microextraction of volatile compounds in "Terrincho" ewe cheese Comparison of different fibers. *Journal of Chromatography A*, 1011., σσ. 1-9.
- ❖ Folch, J., Lees, M., & Sloane Stanley, G. h. (1956). A Simple Method for the Isolation and Purification of Total Lipides from Animal Tissues. *J Biol Chem*, 226(1), σσ. 497-509.
- ❖ Fox, F. P., Uniacke-Lowe, T., McSweeny, L. P., & O'Mahony, A. J. (1998). *Dairy Chemistry and Biochemistry* (2nd Edition.). London, UK: Springer.
- ❖ Gangurde, H. H., Chordiya, M. A., Patil, P. S., & Baste, N. S. (2011). Whey Protein. *Scholars' Research Journal*, 1(2), σσ. 69-77.
- ❖ Govari, M., Iliadis, S., Papageorgiou, D., & Fletouris, D. (2022, MArch 19). Lipid and protein oxidation of grated Kefalotyri cheese packaged in vacuum or modified atmosphere and stored under retail display conditions. *International Dairy Journal*, 131, σ. 105369.

- ❖ Gunasekaran, S., & Mehmet, M. A. (2003). *Cheese Rheology and Texture*. New York: CRC Press.
- ❖ Gupta, C., & Prakash, D. (2017, July 5). Therapeutic Potential of Milk Whey. *Beverages*, 3(3), σ. 31.
- ❖ Hammershoj, M., Hougaard, A. B., Vestergaard, J. S., Poulsen, O., & Ipsen, R. H. (2010). Instant infusion pasteurization of bovine milk. II. Effects on indigenous milk enzymes activity and whey protein denaturation. *International Journal of Dairy Technology*, 63(2), σσ. 197-208.
- ❖ Hanuš, O., Samková, E., Křížová, L., Hasonová, L., & Kala, R. (2018, July 4). Role of Fatty Acids in Milk Fat and the Influence of Selected Factors on Their Variability—A Review. *Molecules*, 23(7), σ. 1636.
- ❖ Hayaloglu, A. A., & Brechany, E. Y. (2007). Influence of milk pasteurization and scalding temperature on the volatile compounds of Malatya, a farmhouse Halloumi-type cheese. *Le Lait*, 87(1), σσ. 39-57.
- ❖ Hugunin, A., & Lucey, J. A. (2009). U.S. Whey Ingredients in Yoghurt and Yoghurt Beverages.
- ❖ Ianni, A., Bennato, F., Martino, C., Grotta, L., & Martino, G. (2020). Volatile Flavor Compounds in Cheese as Affected by Ruminant Diet. *Molecules*, 25(461).
- ❖ Jeanson, S., Dupont, D., Grattard, N., & Repecaud, R. (1999, August 05). Characterization of the Heat Treatment Undergone by Milk Using Two Inhibition ELISAs for Quantification of Native and Heta Denatured α -Lactalbumin. *Agricultural Food Chemistry*, 47(6), σσ. 2249-2254.
- ❖ Jelen, P. (1992). Whey Cheeses and beverages. Στο J. G. Zadow, *Whey and lactose processing* (σσ. 157-193). Barking, UK: Elsevier Science Publisher.
- ❖ Kalantzopoulos, G. C. (1993). *Cheeses From Ewes and Goats Milk*. Στο P. F. Fox, *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology* (σσ. 507-553). Boston, MA, USA: Springer.
- ❖ Kalogridou-Vassiliadou, D., Tzanetakis, N., & Litopoulou-Tzanetaki, E. (1993, May 11). Microbiological and physicochemical characteristics of 'Anthotyro', a Greek traditional whey cheese. *Food Microbiology*, 11, σσ. 15-19.
- ❖ Kaminarides, S. (2015). A modified form of Mizithra cheese produced by substituting the fresh cheese whey by dried whey protein concentrate and ovine milk and cream. *Small Ruminant Research* (131), σσ. 118-122.
