

ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΘΕΡΓΙΑΚΗ
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Κρήτης
Επόπτης Καθηγητής: Καθ. Ν. Χανιωτάκης

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΥΡΙΩΝ

Πτυχιακή μελέτη
που πραγματοποιήθηκε
στο Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Γαλακτοκομίας, Αναπλ. Καθ. Γκόλφω Μοάτσου (Επιβλέπουσα)
Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Επικ. Καθ. Χρήστος Παππάς
Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών



Αθήνα, 2016

Ευχαριστίες

Θα ήθελα καταρχάς να ευχαριστήσω θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του ΓΠΑ Γκόλφω Μοάτσου, εισηγήτρια του θέματος και επιβλέπουσα της παρούσας πτυχιακής μελέτης, για την άνογη συνεργασία, τις συμβουλές, την ενθάρρυνση και την στήριξη που μου έδωσε σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων και της εκπόνησης της πτυχιακής μελέτης.

Επίσης, να ευχαριστήσω εξίσου θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή του ΓΠΑ Χρήστο Παππά, επιβλέποντα της φασματοσκοπικής ενότητας, για την διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού, την άριστη συνεργασία καθώς και την βοήθεια και στήριξη που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της πτυχιακής μελέτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να δώσω και στο μέλος Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού του ΓΠΑ Ευαγγελία Ζωίδου που μου πρόσφερε τεράστια βοήθεια, στήριξη και κατανόηση κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω τον Ειδικό Γαλακτοκόμο – Τυροκόμο μέλος ΕΤΕΠ Θεόδωρο Πάσχο για την βοήθεια και την παροχή πρακτικών γνώσεων στα πειράματα της πτυχιακής αυτής μελέτης αλλά και την «ομάδα» του εργαστηρίου που αποτελούνταν από άλλους τρεις φοιτητές του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, όπου εργαστήκαμε στην ίδια πτυχιακή μελέτη, για την εποικοδομητική συνεργασία, την βοήθεια και την ενθάρρυνση που μου παρείχαν. Θέλω να ευχαριστήσω θερμά και όλο το υπόλοιπο δυναμικό του Εργαστηρίου Γαλακτοκομίας και Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για την άριστη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια τους.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να δώσω στον Καθηγητή Νίκο Χανιωτάκη του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης, για την τεράστια υποστήριξη και ενθάρρυνση στην συμμετοχή μου σε αυτό το έργο, καθώς και για την συμβολή του στην επιστημονική μου αυτή κατάρτιση.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την τεράστια συμπαράσταση που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια και εκπόνηση της πτυχιακής αυτής μελέτη.

Πρόλογος

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν καταρχήν η εργαστηριακή παραγωγή ημίσκληρων τυριών με βελτιωμένα διατροφικά χαρακτηριστικά και η μελέτη της εξέλιξης των χαρακτηριστικών τους κατά τη διάρκεια της ωρίμασής τους. Για τον σκοπό αυτό: α) έγιναν δύο σειρές πειραματικών τυροκομήσεων, η μία με πρόβειο γάλα και η άλλη με μίγμα αίγιου με αγελαδινό, β) πραγματοποιήθηκαν επεξεργασίες του γάλακτος και παρεμβάσεις στην τυροκόμηση με σκοπό τη δραστική μείωση των λιπαρών του τελικού προϊόντος, και γ) διερευνήθηκε η δυνατότητα αντικατάστασης με κάλιο της μισής ποσότητας νατρίου που προέρχεται από το αλάτισμα. Κάθε πειραματική επέμβαση πραγματοποιήθηκε τρεις φορές. Για την αξιολόγηση της επίδρασης των πειραματικών επεμβάσεων στα χαρακτηριστικά των τυριών μελετήθηκε η σύσταση και τα FTIR φάσματά τους σε διάφορα στάδια της ωρίμασης.

Η συγκεκριμένη μελέτη είναι τμήμα ενός ευρύτερου έργου που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γαλακτοκομίας του Γ.Π.Α., στο οποίο συμμετείχε μία ομάδα τεσσάρων φοιτητών. Εκ των πραγμάτων, τα πειράματα και ορισμένες αναλύσεις και επεξεργασίες αποτελεσμάτων έγιναν με συνεργασία των μελών της ομάδας κι επομένως ορισμένα από τα αποτελέσματα που καταγράφονται σε αυτό το κείμενο παρουσιάζονται ή θα παρουσιασθούν και στις αντίστοιχες πτυχιακές μελέτες.

Περίληψη

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραματικών τυροκομήσεων. Η πρώτη σειρά αφορούσε την τυροκόμηση ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα με μειωμένη λιποπεριεκτικότητα και κατά τη δεύτερη σειρά παρασκευάστηκαν αντίστοιχα τυριά από μίγμα αίγειου γάλακτος με αγελαδινό 70:30. Κάθε σειρά περιελάμβανε τέσσερα διαφορετικά τυριά όπως παρουσιάζονται στη συνέχεια που επαναλαμβάνονταν τρεις φορές. Α: από παστεριωμένο (68°C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, Β: από παστεριωμένο (68°C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, C: από παστεριωμένο (68°C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP (0,5%, w/w), «μικροσωματιδιακή» πρωτεΐνη τυρογάλακτος, και D: από πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72°C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα μισά τυριά κάθε πειράματος αλατίζονταν σε κλασική άλμη NaCl (C) και τα άλλα μισά σε άλμη NaCl:KCl (L).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, με την εφαρμογή της μερικής αντικατάστασης του τυρογάλακτος με νερό, είναι δυνατή η παραγωγή πρόβειων τυριών με μειωμένα λιπαρά, μειωμένο αλάτι και αντικατάσταση της μισής ποσότητας του νατρίου με κάλιο. Η μέση σύσταση των τριών ειδών πρόβειων τυριών χαμηλών λιπαρών που παρασκευάστηκαν (B, C, D) μετά από 60 ημέρες ωρίμασης, ήταν: υγρασία 46,85±0,841% , υγρασία επί των μη-λιπαρών συστατικών (MNFS) 56,57±0,532% , λίπος 17,19±1,131, λίπος επί ξηρού (FDM) 32,32±1,717, πρωτεΐνη 28,90±0,809, αλάτι 1,31±0,118, αλάτι στην υγρή φάση (S/M) 2,71±0,228% και pH 5,02±0,064. Επίσης, προέκυψε ότι είναι δυνατή η παραγωγή τυριών χαμηλών λιπαρών από πρόβειο γάλα, το οποίο έχει υποστεί περιορισμένη μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού (D). Η σύσταση των τυριών αυτών παρουσίασε στατιστικά σημαντικά (P<0,05) υψηλότερη υγρασία, πρωτεΐνη και pH από τα υπόλοιπα τυριά των πειραμάτων. Το αλάτισμα σε άλμη NaCl/KCl ≈1:1 (άλμη L) δεν επηρέασε ουσιαστικά τη σύσταση των τυριών και την εξέλιξή της κατά τη διάρκεια της ωρίμασης. Οι κυριότερες μεταβολές της σύστασης των τυριών της 1^{ης} σειράς των πειραμάτων με πρόβειο γάλα παρατηρήθηκαν μεταξύ της 7^{ης} και της 30^{ης} ημέρας ωρίμασης.

Από τη 2^η σειρά πειραμάτων προέκυψε ότι με την εφαρμογή της μερικής αντικατάστασης του τυρογάλακτος με νερό, είναι δυνατή η παραγωγή τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος με μειωμένα λιπαρά, και αντικατάσταση της μισής ποσότητας του νατρίου με κάλιο. Η μέση σύσταση των τριών αυτών τυριών χαμηλών λιπαρών που παρασκευάστηκαν (B1, C1, D1) μετά από 60 ημέρες ωρίμασης, ήταν: υγρασία 48,33±0,856% , υγρασία επί των μη-λιπαρών συστατικών (MNFS) 59,70±1,902% , λίπος 16,66±0,733, λίπος επί ξηρού (FDM) 32,15±1,363, πρωτεΐνη 26,35±0,700, αλάτι 2,02±0,122, αλάτι στην υγρή φάση (S/M) 4,00±0,228% και pH 4,85±0,056. Τα τυριά αυτά προσέλαβαν περισσότερο αλάτι από την άλμη σε σχέση με τα πρόβεια με αποτέλεσμα τα τυριά αυτά να μην μπορούν να χαρακτηρισθούν ως μειωμένου νατρίου. Το αλάτισμα σε άλμη NaCl/KCl ≈1:1 (άλμη L) δεν επηρέασε ουσιαστικά τη σύσταση των τυριών και την εξέλιξή της κατά τη διάρκεια της ωρίμασης.

Η επεξεργασία των FTIR φασμάτων των τυριών οδήγησε στην ανάπτυξη μοντέλων TQ Analyst με την μέθοδο της διαχωριστικής ανάλυσης που βασίζονταν στις περιοχές 1750-1450 cm⁻¹, 3000-2800 cm⁻¹ και 1250-850 cm⁻¹, οι οποίες αφορούν στις πρωτεΐνες, στα λιπαρά οξέα και στον φώσφορο αντίστοιχα. Με τη χρήση των μοντέλων αυτών, τα τυριά των πειραματικών τυροκομήσεων ταξινομήθηκαν ως προς: α) το είδος γάλακτος της τυροκόμησης (πρόβειο/μη-πρόβειο) ανεξάρτητα από την περιεκτικότητά τους σε λίπος και πρωτεΐνη, με ποσοστό επιτυχίας 97,9-100%, β) την ηλικία τους (στάδιο ωρίμασης), είτε προέρχονταν από πρόβειο είτε από μίγμα αίγειου/αγελαδινού γάλακτος, με ποσοτό επιτυχίας 75-91,7%, και γ) την αναλογία πρωτεΐνη/λίπος, είτε προέρχονταν από πρόβειο είτε από μίγμα αίγειου/αγελαδινού γάλακτος, με ποσοτό επιτυχίας 98,6-100%.