- ❖ Kaminarides, S., & Stachtiaris, S. (2000). Production of processed cheese using kasseri cheese and processed cheese analogues incorporating whey protein

- concentrate and soybean oil. *International Journal of dairy technology*, 53(2), σσ. 69-74.
- ❖ Kaminarides, S., Dimopoulos, E., Zoidou, E., & Moatsou, G. (2015, February 7). The effect of addition of skimmed milk on the characteristics of Myzithra cheeses. *Food Chemistry*, 170, σσ. 164-170.
 - ❖ Kaminarides, S., Nestoratos, K., & Massouras, T. (2013). Effect of added milk and cream on the physicochemical, rheological and volatile compounds of Greek whey cheeses. *Small Ruminant Research* (113), σσ. 446-453.
 - ❖ Kaminarides, S., Stamou, P., & Massouras, T. (2007). Changes of organic acids, volatile aroma compounds and sensory characteristics of Halloumi cheese kept in brine. *Food Chemistry*, 100(1), σσ. 219-225.
 - ❖ Kasapian, M., Dičáková, Z., Dudriková, E., & Bystrický, p. (2014). Physical and physico-chemical parameters of Greek cheeses. *Bulgarian Chemical Communications*, 46(B), σσ. 68-72a.
 - ❖ Kawasaki, Y., Kawakami, H., Tanimoto, M., Dosako, S., Tomizawa, A., Kotake, M., & Nakajima, I. (1993). pH-dependent molecular weight changes of k-casein glycomacropptide and its preparation by ultrafiltration. *Milchwissenschaft*, 48(4), σσ. 191-196.
 - ❖ Kessler, H.-G., & Beyer, H.-J. (1991, June). Thermal denaturation of whey proteins and its effect in dairy technology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 13(3), σσ. 165-173.
 - ❖ Keszycka, M. M., Runowska, G. C., Lipinska, P., & Wojtowski, J. (2013). Fatty Acid Profile of Milk- a review. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 57(2), σσ. 135-139.
 - ❖ Kilcawley, N. K. (2017). Cheese Flavour. Στο P. F. Fox, T. P. Guinee, M. T. Cogan, & P. L. McSweeney, *Fundamentals of Cheese Science* (σσ. 443-474). New York, US: Springer.
 - ❖ Korhonen, H. (2009, April). Mik-derived bioactive peptides: From science to applications. *Journal of Functional Foods*, 1(2), σσ. 177-187.
 - ❖ Krolczyk, J. B., Dawidziuk, T., Turak, E. J., & Solowiez, B. (2016). Use of Whey Preparations in the Food Industry-a Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 66(3), σσ. 157-165.
 - ❖ Lawson, R. E., Moss, A. R., & Givens, I. D. (2001). The role of dairy products in supplying conjugated linoleic acid to man's diet: a review. *Nutrition Research Reviews* (14), σσ. 153-172.
 - ❖ Lepage, G., & Claude, R. C. (1986). Direct transesterification of all classes of lipids in one-step reaction. *Journal of Lipid Research*, 27, σσ. 114-120.

- ❖ Liu, S. Q., Holland, R., & Crow, V. L. (2004). Esters and their biosynthesis in fermented dairy products: a review. *International Dairy Journal*, 14, σσ. 923-945.
- ❖ Loi, C., Eyres, G. T., & Birch, J. E. (2019). Effect of milk protein composition on physicochemical properties, creaming stability and volatile profile of a protein-stabilized oil-in-water emulsion. *Food Research International*, 120, σσ. 83-91.
- ❖ Lucey, J. A., Johnson, M. E., & Horne, D. S. (2003). Invited Review: Perspectives on the Basis of the Rheology and Texture Properties of Cheese. *Journal of Dairy Science*, 86, σσ. 2725-2743.
- ❖ Mansson, H. L. (2008). Fatty acids in bovine milk fat. *Food and nutrition research*, 52(1), σ. 1821.
- ❖ Mensink, R. P., & Katan, M. B. (1993). Trans monounsaturated fatty acids in nutrition and their impact on serum lipoprotein levels in man. *Progress in lipid research*, 32(1), σσ. 111-122.