Περιεχόμενα

Μέρος Α΄. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	7
1. Τυρί.....	7-11
2. Στάδια Τυροκόμησης.....	12-20
3. Εφαρμογή Φασματοσκοπικών Τεχνικών στην Γαλακτοκομία.....	21
3.1 Βασικές Αρχές.....	21-22
3.2 Όργανα Υπερύθρου.....	23
3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier.....	23-25
3.4 Οργανολογία Φασματοφωτομέτρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).....	25-28
3.5 Λειτουργία Φασματοφωτομέτρου FT-IR.....	28-29
3.6 Φασματοσκοπία FT-IR με την Τεχνική της Διαχυτής Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy –DRIFTS).....	30-31
3.7 Φάσματα FT-IR.....	32
3.8 Επεξεργασία Φασμάτων FT-IR	33-34
3.9 Ανάπτυξη Μοντέλων με τη Χρήση του Discriminant Analysis.....	34
3.10 Στατιστικά Δεδομένα Μεθόδων Διαχωριστικής Ανάλυσης.....	34-35
Μέρος Β΄. Πειραματική Μελέτη.....	36
4. Υλικά και Μέθοδοι.....	36
4.1 Τυροκομήσεις.....	36-38
4.2 Αλάτισμα και Ωρίμαση.....	39
4.3 Σήμανση και Δειγματοληψία των Τυριών.....	39-40
4.4 Αναλύσεις.....	40
4.4.1 Προσδιορισμός του pH των Τυριών.....	40
4.4.2 Προσδιορισμός Φυσικοχημικής Σύστασης του Γάλακτος με Milkoscan.....	40-42
4.4.3 Ανάλυση Φυσικοχημικής Σύστασης των Τυριών με Foodscan.....	42-43
4.4.4 Προσδιορισμός του Χλωρίου στα Τυριά.....	44
4.4.5 Προσδιορισμός Ενεργότητας Νερού (a_w).....	45
4.4.6 Στατιστική Ανάλυση των Δεδομένων των Τυροκομήσεων και της Ωρίμασης των Τυριών.....	46
4.4.7 Ανάλυση Τυριών με Φασματοφωτόμετρο FT-IR.....	46
4.4.7.1 Λήψη Φασμάτων με Φασματοφωτόμετρο FT-IR.....	46-48
4.4.7.2 Στατιστική Επεξεργασία για την Δημιουργία των Μοντέλων Προσδιορισμού.....	48-51

5. Αποτελέσματα και Συζήτηση	52
5.1 1 ^η Σειρά Πειραμάτων με Πρόβειο Γάλα.....	52
5.1.1 Γάλα Τυροκόμησης.....	52-54
5.1.2 Τυροκόμηση.....	54
5.1.3 Αλάτισμα.....	55-57
5.1.4 1 ^η Φάση Ωρίμασης.....	57
5.1.5 Εξέλιξη της Σύστασης κατά τη Διάρκεια της Ωρίμασης.....	57-68
5.2 2 ^η Σειρά Πειραμάτων με Μίγμα Αίγειου και Αγελαδινού Γάλακτος.....	69
5.2.1 Γάλα Τυροκόμησης.....	69-71
5.2.2 Τυροκόμηση.....	71
5.2.3 Αλάτισμα.....	72
5.2.4 1 ^η Φάση Ωρίμασης.....	73
5.2.5 Εξέλιξη της Σύστασης κατά τη Διάρκεια της Ωρίμασης.....	73-80
5.3 Φάσματα FT-IR.....	81-82
5.4 Μοντέλα TQ Analyst Διαχωριστικής ανάλυσης.....	83
5.4.1 Είδος του Γάλακτος της Τυροκόμησης.....	84-94
5.4.2 Ηλικία (στάδιο ωρίμασης) των Πρόβειων Τυριών.....	94-98
5.4.3 Ηλικία (στάδιο ωρίμασης) των Αίγειων/Αγελαδινών Τυριών.....	98-104
5.4.4 Λίπος των Πρόβειων Τυριών.....	104-111
5.4.5 Λίπος των Αίγειων/Αγελαδινών Τυριών.....	111-115
6. Συμπεράσματα	116-117
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	118-121

Μέρος Α΄. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1. Τυρί

Τα τυριά είναι ένα βασικό γαλακτοκομικό προϊόν που παράγεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες και μάλιστα σε παγκόσμια κλίμακα και έχει πολύ μεγάλη σημασία για την ελληνική Γαλακτοκομία και Οικονομία.

Το τυρί, έχει ως πρώτη και βασικότερη ύλη το γάλα. Αρχικά, το γάλα μπορεί να περιγραφεί ως ένα κolloειδές εναιώρημα που περιέχει γαλακτωματοποιημένα σφαιρίδια λίπους, μια ετερογενή ομάδα πρωτεϊνών, τον υδατάνθρακα λακτόζη, άλατα, βιταμίνες και ένζυμα. Το είδος γάλακτος που χρησιμοποιεί η βιομηχανία ή ένα παραδοσιακό τυροκομείο μπορεί να είναι πρόβειο, αίγιο, αγελαδινό, βουβαλινό ή μίγματά τους. Ωστόσο, το γάλα που έχει μελετηθεί περισσότερο είναι το αγελαδινό καθώς παράγεται σε μεγάλες ποσότητες κατά κύριο λόγο σε χώρες οικονομικά και τεχνολογικά προηγμένες. Το χαρακτηριστικό της Ελληνικής Γαλακτοκομίας από την αρχαιότητα που είναι η παραγωγή πρόβειου και αίγειου (ή αιγοπρόβειου) γάλακτος, από τα οποία παράγεται μια ποικιλία γαλακτοκομικών προϊόντων, κυρίως τυριών, εξαιρετικής ποιότητας. Με βάση στοιχεία είναι σαφές ότι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της ελληνικής γαλακτοκομικής παραγωγής είναι η παραγωγή τυριών, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων παράγεται από αιγοπρόβειο γάλα. Στον Πίνακα 1.1 περιγράφονται δεδομένα από το Υπουργείο Γεωργίας (Τμήμα Αγροτικής Στατιστικής, 2006) για τα είδη γάλακτος στην ελληνική γαλακτοπαραγωγή.

Πίνακας 1.1 Εξέλιξη της ελληνικής γαλακτοπαραγωγής την 30ετία 1974-2004 (Καμιναρίδης-Μοάτσου, 2009)

Είδος γάλακτος	Έτος	Αριθμός αμελθθέντων ζώων	Παραγωγή γάλακτος (τόνοι)	Μέση απόδοση (kg/ζώο)
Αγελαδινό	1971	483.924	686.711	1.419
	2001	214.823	774.979	3.608
Πρόβειο	1974	6.501.821	545.980	84
	2004	705.3736	703.319	100
Αίγιο	1974	3.423.313	400.108	117
	2004	3.939.141	470.308	119

Οι κατηγορίες τυριού που παράγονται παγκοσμίως είναι χιλιάδες και παρουσιάζουν πολλές διαφορές μεταξύ τους. Έχουν όμως τα παρακάτω κοινά χαρακτηριστικά (Μοάτσου, 2009):

- Το μεγαλύτερο μέρος της καζεΐνης και του λίπους του γάλακτος συγκεντρώνεται στο τυρί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την παραγωγή του τυροπήγματος πραγματοποιείται συμύκνωση όπου το λίπος του γάλακτος και η καζεΐνη συμυκνώνονται, ενώ οι πρωτεΐνες του ορού, η λακτόζη και τα διαλυτά άλατα απομακρύνονται με το τυρόγαλα.
- Τα τυριά συντηρούνται από λίγες ημέρες έως μερικά χρόνια, δηλαδή πολύ περισσότερο από το γάλα και το γιαούρτι. Κατά τη διάρκεια της συντήρησής τους, πολλά χαρακτηριστικά τους μεταβάλλονται και η διεργασία αυτή ονομάζεται ωρίμαση των τυριών.
- Οι διάφορες ποικιλίες τυριών παρουσιάζουν ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η σύσταση τους εξαρτάται από την τεχνολογία που εφαρμόζεται κατά την παρασκευή τους, η οποία περιλαμβάνει πολλά στάδια επεξεργασίας και πολλές βιοχημικές διεργασίες.

Το τυρί σύμφωνα με τον Ελληνικό Κώδικα Τροφίμων (άρθρο 83– Τυροκομικά προϊόντα, 2009) ορίζεται ως το προϊόν ωρίμασης του πήγματος που είναι απαλλαγμένο από το τυρόγαλα στον επιθυμητό κάθε φορά βαθμό και το οποίο παρασκευάζεται με την παρέμβαση πυτιάς ή άλλων ενζύμων που δρουν ανάλογα στο γάλα (νωπό ή παστεριωμένο, αγελάδας, προβάτου, κατσίκας, βουβάλου και μείγματα αυτών) ή σε μερικώς αποβουτυρωμένο γάλα ή σε μείγμα αυτών ή/και σε μείγματα αυτών με κρέμα γάλακτος.

Τα χαρακτηριστικά των τυριών είναι πολυάριθμα και οδηγούν στην δημιουργία ποικίλων κατηγοριών. Επομένως, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων (FAO) προτείνει μια κατηγοριοποίηση σε τρεις κατηγορίες (Μπίντσης & Παπαδήμας, 2009):

- Φυσικά τυριά: περιλαμβάνει τα φρέσκα, ωριμασμένα και τα τυριά που ωριμάζουν με την ανάπτυξη μυκήτων και / ή βακτηρίων
- Τυριά τυρογάλακτος
- Επεξεργασμένα τυριά

Η πιο διαδεδομένη κατηγοριοποίηση βασίζεται στην υγρασία των τυριών:

- Πολύ σκληρά τυριά ($Y < 32$)
- Σκληρά τυριά ($32 \leq Y < 38$)
- Ημί-σκληρα τυριά ($38 \leq Y < 46$)
- Μαλακά τυριά ($46 \leq Y < 58$)
- Αλοιφώδη τυριά ($58 \leq Y$)

Άλλα κριτήρια κατηγοριοποίησης είναι:

1. Λιποπεριεκτικότητα (ΛΕΞΒ: Λίπος επί ξηρής βάσης ή λίπος επί ξηρού)
 - Υψηλής λιποπεριεκτικότητας (>60)
 - Πλήρες (45-60)
 - Μέτριας λιποπεριεκτικότητας (25-45)
 - Χαμηλής λιποπεριεκτικότητας (10-25)
 - Αποβουτυρωμένο (<10)
2. Είδος γάλακτος (αγελαδινό, κατσικίσιο, πρόβειο, βουβαλίσιο, άλλα είδη)
3. Διαφορές στην τεχνολογία παρασκευής
 - Τρόπος πήξης: με πυτιά, με οξέα, με συνδυασμό θέρμανσης και οξίνισης
 - Θερμοκρασία αναθέρμανσης: υψηλή 55 °C, μέτρια 40 °C, χαμηλή 35 °C και απουσία 30 °C
 - Έλεγχος της υγρασίας: συνθήκες αναθέρμανσης (θερμοκρασία, διάρκεια), είδος καλλιέργειας, θερμική επεξεργασία του γάλακτος
 - Έλεγχος της οξύτητας: απευθείας προσθήκη οξέος ή βιολογική οξίνιση (ζύμωση), ποσότητα και είδος καλλιέργειας, ρύθμιση της συγκέντρωσης της λακτόζης (π.χ. απομάκρυνση της λακτόζης με «πλύσιμο του τυροπήγατος» στο τυρί Gouda), συναίρεση σε υψηλή θερμοκρασία (π.χ. ελβετικά τυριά), συναίρεση σε όξινες συνθήκες (π.χ. Φέτα),
 - Βαθμός ανάπτυξης της οξύτητας (χαμηλής οξύτητας pH< 5,8, μέσης οξύτητας pH 4,9-5,5, υψηλής οξύτητας pH< 4,9)
 - Τρόπος αλατίσματος (αλάτισμα στο γάλα της τυροκόμησης, επιφανειακό αλάτισμα, αλάτισμα σε άλμη, συνδυασμός των προηγούμενων)
4. Τύπος και διάρκεια ωρίμασης
 - Φρέσκο – ώριμο
 - Εσωτερική ανάπτυξη μυκήτων (π.χ. Roquefort, μπλε τυριά)
 - Εξωτερική ανάπτυξη ζυμών, βακτηρίων, «λευκών» μυκήτων (π.χ. Camembert)

Ωστόσο, οι κύριες κατηγορίες των τυριών είναι τα *πολύ σκληρά τυριά, σκληρά, ημίσκληρα, μαλακά, μπλέ, τυριά με επιφανειακή ανάπτυξη μυκήτων, τυριά με επιφανειακή ανάπτυξη βακτηρίων, λευκά τυριά άλμης, τυριά με οπές (με προπιονική ζύμωση), τυριά φιλαρίσματος ή πλαστικής μάζας ή pasta filata, τυριά που πήζουν με οξύ και τυριά τυρογάλακτος.*

Τα *πολύ σκληρά τυριά* έχουν μεγάλη διάρκεια ωρίμασης (πάνω από 6 μήνες), μεγάλη διάρκεια ζωής λόγω της χαμηλής υγρασίας και η αναθέρμανσή τους γίνεται σε υψηλές

θερμοκρασίες (50-55°C). Μπορούν να παρασκευαστούν από νωπό γάλα και έχουν σκληρή, κοκκώδη δομή, δυνατή γεύση και έντονα αρώματα.

Στα *σκληρά τυριά* γίνεται η αναθέρμανση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές των πολύ σκληρών τυριών, έχουν μέση ή μεγάλη διάρκεια ωρίμασης (από 3 - 12 μήνες) και μεγάλη διάρκεια ζωής λόγω της χαμηλής υγρασίας. Σε αυτή την κατηγορία μπορούμε να αναφέρουμε ότι περιλαμβάνονται τυριά όπως το αγγλικό Cheddar και οι ελληνικές Γραβιέρες.

Μία άλλη κατηγορία που περιλαμβάνει πάρα πολλά τυριά είναι τα *ημίσκληρα τυριά*. Σε αυτή την κατηγορία κατατάσσονται τα ολλανδικά τυριά τύπου Gouda. Παρασκευάζονται από παστεριωμένο, αγελαδινό γάλα, συχνά μερικώς αποβουτυρωμένο και χρησιμοποιείται μεσόφιλη καλλιέργεια που αποτελείται από βακτήρια των ειδών *Lactococcus* και *Leuconostoc*. Έχουν συνεκτική δομή και ωριμάζουν για χρονικό διάστημα από δύο εβδομάδες ως δύο χρόνια.

Ακόμη, είναι πολύ γνωστά τα *μαλακά τυριά* τα οποία καταναλώνονται είτε μετά από ωρίμαση (π.χ. Γαλοτύρι) είτε φρέσκα. Ουσιαστικά αυτό το είδος τυριών βασίζεται στο γεγονός ότι δεν γίνεται διαίρεση του τυροπήγματος και έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής λόγω της υψηλής υγρασίας. Στην περίπτωση αυτή το γάλα που χρησιμοποιείται για την τυροκόμηση πρέπει να είναι παστεριωμένο.

Στα *μπλε τυριά* μύκητες του είδους *Penicillium roqueforti* αναπτύσσονται στη μάζα των τυριών τους και διαμορφώνουν την εμφάνισή τους δίνοντας χαρακτηριστικό μπλε – πράσινο χρωματισμό. Κατά την παρασκευή τους είναι απαραίτητη εκτός από την καλλιέργεια του μύκητα και η προσθήκη μεσόφιλης οξυγαλακτικής καλλιέργειας για την ανάπτυξη της οξύτητας και η παρουσία οξυγόνου για την ανάπτυξη του μικκυλίου.

Είναι πολύ γνωστά και τα *τυριά με επιφανειακή ανάπτυξη μυκήτων* καθώς και τα *τυριά με επιφανειακή ανάπτυξη βακτηρίων*. Τα μόνω ωριμάζουν με τη βοήθεια μυκήτων του είδους *Penicillium camemberti* που αναπτύσσονται στην επιφάνεια σχηματίζοντας λευκή κρούστα ενώ τα δέ με τη βοήθεια βακτηρίων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια και δημιουργούν χαρακτηριστικό πορτοκαλί – κοκκινωπό χρωματισμό. Τα τυριά ανάπτυξη μυκήτων, αλατίζονται σε άλμη και η ωρίμασή τους πραγματοποιείται στους 12 °C για 10 -12 μέρες. Για τις κατηγορίες τυριών που παράγονται με ανάπτυξη των βακτηρίων στην επιφάνειά τους, είναι απαραίτητη η προσθήκη μεσόφιλης οξυγαλακτικής καλλιέργειας για την οξίνιση και παρασκευάζονται χωρίς ή με χαμηλή αναθέρμανση. Το αλάτισμα γίνεται σε άλμη και περιέχουν υψηλή υγρασία.

Τα *λευκά τυριά άλμης* είναι βασικά ημίσκληρα έως μαλακά από άποψη υγρασίας, έχουν χαμηλό pH και το χαρακτηριστικό τους είναι ότι ωριμάζουν και συντηρούνται σε άλμη για αρκετό χρονικό διάστημα. Κατά τη διάρκεια της ωρίμασης μέσα στην άλμη λαμβάνουν χώρα

βιοχημικές αντιδράσεις από τη δράση των ενζύμων της τυτιάς και των μικροοργανισμών. Ταυτόχρονα μεταφέρονται στην άλμη μικρά πεπτίδια, ελεύθερα αμινοξέα και υδατοδιαλυτά συστατικά με τα τελευταία να μεταφέρονται και αντιστρόφως από τη άλμη στο τυρί. Η ωρίμαση μπορεί να διαρκέσει από μερικές εβδομάδες μέχρι ένα χρόνο και δεν δημιουργείται επιδερμίδα ή κρούστα. Κύριος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι η Φέτα.

Τα τυριά με οπές (με προπιονική ζύμωση) έχουν κύριο χαρακτηριστικό τις οπές που δημιουργούνται από τα παραγόμενα αέρια κατά την προπιονική ζύμωση εξαιτίας των προπιονικών βακτηρίων. Σε αυτά συγκαταλέγονται τα γνωστά ελβετικά τυριά Emmentaler. Αναθερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις ασβεστίου, ελαστική δομή και χαμηλή περιεκτικότητα σε αλάτι. Η ωρίμαση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (20 -24 °C) για 3 -6 εβδομάδες.

Στα τυριά φιλαρίσματος ή πλαστικής μάζας ή *pasta filata* ανήκουν τυριά όπως το Κασέρι, η Mozzarella και το Provolone. Η οξινομένη τυρομάζα (pH~5,2) μετά την αναθέρμανση ή και την πίεση ζυμώνεται μέσα σε νερό υψηλής θερμοκρασίας συνήθως 78°C (στάδιο φιλαρίσματος ή ζυμώματος) και στη συνέχεια μπορεί να πλάθεται εύκολα προς το επιθυμητό σχήμα.

Στα τυριά όξινης πήξης η πήξη είναι αποτέλεσμα προσθήκης οξέων όπως το κιτρικό, γαλακτικό και το οξικό οξύ, έχουν αυξημένη υγρασία και μειωμένη διάρκεια ζωής, καταναλώνονται φρέσκα ενώ μερικά ωριμάζουν. Στην περίπτωση αυτή η πήξη μπορεί να είναι και αποτέλεσμα βιολογικής οξίνισης, δηλαδή της ζύμωσης της λακτόζης του γάλακτος από οξυγαλακτικά βακτήρια που έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση γαλακτικού οξέος.

Τέλος, τα τυριά τυρογάλακτος πήζουν με θέρμανση του τυρογάλακτος σε υψηλές θερμοκρασίες (88 -92°C) ενώ είναι δυνατή η ενίσχυση του τυρογάλακτος με μικρή ποσότητα γάλακτος ή κρέμας.

2. Στάδια Τυροκόμησης (Ανυφαντάκης 2004)

Σε πρώτο στάδιο συλλέγεται το γάλα και ακολουθεί η προετοιμασία του. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει τον καθαρισμό του, το θέρμισμα αν πρόκειται να αξιοποιηθεί από το επόμενο 24ωρο και έπειτα, τη συντήρηση του σε ειδικές ψυχόμενες δεξαμενές, την τυποποίηση της σύστασης του, την τυχόν ομογενοποίηση του, την παστερίωση του αλλά και την προσθήκη άλλων πρώτων υλών, όπως το ασβέστιο (CaCl_2), καλλιέργειες εκκίνησης (οξυγαλακτικά βακτήρια) και χρωστικές όπου αυτές επιτρέπονται. Έπειτα ακολουθούν τα στάδια της πήξης του γάλακτος, της διαίρεσης, της ανάδευσης, της αναθέρμανσης του τυροπήγατος, του διαχωρισμού τυρογάλακτος από το τυρόπηγμα, η μεταφορά του σε καλούπια, η πίεση και το αλάτισμα. Ακολουθεί η ωρίμαση και τελικά η συσκευασία και συντήρηση των τυριών.