- ❖ Moid, L., Etievant, P., Langlois, D., Dekimpe, J., & Addeo, F. (1994). Detection of powerful odorants in heated milk by use of extract dilution sniffing analysis. *Journal of Dairy Research*, 61(3), σσ. 385-394.
- ❖ Nollet, L. M., & Toldra, F. (2009). *Handbook of dairy foods analysis*. CRC Press.
- ❖ Ortigosa, M., Torre, P., & Izco, J. M. (2001). Effect of Pasteurization of Ewe's Milk and Use of a Native Starter Culture on the Volatile Components and Sensory Characteristics of Roncal Cheese. *Journal of Dairy Science*, 84, σσ. 1320-1330.
- ❖ Osmari, E. K., Cecato, U., Macebo, F. A., & Souza, N. E. (2011). Nutritional quality indices of milk fat from goats on diets supplemented with different roughages. *Small Ruminant Research*, 98, σσ. 128-132.
- ❖ Papageorgiou, D. K., Bori, M., & Mantis, A. (1996). Growth of *Listeria monocytogenes* in the Whey Cheeses Myzithra, Anthotyros, and Manouri during Storage at 5, 12, and 22°C. *Journal of Food Protection*, 59(11), σσ. 1193-1199.
- ❖ Papademas, P., Bintsis, T., Alichanidis, E., & Ardö, Y. (2017). Whey cheeses (Heat coagulated). *Global Cheesemaking Technology: Cheese Quality and Characteristics*, 446-452.
- ❖ Paszczyk, B., & Luczynska, J. (2020, November 15). The Comparison of Fatty Acid Composition and Lipid Quality Indices in Hard Cow, Sheep, and Goat Cheeses. *Foods*, 9(11).

- ❖ Pecsok, R. L., Shields, L. D., Cairns, T., & McWilliams, I. G. (1980). Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση. Αθήνα: Πνευματικός.
- ❖ Pilarczyk, R., Wójcik, J., Sablik, P., & Czerniak, P. (2015). Fatty acid profile and health lipid indices in the raw milk of Simmental and Holstein-Friesian cows from an organic farm. *South African Journal of Animal Science*, 45(1), 30-38.
- ❖ Prandini, A., Sigolo, S., & Piva, G. (2011, September 15). A comparative study of fatty acid composition and CLA concentration in commercial cheeses. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, σσ. 55-61.
- ❖ Ren, J., & Stuart, D. I. (1993, May 13). α -Lactalbumin possesses a distinct zinc binding site. *The Journal of Biological Chemistry*, σσ. 19292-19298.
- ❖ Sameer, B., Ganguly, S., Khetra, Y., & Sabikhi, L. (2020). Development and Characterization of Probiotic Buffalo Milk Ricotta Cheese. *LWT - Food Science and Technology*, 121.
- ❖ Sawyer, L. (2012). β -Lactoglobulin. Στο P. L. McSweeney, & F. P. Fox, *Advanced Dairy Chemistry* (σσ. 211-259). Boston, MA: Springer, US.
- ❖ Schmidt, K., & Podmore, I. (2015). Current Challenges in Volatile Organic Compounds Analysis as Potential Biomarkers of Cancer. *Journal of biomarkers*.
- ❖ Schröder, Markus, and Walter Vetter. "Detection of 430 fatty acid methyl esters from a transesterified butter sample." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 90.6 (2013): 771-790.
- ❖ Shelke, P. A., Sabikhi, L., Khetra, Y., Ganguly, S., & Baig, D. (2022). Effect of skim milk addition and heat treatment on characteristics of cow milk Ricotta cheese manufactured from Cheddar cheese whey. *LWT-Food Science and Technology*, 162.
- ❖ Simopoulos, A. P. (2008, December 27). The Importance of the Omega-6/Omega-3 Fatty Acid Ratio in Cardiovascular Disease and Other Chronic Diseases. *Experimental Biology and Medicine*, σσ. 674-688.