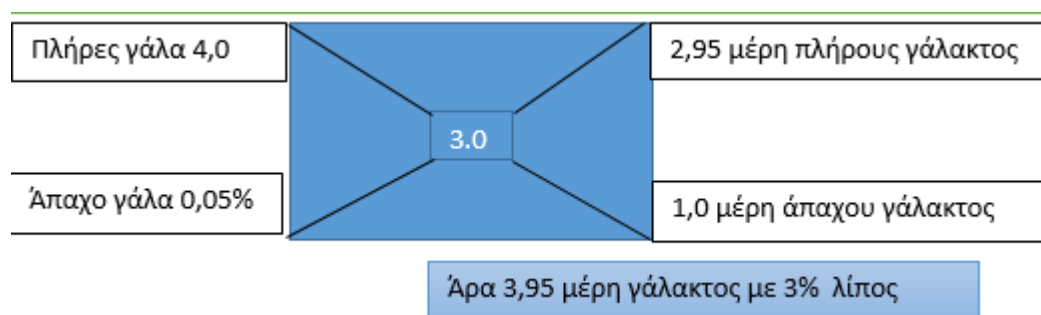
Τυποποίηση της σύστασης του γάλακτος

Η τυποποίηση του γάλακτος αφορά στη ρύθμιση της λιποπεριεκτικότητάς του σε μια ορισμένη τιμή που θεωρείται ότι ικανοποιεί τις απαιτήσεις που τίθενται κάθε φορά. Η καζεΐνοπεριεκτικότητα του δεν παρουσιάζει τις εκτεταμένες διακυμάνσεις του λίπους. Η τυποποίηση αυτή μπορεί να γίνει είτε : α) με ανάμειξη του με γάλα χαμηλής λιποπεριεκτικότητας, β) με ανάμειξη του με άπαχο γάλα, γ) με αποκορύφωση ενός μέρους του και ανάμειξη στη συνέχεια του υπόλοιπου με το άπαχο γάλα που λαμβάνεται, είτε δ) με χρησιμοποίηση κορυφολόγων-τυποποιητών (Εικόνα 2.1). Ο ειδικός αυτός εξοπλισμός έχει την δυνατότητα να τυποποιεί το γάλα αυτόματα και με συνεχή τρόπο αναλόγως τις ρυθμίσεις που θα εφαρμόσει ο χειριστής.



Εικόνα 2.1 Κορυφολόγος-Τυποποιητής.

Ωστόσο, στις τρεις πρώτες περιπτώσεις γίνεται η αποκορύφωση ενός μέρους γάλακτος με αποτέλεσμα να λαμβάνεται το άπαχο γάλα και η κρέμα. Ο υπολογισμός της ποσότητας του γάλακτος που πρέπει να αποκορυφωθεί, γίνεται εύκολα και με ακρίβεια με την μέθοδο του τετραγώνου (Pearson). Εάν υποθέσουμε, για παράδειγμα, ότι έχουμε 1000 κιλά γάλα με περιεκτικότητα 4% και πρέπει να το τυποποιήσουμε στο 3% οπότε σχηματίζουμε τετράγωνο, στη μέση του βάζουμε την επιθυμητή τιμή λιποπεριεκτικότητας (3%) και στις αριστερές γωνίες του τη λιποπεριεκτικότητα του πλήρους (4%) και του άπαχου (0,05%) γάλακτος (Εικόνα 2.2). Αφαιρούμε διαγωνίως και βρίσκουμε πόσα μέρη πλήρους γάλακτος και πόσα άπαχου πρέπει να αναμιχθούν για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Από τη σχέση αυτή και το βάρος του γάλακτος που έχουμε στη διάθεση μας, μπορούμε να υπολογίσουμε πόσο απ' αυτό πρέπει να αποκορυφωθεί για να εξασφαλίσουμε την επιθυμητή σχέση πλήρους και άπαχου γάλακτος που πρέπει να αναμιχθούν.



Εικόνα 2.2 Υπολογισμός μερών πλήρους και άπαχου γάλακτος που πρέπει να αναμιχθούν για τυποποίηση της λιποπεριεκτικότητας στο 3% με το τετράγωνο Pearson (Ανυφαντάκης, 2004)

Όταν πρέπει να αντιμετωπισθούν προβλήματα τυποποίησης και ως προς την περιεκτικότητα σε καζεΐνη (K) και διαμόρφωση του κλάσματος K/Λ, γίνεται διπλή τυποποίηση που μπορεί να περιλαμβάνει και την προσθήκη συμπυκνωμένου γάλακτος. Η πρακτική αυτή δεν επιτρέπεται κατά την παραγωγή Ελληνικών τυριών. Η 'διπλή' τυποποίηση ως προς τα δύο συστατικά γίνεται με τους εξής υπολογισμούς :

$$T_c = \frac{c + (Z \times F - C)}{1 + \frac{Z(F - F_c)}{C_c - C}}$$

$$T_f = T_c / Z$$

Όπου T_c = % καζεΐνη στο γάλα της τυροκόμησης,

T_f = % λίπος στο γάλα τυροκόμησης,

Z = επιδιωκόμενη σχέση καζεΐνης/λίπους

F = λίπος στο νωπό πλήρες γάλα

C = καζεΐνη στο νωπό πλήρες γάλα

Fc = λίπος στο άπαχο συμπυκνωμένο γάλα

Cc= καζεΐνη στο άπαχο συμπυκνωμένο γάλα

Παστερίωση γάλακτος

Μετά την τυποποίηση ακολουθεί η παστερίωση. Με την παστερίωση εννοούμε οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία του γάλακτος σε θερμοκρασίες 60 °C, για χρόνο που με βεβαιότητα καταστρέφει το βάκιλο της φυματίωσης χωρίς όμως να επιφέρει αξιοσημείωτες μεταβολές στις φυσικοχημικές ιδιότητες και τη θρεπτική του αξία. Με δεδομένο ότι ο μικροοργανισμός αυτός είναι ο πιο θερμοάντοχος παθογόνος είναι βέβαιο ότι το σωστά παστεριωμένο γάλα είναι απαλλαγμένο παθογόνων μικροοργανισμών. Όμως, με την παστερίωση θανατώνεται και το μεγαλύτερο τμήμα της μη παθογόνου μικροχλωρίδας που περιλαμβάνει και βακτήρια ωφέλιμα κατά την τυροκόμηση. Κατά κανόνα, στα τυριά με μικρή οξύτητα (pH 5,5-6) υπάρχουν συνθήκες που επιτρέπουν στους παθογόνους μικροοργανισμούς να αναπτυχθούν και να βρίσκονται σε αυξημένο αριθμό στο ώριμο τυρί.

Υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί θερμοκρασίας και χρόνου με τους οποίους είναι δυνατόν να γίνει η παστερίωση του γάλακτος. Η πλέον συνήθης είναι 72°C για 15sec ή 63°C για 30min. Ο πρώτος επιτυγχάνεται σε παστεριωτήρες συνεχούς ροής, μεγάλης δυναμικότητας και προτιμάται από τις σύγχρονες βιομηχανίες, ενώ ο δεύτερος σε ασυνεχούς ροής σύστημα. Επίσης, ο δεύτερος τρόπος απαιτεί χώρο, χρόνο και προσφέρεται μόνο για τα μικρά και παραδοσιακά τυροκομεία, η ένταση και οι συνθήκες θερμικής επεξεργασίας επηρεάζουν άμεσα την απόδοση και ποιότητα των τυριών. Κατά τη θερμική επεξεργασία καταστρέφονται ή αδρανοποιούνται φυσικά ένζυμα του γάλακτος που συμβάλλουν στην ωρίμαση των τυριών, δημιουργούνται σύμπλοκα κ-καζεΐνης με β-λακτογλοβουλίνη κλπ. Προφανώς, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή/και σε μεγαλύτερους χρόνους θέρμανσης του γάλακτος μεγενθύνονται οι αλλαγές αυτές και γι' αυτό κατά την κλασική τυροκόμηση δεν εφαρμόζονται συνθήκες θερμικής επεξεργασίας του γάλακτος εντονότερες από την κλασική παστερίωση.

Ομογενοποίηση γάλακτος

Σε επόμενο στάδιο, πρέπει να πραγματοποιηθεί η ομογενοποίηση του γάλακτος. Είναι ένας χειρισμός του γάλακτος που έχει σκοπό τον κατακερματισμό των λιποσφαιρίων του ώστε να σταθεροποιηθεί το γαλάκτωμα του λίπους. Πραγματοποιείται στους ομογενοποιητές, στους οποίους υπό την επίδραση υψηλής πίεσης, το γάλα περνά από πολύ στενές διόδους με μεγάλη ταχύτητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων λιποσφαιρίων με διάμετρο <1μ και την αύξηση της επιφάνειάς τους κατά 5-20 φορές. Η ομογενοποίηση γίνεται συνήθως στους 60-70°C σε πίεση 50-250 bar. Στην περίπτωση των τυριών η ομογενοποίηση δεν συνιστάται

(εκτός από ειδικές εφαρμογές) επειδή χειροτερεύει τη συμπεριφορά του πήγματος κατά τη στράγγιση και τα ρεολογικά του χαρακτηριστικά.

Προσθήκες Διάφορων Συστατικών

Μετά την παστερίωση το γάλα μεταφέρεται στους τυρολέβητες στην επιθυμητή θερμοκρασία για πήξη. Εκεί προστίθεται χλωριούχο ασβέστιο, αν είναι απαραίτητο. Η προσθήκη αυτή αποσκοπεί στην αποκατάσταση της ισορροπίας των ιόντων ασβεστίου που διαταράχθηκε με την θέρμανση. Έτσι, επιτυγχάνεται η καλύτερη πήξη, η συνοχή του τυροπήγματος αλλά και ο εμπλουτισμός σε ασβέστιο στο τυρί. Συνήθως προστίθεται 10-20g χλωριούχου ασβεστίου στα 100kg γάλακτος τυροκόμησης. Λόγω της δυσδιαλυτότητας του παρασκευάζεται πρώτα διάλυμα 40% σε ζεστό νερό, από το οποίο προστίθεται 250mlανά τόνο γάλακτος.

Σε ορισμένες κατηγορίες μη-ελληνικών τυριών σε αυτό το στάδιο προστίθενται διάφορες χρωστικές. Η προσθήκη τους μπορεί να αποσκοπεί στην λεύκανση του αγελαδινού γάλακτος ή στην απόδοση ενός χαρακτηριστικού χρώματος. Πιο συγκεκριμένα για την λεύκανση του γάλακτος χρησιμοποιείται κυρίως η χλωροφύλλη. Για τον τρόπο χρήσης τους υπάρχουν Κανονισμοί.

Σημαντικό για την τυροκόμηση αποτελεί η κατάλληλη επιλογή οξυγαλακτικών καλλιεργειών, διαφορετικές για κάθε τύπο τυριού. Η προσθήκη καλλιεργειών με κατάλληλη αναλογία προκαλεί τον κατάλληλο βαθμό οξίνισης στο πήγμα και δίνει τα αντίστοιχα κατάλληλα χαρακτηριστικά στο τυρί. Επίσης, συχνά η προσθήκη γίνεται σε έναν ορισμένο και σταθερό χρόνο πριν την πήξη του γάλακτος ώστε να έχουν αυτοί οι μικροοργανισμοί περιθώριο 'προσαρμογής' στο περιβάλλον του γάλακτος.