- ❖ Smit, G., Smit, B. A., & Engels, W. J. (2005). Flavour formation by lactic acid bacteria and biochemical flavor profiling of cheese products. *FEMS Microbiology Reviews*, 29(3), σσ. 591-610.
- ❖ Smithers, G. W. (2008, July). Whey and whey proteins- From "gutter-to-gold". *International Dairy Journal*, 18(7), σσ. 695-704.
- ❖ Soodam, K., Ong, L., Powell, I. B., Kentish, S. E., & Sally, G. L. (2014, June 10). The Effect of Milk Protein Concentration on the Microstructure and Textural Properties of Full Fat Cheddar Cheese During Ripening. *Food Bioprocess Technology*, 7, σσ. 2912-2922.

- ❖ Sykora, M., Vitova, E., & Jelen, H. H. (2020). Application of vacuum solid phase microextraction for the analysis of semi hard cheese volatiles. *European Food Research and Technology*, 246, σσ. 573-580.
- ❖ Thiery, A., Collins, Y. F., Mukdsi, A. M., McSweeney, P. L., Wilkinson, M. G., & Spinnler, H. E. (2017). Lipolysis and Metabolism of Fatty Acids in Cheese. Στο P. F. Fox, P. L. McSweeney, P. L. Cogan, & T. P. Guimee, *Cheese: Chemistry, physics and microbiology* (σσ. 423-444). Burlington, MA, US: Academic Press.
- ❖ Tsiotsias, A., Savvaidis, I., Vassila, A., Kontominas, M., & Kotzekidou, P. (2002). Control of *Listeria monocytogenes* by low-dose irradiation in combination with refrigeration in the soft whey cheese 'Anthotyros'. *Food Microbiology*, 19, σσ. 117-126.
- ❖ Tunick, H. M. (2008). Whey protein production and utilization: a brief history. Στο I. C. Onwulata, & J. P. Huth, *Whey processing, functionality and health benefits* (σσ. 1-13). Iowa, USA: WILEY-BLACKWELL.
- ❖ Ulbricht, T. L., & Southgate, D. A. (1991, October 198). Coronary heart disease: seven dietary factors. *Lancet*, 338, σσ. 985-992.
- ❖ Walstra, P., Geurts, T., Noomen, A., A, J., & Van Boekel, M. (1999). *Principles of Milk Properties and Processes*. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.
- ❖ Wijayanti, H. B., Bansal, N., & Deeth, H. C. (2014, October 20). Stability of Whey Proteins during Thermal Processing: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13(6), σσ. 1235-1251.
- ❖ Yadav, J. S., Yan, S., Pilli, S., Kumar, L., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2015, July 9). Cheese whey: A potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides. *Biotechnology Advances*, 33, σσ. 756-774.
- ❖ Zlatanov, S., & Laskaridis, K. (2012, November 28). VARIATION IN THE CONJUGATED LINOLEIC ACID CONTENT OF THREE TRADITIONAL GREEK CHEESES DURING A 1-YEAR PERIOD. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(9), σσ. 2130-2136.
- ❖ Zlatanov, S., Laskaridis, K., Feist, C., & Sagredos, A. (2002). CLA content and fatty acid composition of Greek Feta and hard cheeses. *Food Chemistry*, 78, σσ. 471-477.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- ❖ Καμιναρίδης, Σ., & Μοάτσου, Γ. (2009). Γαλακτοκομία. Αθήνα: Εκδόσεις Έμβρυο.
- ❖ Μάντης, Α. Ι., Παπαγεωργίου, Δ. Κ., Φλετούρης, Δ. Ι., & Αγγελίδης, Α. Σ. (2015). Υγιεινή και Τεχνολογία του Γάλακτος και των Προϊόντων του. Θεσσαλονίκη: Αφοί Κυριακίδη.
- ❖ Παπαδογιάννης, Ι. Ν., & Σαμανίδου, Β. Φ. (2001). Ενόργανη Χημική Ανάλυση. Θεσσαλονίκη: Πήγασος.