Πήξη γάλακτος

Έπειτα, ακολουθεί η πήξη του γάλακτος για την παρασκευή τυριών και γίνεται είτε με ένζυμα ή με οξίνιση που προκαλούν μικρόβια ή οξέα που προστίθενται σε αυτό. Το στάδιο αυτό είναι το σημαντικότερο στάδιο της μετατροπής του γάλακτος σε τυρί. Στην πραγματικότητα, κατά την πήξη με ένζυμα συνυπάρχει πάντοτε και η επίδραση της οξύτητας του γάλακτος. Σε αυτή τη φάση, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τί είδος τυριού θα παραχθεί καθώς υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι στράγγισης. Τα τυροπήγματα από όξινη πήξη εμφανίζουν στην αρχή αυτόματη και γρήγορη στράγγιση, ενώ τα τυροπήγματα που προέρχονται από ενζυμική πήξη του γάλακτος στραγγίζουν σταδιακά. Τα πρώτα μεν δεν έχουν συνοχή, με αποτέλεσμα στο τυρόγαλά τους να αποβάλλονται σε αυτό μικροσκοπικά αθροίσματα καζεϊνών. Επίσης, αφαιρούνται σε μεγάλο βαθμό εξαιτίας της οξύτητας και η

στράγγισή τους ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες γύρω στους 30°C. Τα ενζυμικά πήγματα έχουν φυσική ικανότητα να συναιρούνται και να αποβάλλουν από τη μάζα τους τυρογάλα. Η στράγγισή τους επιταχύνεται με τη διαίρεσή τους και τη συνεχή ανάδευσή τους. Είναι σημαντικό να αναδεύεται για να αποφευχθεί η συγκόλληση των τεμαχιδίων που προκύπτουν και να μην μειώνεται η επιφάνεια αποστράγγισης.

Διαίρεση του τυροπήγματος

Μετά από ένα συγκεκριμένο χρόνο μετά την προσθήκη πυτιάς, αναλόγως την κατηγορία τυριού, απαιτείται χρόνος ηρεμίας για το σχηματισμό του παρακαζεϊνικού δικτύου πριν γίνει η διαίρεση του πηγματος (Εικόνα 2.3). Είναι ιδιαίτερος σημαντικός ο σωστός καθορισμός του χρόνου διαίρεσης του τυροπήγματος ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη συνεκτικότητα. Η διαίρεση του πηγματος σε κομμάτια διαφόρων διαστάσεων ανάλογα με την κατηγορία του τυριού, επιταχύνει την στράγγιση δηλαδή την αποβολή τυρογάλακτος από τη μάζα του τυροπήγματος. Το ποσοστό αποβολής τυρογάλακτος εξαρτάται από το βαθμό της διαίρεσης και όσο πιο μικρή είναι η επιφάνεια του τυροπήγματος, τόσο εντονότερη είναι η αποβολή τυρογάλακτος.



Εικόνα 2.3 Διαίρεση του τυροπήγματος.

Ανάδευση του τυροπήγματος

Μετά τη διαίρεση, οι κόκκοι του τυροπήγματος είναι μαλακοί, έχουν αδύνατη δομή και κατακρατούν περίσσεια τυρογάλακτος που πρέπει να απομακρυνθεί. Ένας χειρισμός που αποσκοπεί στην περαιτέρω απομάκρυνσή του είναι η ανάδευση του τυροπήγματος. Ανάλογα με το είδος τυριού που θα παραχθεί, πραγματοποιείται διαφορετικός χειρισμός ανάδευσης. Δηλαδή, στα μαλακά τυριά γίνεται ήπια ή καθόλου ανάδευση ενώ στα σκληρά και ημίσκληρα τυριά, πραγματοποιείται πάντοτε ανάδευση και μάλιστα σε τρεις φάσεις, πριν, κατά και μετά την αναθέρμανση. Η ανάδευση του τυροπήγματος αρχίζει αμέσως ή λίγο μετά τη διαίρεσή του. Τα κομμάτια ή οι κόκκοι σε αυτή τη φάση είναι μαλακά, θρυμματίζονται εύκολα και πρέπει να υφίστανται πολύ ήπιους χειρισμούς. Αρχικά, η ανάδευση είναι βραδεία, έπειτα επιταχύνεται περίπου για 10-20min. Η ανάδευση γίνεται είτε μηχανικά είτε με χειροκίνητους αναδευτήρες.

Αναθέρμανση του τυροπήγματος

Το επόμενο στάδιο που ακολουθεί αφορά μόνο τις κατηγορίες των πολύ σκληρών, σκληρών, ημίσκληρων τυριών και έχει ως σκοπό την εντονότερη στράγγιση του τυροπήγματος. Το στάδιο αυτό είναι μία θερμική επεξεργασία που ονομάζεται αναθέρμανση του τυροπήγματος. Πρόκειται σταδιακή θέρμανση των κομματιών ή κόκκων του τυροπήγματος του υπό συνεχή ανάδευση εντός του τυρογάλακτος, στον επιθυμητό κάθε φορά βαθμό. Η θερμοκρασία αναθέρμανσης εξαρτάται κυρίως από το είδος, το μέγεθος του παρασκευαζόμενου τυριού αλλά και από την αρχική οξύτητα του γάλακτος και του τυρογάλακτος που προκύπτει. Εάν, παραδείγματος χάριν, η οξύτητα του γάλακτος κατά τη διαίρεση του τυροπήγματος είναι μεγαλύτερη της κανονικής, τότε επιβάλλεται ταχύτερη αναθέρμανση και υψηλότερες θερμοκρασίες. Αν, αντίθετα, η οξύτητα είναι ανεπαρκής, τότε επιμηκύνεται ο χρόνος αναθέρμανσης, ενώ η θερμοκρασία τελικά διατηρείται σε χαμηλότερο επίπεδο της κανονικής. Αρχικά, γίνεται η αναθέρμανση με βραδύ ρυθμό για να αποφευχθεί η σκλήρυνση της επιφάνειας των τεμαχιδίων που μπορεί να δημιουργήσουν ευνοϊκές προϋποθέσεις για ανώμαλη ζύμωση και κινδύνους διόγκωσης κατά την ωρίμαση. Η αναθέρμανση γίνεται πάντα υπό συνεχή ανάδευση του τυροπήγματος ώστε να επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη θέρμανσή του. Σε πολλά είδη τυριών, η αναθέρμανση πραγματοποιείται με ανάμιξη του τυροπήγματος με ζεστό νερό. Στην περίπτωση αυτή, αφαιρείται τυρόγαλα που αντιπροσωπεύει μέχρι το 30% του βάρους του γάλακτος της τυροκόμησης, γίνεται ανάδευση για ~5 min και ακολουθεί, υπό συνεχή ανάδευση, η προσθήκη του ζεστού νερού (αντικατάσταση τυρογάλακτος με νερό).

Διαχωρισμός τυροπήγματος από το τυρόγαλα

Όταν η θερμοκρασία αναθέρμανσης φτάσει στο ανώτατο όριό της και η σκληρότητα και η χαρακτηριστική υφή του τυροπήγματος κριθεί ικανοποιητική, διακόπτεται η ανάδευση, αφήνεται το τυρόπηγμα να κατακαθήσει στον πυθμένα του τυρολέβητα και στη συνέχεια, διαχωρίζεται από το τυρόπηγμα. Αυτό πραγματοποιείται είτε με την αφαίρεση του τυροπήγματος από τον τυρολέβητα είτε με την απαγωγή του τυρογάλακτος, αφήνοντας στον πυθμένα του το τυρόπηγμα. Στην πρώτη περίπτωση, που εφαρμόζεται συνήθεστερα στα μικρά και παραδοσιακά τυροκομεία, χρησιμοποιείται ανοξειδωτο έλασμα επί του οποίου στερεώνεται τυρόπανο που βοηθά στην εξαγωγή μέρους ή του συνόλου του τυροπήγματος. Αντίθετα, στη δεύτερη περίπτωση, που εφαρμόζεται στα σύγχρονα τυροκομεία, το τυρόγαλα και το τυρόπηγμα εξάγεται από κρουνό που υπάρχει στον πυθμένα του τυρολέβητα και τοποθετούνται σε καλούπια, οπότε διαχωρίζονται αναγκαστικά.

Τοποθέτηση τυροπήγματος σε καλούπια

Αμέσως μετά, λοιπόν, ακολουθεί η μεταφορά του τυροπήγματος σε καλούπια όπου πιέζεται με τα χέρια ή με τοποθέτηση βάρους επ' αυτών, για μερικές ώρες. Τα καλούπια είναι στην ουσία μέσα σχηματοδότησης για τα τυριά αλλά και στήριξης του τυροπήγματος πριν και κατά τη διάρκεια της πίεσης του. Ακόμη, είναι πολύ σημαντικός ο χειρισμός της μεταφοράς και τοποθέτησης του τυροπήγματος στα καλούπια, για την δομή και την εμφάνιση των τυριών.

Πίεση του τυροπήγματος

Στα πολύ σκληρά, σκληρά και μερικά ημισκληρά τυριά ακολουθεί το στάδιο της πίεσης του τυροπήγματος. Η πίεση έχει ως σκοπό καταρχήν την επιπλέον αποβολή τυρογάλακτος, αλλά και την σχηματοδότηση του τυροπήγματος καθώς και τη συγκόλληση των κόκκων του και τη δημιουργία συμπαγούς δομής και κλειστής επιδερμίδας. Η πίεση κατά το πρώτο στάδιο ασκείται σε τυρόπηγμα περιτυλιγμένο με τυρόπανα. Με αυτό τον τρόπο αποβάλλεται με ταχύ ρυθμό υγρασία χωρίς απώλεια πηγματος. Κατά την διάρκεια της πίεσης τα τυριά αναστρέφονται κατά διαστήματα. Σε κάθε αναστροφή αφαιρούνται τα τυρόπανα και τοποθετούνται νέα με προσοχή, ώστε να μην δημιουργούνται πτυχές στην επιφάνεια των τυριών. Η αύξηση της διάρκειας πίεσης εντείνει την αποβολή υγρασίας και σταθεροποιεί το σχήμα του τυριού. Στην πράξη εφαρμόζονται πολλοί διαφορετικοί χειρισμοί κατά την πίεση των τυριών ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά και το μέγεθός τους (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1 Χειρισμοί που γίνονται κατά την διάρκεια της πίεσης γνωστών τυριών (Ανυφαντάκης, 2004)

Είδη τυριών	Μέγεθος (cm) (διάμετρος × ύψος)	Βάρος (kg)	Χειρισμοί κατά τη διάρκεια της πίεσης
Cheddar	30,5×35,5	18,0-22,5	1 ^η μέρα πίεσης στα 12 kNm ⁻² για 10-20 min, 2 ^η μέρα αναστροφή, αφαίρεση τυρόπανου, θέρμανση και επαναπίεση στα 200 kNm ⁻² για 24 h
Edam	30,0×13,5 25,0-11,0	4,0-4,5 2,0-2,5	Πίεση σε ομάδες στα 980-1470 kNm ⁻² για 3 h, αναστροφή και επαναπίεση στα 1470-2450 kgNm ⁻²
Emmental	70-100 × 13-25	100,0-110,0	Πίεση στα 7 kgNm ⁻² για 5-15 min και πίεση όλη τη νύχτα στα 30-60 kgNm ⁻²
Gruyere	40-64 × 8-13	35,0-40,0	Πίεση και περιστροφή του τυριού για 2-3 ημέρες στα 60-70 kNm ⁻²
Parmesan	35-45 × 17-22	30,0	Πίεση στα 12 kNm ⁻² για 1 h, αναστροφή και επαναπίεση για 12-24 h με την ίδια δύναμη

Αλάτισμα κατά την διάρκεια της τυροκόμησης

Τελευταίο αλλά και σημαντικό στάδιο της τυροκόμησης είναι το αλάτισμα τους που εξαρτάται από το είδος τυριού που παρασκευάζεται. Σε πολλά είδη τυριών όπως τα ημίκληρα και σκληρά τυριά εφαρμόζεται η εμβάπτισή τους σε άλμη. Αυτό επιτρέπει άμεση και ελεγχόμενη πρόσληψη αλατιού από την τυρομάζα. Τα τυριά τοποθετούνται στην άλμη μετά το στάδιο της πίεσης και αφού έχουν αποκτήσει επιδερμίδα. Συχνά στα σκληρά τυριά ακολουθεί και ξηρό επιφανειακό αλάτισμα το οποίο εφαρμόζεται με επαναλαμβανόμενες επαλείψεις χονδρόκοκκου αλατιού στις επιφάνειες των τυριών. Άλλες κατηγορίες τυριών όπως η Φέτα, αλατίζονται αποκλειστικά με ξηρό επιφανειακό αλάτισμα.

Ωρίμαση, συντήρηση και συσκευασία τυριών

Με το τέλος της τυροκόμησης ακολουθεί η ωρίμαση και μετά την ολοκλήρωση της, η συσκευασία των τυριών. Κατά την ωρίμαση του τυριού πραγματοποιούνται χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις, που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία της χαρακτηριστικής γεύσης/αρώματος και μεταβολές στην υφή, στη δομή και τις φυσικές ιδιότητες (λιώσιμο, ελαστικότητα) του τυριού. Όλα τα παραπάνω στάδια που προαναφέρθηκαν, το pH του τυριού,

η τεχνολογία παρασκευής και η προσθήκη ειδικών ενζύμων και μικροοργανισμών, καθώς και η θερμοκρασία, υγρασία και διάρκεια ωρίμασης μαζί με το σχήμα και μέγεθος του τυριού επηρεάζουν αυτές τις μεταβολές. Κατά την παραμονή των τυριών στους χώρους ωρίμασης αυτά πρέπει να αναστρέφονται στην αρχή καθημερινά και αργότερα κατά διαστήματα που προοδευτικά μεγαλώνουν. Έτσι διευκολύνεται η αποβολή της υγρασίας και από τις δύο πλευρές τους, προφυλάσσονται από παραμόρφωση του σχήματος τους και αλλοίωσης της επιφάνειάς τους που εφάπτεται στα ράφια. Ο ρυθμός δημιουργίας επιδερμίδας στα τυριά αλλά και το πάχος της προσδιορίζονται κατά κύριο λόγο από την θερμοκρασία και τη υγρασία των χώρων ωρίμασης τους αλλά και από το αλάτισμα.

Πριν την συσκευασία αλλά αφού ολοκληρωθεί η ωρίμαση των τυριών πολλές φορές πραγματοποιείται παραφίνωση των τυριών με κύριο σκοπό την προστασία της επιφάνειάς τους. Μάλιστα, η σύγχρονη τάση για τα ημίσκληρα και σκληρά τυριά επικαλύπτονται με συνθετικά υλικά κατάλληλα για τρόφιμα και ιδιαίτερα για το τυρί. Όταν το τυρί πρόκειται να επικαλυφθεί, η επιφάνειά του πρέπει να είναι πολύ καθαρή και εντελώς στεγνή, διαφορετικά η ανάπτυξη βακτηρίων ανάμεσα στο φλοιό και την επικάλυψη θα δημιουργήσει πολλά προβλήματα, συχνά εξαιτίας της παραγωγής αερίων και δυσάρεστων οσμών/γεύσεων. Έτσι, η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται στα τυριά με μικρή υγρασία σύντομα μετά την παρασκευή τους, ενώ για εκείνα τα τυριά που περιέχουν υψηλά επίπεδα υγρασίας, η επικάλυψη εφαρμόζεται αφού δημιουργηθεί εξωτερικά ο κατάλληλος φλοιός. Στη συνέχεια τα τυριά συσκευάζονται για την καλύτερη συντήρησή τους και έπειτα γίνεται η τοποθέτησή τους σε ψυχρούς χώρους ώστε να επιβραδυνθούν όλες οι βιοχημικές τους διεργασίες και να διατηρηθεί η ποιότητά τους. Η θερμοκρασία στους χώρους αυτούς πρέπει να είναι 3 - 4 °C και η σχετική υγρασία χαμηλή. Το είδος της συσκευασίας των τυριών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Αυτοί είναι σύμφωνα με τους Walstra et al. (2006):

- το είδος του τυριού και η σχετική του ανθεκτικότητα στις μηχανικές βλάβες
- η παρουσία συγκεκριμένης μικροχλωρίδας
- η χονδρική ή λιανική συσκευασία
- η διαπερατότητα των υδρατμών, του οξυγόνου, των CO₂, NH₃ και του φωτός
- η ευκολία της ετικέτας επισήμανσης
- η μετανάστευση αρωμάτων/γεύσεων από τη συσκευασία στο προϊόν
- το σύστημα αποθήκευσης, διανομής και πώλησης.

3. Εφαρμογή Φασματοσκοπικών Τεχνικών στην Γαλακτοκομία

3.1 Βασικές Αρχές (Παπιάς Χρήστος, 2000)

Οι φασματομετρικές τεχνικές αποτελούν μια μεγάλη ομάδα αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην ατομική και μοριακή φασματοσκοπία. Η φασματοσκοπία είναι ένας γενικός όρος που περιγράφει την περιοχή της επιστήμης, η οποία ασχολείται με την αλληλεπίδραση διαφόρων τύπων ακτινοβολίας με την ύλη. Η επίδραση της ακτινοβολίας ενδιέφερε αρκετά αλλά σήμερα η έννοια της φασματοσκοπίας έχει διευρυνθεί και περιλαμβάνει φαινόμενα αλληλεπίδρασης της ύλης και με άλλες μορφές ενέργειας. Ορισμένα γνωστά παραδείγματα είναι οι αλληλεπιδράσεις ακουστικών κυμάτων και δεσμών ιόντων ή ηλεκτρονίων με την ύλη. Η φασματομετρία και οι φασματομετρικές τεχνικές αναφέρονται στην μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας με φωτοηλεκτρικούς μεταλλάκτες ή άλλου τύπου ηλεκτρονικές διατάξεις.

Οι φασματομετρικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται συχνότερα βασίζονται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία είναι ένας τύπος ενέργειας που εμφανίζεται με διαφορετικές μορφές, όπως είναι το φως και η ακτινοβολούμενη θερμότητα. Λιγότερο αισθητές μορφές είναι οι ακτίνες γ και οι ακτίνες X καθώς και η υπεριώδης ακτινοβολία, όπως και οι ακτινοβολίες μικροκυμάτων και ραδιοσυχνοτήτων

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infra Red spectroscopy, IR) είναι μία από τις πλέον πιο διαδεδομένες και σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές που διαθέτει μια τεράστια ποικιλία εφαρμογών. Η τόσο διαδεδομένη χρήση του οφείλεται κυρίως στην ευκολία λήψης φασμάτων, στην δυνατότητα σύγκρισης είτε ολόκληρα είτε ορισμένες ταινίες απορρόφησης τους με άλλα γνωστά. Έτσι, καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της μοριακής σύνταξης και σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές η ταυτοποίηση άγνωστων οργανικών ουσιών, καθώς και η πιστοποίηση της καθαρότητας τους. Η τεχνική αυτή διαθέτει μεγάλη χρήση κυρίως στην οργανική και φαρμακευτική χημεία, στην φαρμακογνωσία και στην ανάλυση φυσικών προϊόντων, φαρμάκων, τροφίμων, πετρελαιοειδών, πολυμερών κ.α.

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (IR), βρίσκεται μεταξύ του ορατού τμήματος και της περιοχής των μικροκυμάτων (0,75-1000 μm). Περιλαμβάνει ακτινοβολίες, των οποίων οι κυματάρθρωμοι κυμαίνονται από 12.800 έως 10 cm^{-1} ή τα μήκη κύματος τους από 0,78 έως 1000 μm . Από την πλευρά τόσο των εφαρμογών όσο και της οργανολογίας, το φάσμα υπέρυθρου, συνήθως χωρίζεται σε εγγύς (NearIR, NIR), μέσο (MidIR, MIR) και άπω υπέρυθρο (FarIR, FIR). Πιο συγκεκριμένα, ο Πίνακας 3.1.1 δίνει τα χοντρικά όρια καθεμιάς από τις τρεις περιοχές. Οι τεχνικές και οι εφαρμογές των μεθόδων που στηρίζονται στις τρεις φασματικές περιοχές IR, διαφέρουν σημαντικά. Ωστόσο, στο IR αντί του μήκους κύματος ή της συχνότητας

χρησιμοποιείται η έννοια του κυματάρθμου ($\tilde{\nu}$) ο οποίος ορίζεται σαν το πηλίκο της συχνότητας της ακτινοβολίας προς την ταχύτητα του φωτός ($\tilde{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$). Με βάση τα παραπάνω, η συνήθης περιοχή του MIR, καλύπτει την περιοχή $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Και πάλι η πλέον αξιοποιήσιμη περιοχή έχει περιοριστεί ακόμα περισσότερο από 4000 έως 600 cm^{-1} .

Πίνακας 3.1.1 Φασματικές περιοχές υπέρυθρου (Skoog-Holler-Crouch, 2007)

Περιοχή	Περιοχή μήκος κύματος (λ), μm	Περιοχή κυματάρθμων ($\tilde{\nu}$), cm^{-1}
Εγγύς (Near IR)	0,75-2,5	13300 – 4000
Μέση (Mid IR)	2,5-50	4000 – 400
Άπω (Far IR)	50-1000	400 – 10
Περισσότερο χρησιμοποιούμενη	2,5- 16,6	4000 – 600

Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας περιορίζεται στα μόρια στα οποία παρουσιάζονται μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων. Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή της περιστροφικής κίνησης του. Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγήσει ότι τα πολύ συμμετρικά μόρια δεν απορροφούν στην περιοχή αυτή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Υπάρχουν δύο βασικές μορφές δονήσεων, οι δονήσεις έκτασης (stretching) και οι δονήσεις κάμψης (bending). Η πρώτη μορφή δονήσεων χαρακτηρίζεται από συνεχή μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Η δεύτερη χαρακτηρίζεται από αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών.

Αν παρατηρήσουμε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διακρίνουμε δύο κυρίως περιοχές. Την περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων (O-H, NH₂, C≡N, C=O κ.α.) και αυτή των δακτυλικών αποτυπωμάτων. Η πρώτη περιοχή εκτείνεται στη περιοχή $4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ και οι κύριες ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων, ενώ η δεύτερη περιοχή στα $1400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ στην οποία οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου, όπου κάθε άτομο ασκεί επίδραση στα υπόλοιπα και αποτελεί το 'δακτυλικό αποτύπωμα' κάθε ένωσης.

3.2 Όργανα Υπερύθρου (Skoog-Holler-Crouch, 2007)

Στο εμπόριο διατίθενται όργανα για μετρήσεις απορροφήσεις υπερύθρου και είναι είτε τα όργανα με χρωμάτορα φράγματος διασποράς της ακτινοβολίας (όργανα διασπορά), όργανα μετασχηματισμού Fourier, τα οποία χρησιμοποιούν συμβολόμετρα είτε όργανα που ονομάζονται μη διασπειρόμενα φωτόμετρα, που χρησιμοποιούν φίλτρα ή ένα αέριο που απορροφά. Η τελευταία κατηγορία οργάνων εφαρμόζεται για την ανάλυση αερίων της ατμόσφαιρας σε ειδικά μήκη κύματος.

Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν περισσότερο τα όργανα που βασίζονταν σε φράγματα διασποράς για τις μετρήσεις υπερύθρου. Εντούτοις, σήμερα αυτού του είδους όργανα στη μέσο- και άπω- υπέρυθρη περιοχή έχουν αντικατασταθεί από τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier. Αυτό οφείλεται στην πού γρήγορη ταχύτητα, στην αξιοπιστία, στον ευνοϊκό λόγο σήματος προς θόρυβο αλλά και στην ευκολία της χρήσης τους. Βέβαια τα όργανα διασποράς κατέχουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο ακόμη για την εγγύς- υπέρυθρη περιοχή όπου και αποτελούν επεκτάσεις των οργάνων ορατού-υπεριώδους. Είναι σημαντική ωστόσο η παρατήρηση ότι ακόμα και σε αυτή την περιοχή έχουν κατασκευαστεί αποκλειστικώς και πάλι φασματοφωτόμετρα του τύπου μετασχηματισμού Fourier.

3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Παππάς Χρήστος, 2000 & Skoog-Holler-Crouch, 2007)

Η μέτρηση της υπέρυθρης περιοχής με φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier διαθέτει αρκετά και σημαντικά πλεονεκτήματα. Ένα πλεονέκτημα αυτής της φασματοσκοπίας είναι η ικανότητα ταχείας μέτρησης ασθενών σημάτων γνωστό και ως *πλεονέκτημα Jaquinot*. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα όργανα αυτά αποτελούνται από λίγα μόνο οπτικά στοιχεία και καμιά σχισμή δεν εξασθενίζει την ακτινοβολία. Κατά συνέπεια, η ισχύς της ακτινοβολίας, η οποία φτάνει στον ανιχνευτή, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή των οργάνων που αναλύουν την ακτινοβολία και συνεπώς ο λόγος σήματος-προς-θόρυβο είναι επίσης μεγαλύτερος. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονίσουμε ότι η ποιότητα ενός φάσματος εξαρτάται από τον 'θόρυβο' που παρουσιάζει. Ως 'θόρυβο', λοιπόν, εννοούνται όλα εκείνα τα σήματα τα οποία καταγράφονται και δεν ανταποκρίνονται σε πραγματικές απορροφήσεις του δείγματος αλλά σε άλλους λόγους. Για την αξιολόγηση αυτήν χρησιμοποιείται ο όρος *λόγος σήματος-προς-θόρυβο*.

Η αξιολόγηση του RSN επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό της τετραγωνικής ρίζας του μέσου όρου του αθροίσματος των τετραγώνων (Root Mean Square, RMS) των RSN όλων των σημείων μίας περιοχής για την οποία υπάρχει απόλυτη βεβαιότητα ότι δεν υπάρχει κορυφή που

να αποδίδεται στο δείγμα. Το RMS υπολογίζεται με τη χρήση αλγορίθμων. Ένας από τους αλγόριθμους που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι και αυτός των Savitsky-Golay. Ο RSN είναι αντιστρόφως ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας του αριθμού των επαναλήψεων. Επομένως αυξανόμενου του αριθμού των επαναλήψεων ο θόρυβος μειώνεται.

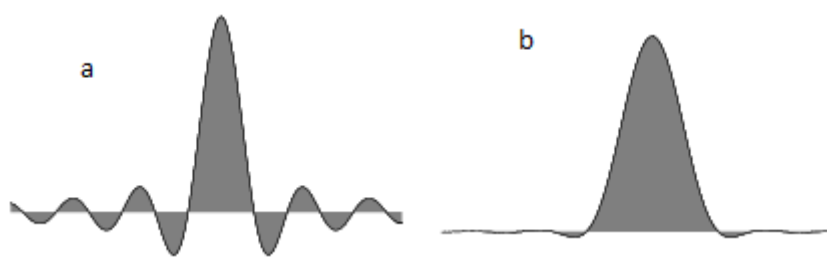
Τον λεγόμενο 'θόρυβο' μπορεί να δημιουργήσει η κατάσταση του δείγματος, το οποίο όταν είναι σε στερεό ή δεν έχει διαλυθεί πλήρως στο διαλύτη, διαχέει μέρος της προσπίπτουσας σε αυτό ακτινοβολίας. Άλλες αιτίες μπορεί να είναι η πηγή, το συμβολόμετρο, ο ανιχνευτής, η ψηφιοποίηση του αναλογικού σήματος (αποδισμός), η υψηλή διαχωριστική ικανότητα που έχει ζητηθεί αλλά μπορεί να οφείλεται ακόμα σε διάφορους θορύβους ηλεκτρονικής ή τυχαίας φύσης.

Ένα διαφορετικό πλεονέκτημα της χρήσης αυτού του φασματοφωτομέτρου είναι ότι η πληροφορία η οποία βρίσκεται στην ακτινοβολία, φτάνει συγχρόνως στον ανιχνευτή. Το χαρακτηριστικό αυτό καθιστά δυνατή τη συλλογή των δεδομένων για ολόκληρο το φάσμα σε ένα δευτερόλεπτο ή και λιγότερο. Μάλιστα αυτό που κυρίως διαχωρίζει την φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier από την συμβατική φασματοσκοπία είναι ότι όλα τα στοιχεία διάκρισης ενός φάσματος μετρούνται συγχρόνως και έτσι μειώνεται δραστικά ο απαιτούμενος χρόνος για την λήψη φάσματος με προεπιλεγμένο λόγο σήματος-προς-θόρυβο. Ωστόσο, τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier είναι λιγότερο συνηθισμένα στις περιοχές υπεριώδους, ορατού και εγγύς υπερώδου, επειδή οι περιορισμοί του λόγου σήματος-προς-θόρυβο στις φασματομετρικές μετρήσεις σε αυτές τις περιοχές ακτινοβολίας, σπανίως οφείλονται σε θόρυβο του ανιχνευτή. Κυρίως οφείλονται σε θόρυβο flicker και στον θόρυβο βολής, οι οποίοι συνδέονται με την πηγή. Σε αντίθεση με τον θόρυβο του ανιχνευτή, η τιμή τόσο του θορύβου βολής, όσο και του θορύβου flicker αυξάνει με αύξηση της τιμής του σήματος. Επιπλέον, ο ολικός θόρυβος για όλα τα στοιχεία διάκρισης στις μετρήσεις μετασχηματισμού Fourier, τείνει να εξομαλυνθεί και να επεκταθεί ομοιόμορφα σε όλο το μετασχηματιζόμενο φάσμα. Κατά συνέπεια, ο λόγος σήματος-προς-θόρυβο, για ισχυρές κορυφές παρουσία ασθενών κορυφών βελτιώνεται με εξομάλυνση αλλά υποβαθμίζεται για ασθενέστερες κορυφές. Για τον θόρυβο flicker που εμφανίζεται στην ακτινοβολία υποβάθρου πολλών φασματικών πηγών, παρατηρείται υποβάθμιση του λόγου σήματος-προς-θόρυβο για όλες τις κορυφές. Αυτό αποτελεί το μειονέκτημα πολύπλεξης και αποτελεί την κύρια αιτία για την οποία η τεχνική μετασχηματισμού Fourier δεν έχει εφαρμοστεί ευρέως στις φασματοσκοπίες υπεριώδους/ορατού.

Επίσης, έχουν εξαιρετικά υψηλή διακριτική ισχύ καθώς και επαναληψιμότητα ως προς το μήκος κύματος. Η επαναληψιμότητα αυτή προσφέρει την ικανότητα ανάλυσης πολύπλοκων φασμάτων όπου θα ήταν αρκετά δύσκολο η ανάλυση κάποιων μεμονωμένων φασματικών

γραμμών λόγω παραδείγματος χάριν αλληλεπικάλυψης τους από άλλες. Ως διαχωριστική ικανότητα ορίζεται η ικανότητα του οργάνου να ξεχωρίζει κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν σε πολύ κοντινούς κυματάρθμους. Για να ξεχωρίσουν δύο κορυφές απαιτούνται τρία σημεία (data points). Ένα για κάθε κορυφή και ένα για το μεταξύ τους διάστημα. Τα σημεία αυτά απέχουν μεταξύ τους το $\frac{1}{2}$ της διαχωριστικής ικανότητας που έχει αρχικά επιλεγθεί. Όσο μεγαλύτερη η διαχωριστική ικανότητα τόσο οξύτερες οι κορυφές. Μάλιστα, για τα στερεά και τα υγρά συνήθως χρησιμοποιείται η τιμή $8-4 \text{ cm}^{-1}$ ενώ για τα αέρια $2-0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Άλλη μία χαρακτηριστική παράμετρος της φασματοσκοπίας αυτής είναι ο αποδισμός. Οφείλεται στη μετατροπή του αναλογικού σε ψηφιακό σήμα. Η ψηφιοποίηση οδηγεί σε σχηματισμό λοβών στη βάση των κορυφών. Για τη διαδικασία του αποδισμού (απάλειψης των λοβών), χρησιμοποιούνται διάφοροι αλγόριθμοι (π.χ. το φασματοφωτόμετρο της Nicolet χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο Happ-Genzel). Στην *Εικόνα 3.3.1* φαίνεται πως με τον αποδισμό παραλαμβάνουμε ένα σήμα που μπορεί ευκολότερα να αναλυθεί.



Εικόνα 3.3.1. a) χωρίς αποδισμό b) με αποδισμό (Παππάς Χρήστος, 2000)

3.4 Οργανολογία Φασματοφωτομέτρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

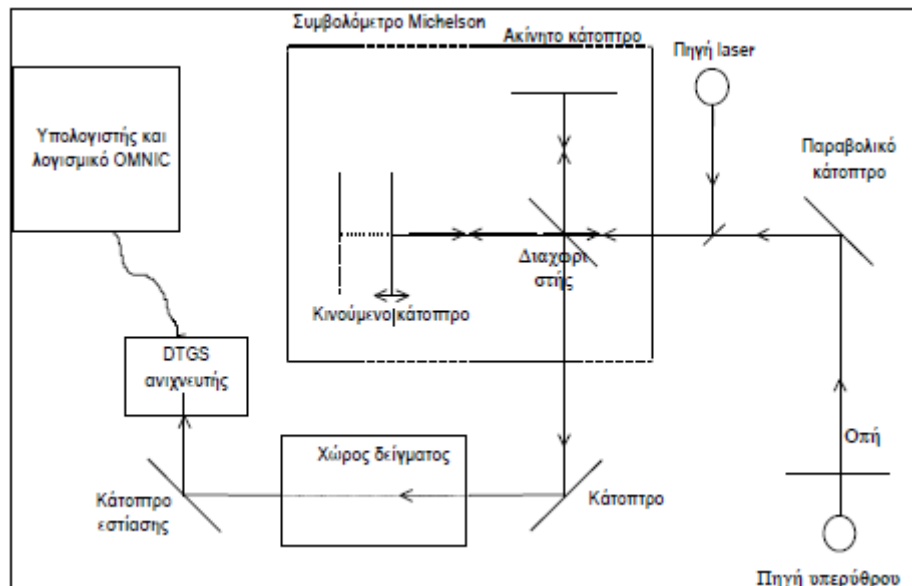
(Παππάς Χρήστος, 2000 & Skoog-Holler-Crouch, 2007)

Για την υπέρυθη περιοχή υπάρχουν δύο είδη πολυπλεκτικών οργάνων. Το πρώτο είδος οργάνων είναι το φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Hadamard, το οποίο είναι ένα όργανο διασποράς, στο οποίο υπάρχει ένα κινούμενο πέτασμα στο εστιακό επίπεδο του μονοχρωμάτορα για κωδικοποίηση των φασματικών δεδομένων. Τα όργανα αυτά δεν χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα. Άλλη μία κατηγορία οργάνων είναι το φασματοφωτόμετρο FT. Σε αυτό το είδος οργάνων η κωδικοποίηση επιτυγχάνεται με διαμοιρασμό της ακτινοβολίας της πηγής σε δύο δέσμες των οποίων το μήκος της οπτικής διαδρομής μπορεί να μεταβάλλεται περιοδικά, για να παραχθεί το συμβολόγραμμα. Στη συνέχεια, η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιείται με μετασχηματισμό Fourier (Harris D.C., 2010).

Ειδικά τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier παλαιότερα είχαν μεγάλο κόστος αλλά ήταν και πολύ ογκώδης ο εξοπλισμός τους. Σήμερα, όμως, τα όργανα αυτά έχουν

μικρό μέγεθος, είναι αξιόπιστα, συντηρούνται εύκολα και το κόστος τους έχει μειωθεί κατά πολύ ώστε να είναι ανταγωνιστικά με τα όργανα διασποράς τα οποία τα έχουν αντικαταστήσει με εκείνα του μετασχηματισμών Fourier σε μεγάλο βαθμό (Harris D.C. , 2010).

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο IR μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) αποτελείται από τα εξής κύρια τμήματα : την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, την πηγή λέιζερ, το συμβολόμετρο Michelson και τον ανιχνευτή. Στην *Εικόνα 3.4.1* περιγράφεται το σχηματικό διάγραμμα του φασματοφωτομέτρου FT-IR της εταιρείας Nicolet (750 Magna series).



Εικόνα 3.4. 1 Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου FT-IR της εταιρείας Nicolet , 750 Magna series (Παπιάς Χρήστος, 2000)

Πηγή ακτινοβολίας

Η πιο γνωστή και διαδεδομένη πηγή ακτινοβολίας είναι η λυχνία νικελίου-χρωμίου (Nicrome) λόγω του μικρού κόστους που διαθέτει στα συστήματα. Είναι μικρής ισχύος και αερόψυκτη. Η θερμοκρασία που αναπτύσσει είναι 1200-1250°C και εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή του μέσο υπέρυθρου. Εντούτοις, διαθέτει ένα μειονέκτημα αυτή η πηγή που είναι η μικρή σταθερότητα και η σχετικά μικρή περίοδο ζωής.

Πηγή λέιζερ

Η παραγωγή της ακτίνας λέιζερ γίνεται με τη διέγερση ατόμων ηλίου και νέου (HeNe) που πραγματοποιείται με την έκθεση στην πηγή ακτινοβολίας νικελίου-χρωμίου. Αυτό το στάδιο ονομάζεται *άντληση* και στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της *αυθόρμητης εκπομπής* όπου ένα σωματίδιο που κατά το προηγούμενο στάδιο βρίσκεται σε μία διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση μπορεί να χάσει μερικώς ή ολοσχερώς το περίσσειμα της ενέργειας

του με τον μηχανισμό αυθόρμητης εκπομπής. Το επόμενο στάδιο που ακολουθεί είναι η *εξαναγκασμένη (με διέγερση) εκπομπή* όπου παράγονται φωτόνια ίδιας ενέργειας με το διεγερμένο σωματίδιο και συγκρούονται με αυτό με αποτέλεσμα την άμεση επαναφορά του διεγερμένου σωματιδίου στην κατώτερη ενεργειακή κατάσταση. Ταυτόχρονα βέβαια εκπέμπεται φωτόνιο ίδιας ενέργειας που συνεχίζει την πορεία προς την ίδια κατεύθυνση και σε πλήρη φάση με το φωτόνιο που προκάλεσε την εκπομπή του. Το τελευταίο στάδιο της λειτουργίας του λέιζερ είναι η *απορρόφηση* όπου απορροφούνται δύο φωτόνια ίδιας ενέργειας και παράγουν την μετασταθή διεγερμένη κατάσταση που στην ουσία καταλήγει στο πρώτο στάδιο ξανά.

Συμβολόμετρο Michelson

Η λήψη των σημάτων της περιοχής χρόνου, απαιτεί μια μέθοδο μετατροπής (ή διαμόρφωσης) ενός σήματος υψηλής συχνότητας σε ένα άλλο με μετρήσιμη συχνότητα, χωρίς όμως να αλλοιωθούν οι χρονικές συσχετίσεις του αρχικού σήματος. Για τις διάφορες περιοχές μηκών κύματος του φάσματος εφαρμόζονται διαφορετικές τεχνικές διαμόρφωσης του σήματος και πιο συγκεκριμένα για την διαμόρφωση ακτινοβολιών της οπτικής περιοχής χρησιμοποιείται συχνά το συμβολόμετρο Michelson.

Το φασματοφωτόμετρο FT-IR είναι χωρίς επιλογή μήκους κύματος αλλά η λειτουργία του στηρίζεται στο φαινόμενο της συμβολής με τη βοήθεια ενός συμβολομέτρου Michelson. Η συσκευή αυτή πήρε το όνομα του κατασκευαστή του, Michelson, στα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Το συμβολόμετρο αυτό μοιράζει τη δέσμη της ακτινοβολίας σε δύο δέσμες περίπου ίσης ισχύος και στη συνέχεια τις ανασυνθέτει με τέτοιο τρόπο, ώστε οι μεταβολές της έντασης της δέσμης να μετρούνται ως συνάρτηση των διαφορών των οπτικών διαδρομών των δύο δεσμών.

Το συμβολόμετρο, λοιπόν, αποτελείται από μία ημιδιαφανή πλάκα (το διαχωριστή δέσμης) κατασκευασμένη από βρωμιούχο κάλιο, που δεν απορροφά στο υπέρυθρο. Ακόμη, αποτελείται και από δύο κάτοπτρα όπου το ένα είναι σταθερό και το άλλο κινείται με σταθερή ταχύτητα.

Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής διαθέτει την αρμοδιότητα να 'αισθάνεται' την υπέρυθρη ακτινοβολία που έχει διέλθει μέσα από το δείγμα. Το φασματοφωτόμετρο FT-IR της Nicolet (750 Magna series) διαθέτει ανιχνευτή που είναι θερμικός κατασκευασμένος από δευτεριωμένη θειϊκή τρυγλυκίνη (Deuterated TriGlycine Sulfate, DTGS). Η λειτουργία αυτού του ανιχνευτή στηρίζεται στην αύξηση της θερμοκρασίας του, όταν δέχεται υπέρυθρη ακτινοβολία. Αυτή η αύξηση έχει ως συνέπεια να δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού και μάλιστα εκφράζεται έτσι

ακόμα και οποιαδήποτε διακύμανση της ενέργειας της υπέρυθρης ακτινοβολίας λόγω απορρόφησης από το δείγμα. Έπειτα, αυτή η μεταβολή τάσης στέλνεται από τον ανιχνευτή στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Ανιχνευτές αυτού του είδους έχουν το πλεονέκτημα ότι ανταποκρίνονται σε μεγάλη περιοχή του υπέρυθρου, παράγουν μικρό 'θόρυβο' και δεν χρειάζονται ψύξη. Παρ'όλα αυτά διαθέτουν μειονεκτήματα και μερικά από αυτά είναι η σχετικά χαμηλή ευαισθησία τους αλλά και ο σχετικά μεγάλος χρόνος απόκρισης τους.

3.5 Λειτουργία Φασματοφωτομέτρου FT-IR (Παππάς Χρήστος, 2000)

Αρχικά, η πηγή παράγει δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας που αποτελείται από μια σειρά από συχνότητες μονοχρωματικής ακτινοβολίας (ν_1, ν_2, \dots) οι οποίες διαθέτουν αρκετή ισχύ. Αυτή η πληθώρα συχνοτήτων ακτινοβολία προσπίπτει στη διαχωριστική δέσμη μέσω ενός παραβολικού κατόπτρου. Σε αυτό το σημείο διαχωρίζεται σε δύο δέσμες όπου η μία διαπερνά και προσπίπτει στο κινούμενο κάτοπτρο και η άλλη κατευθύνεται στο ακίνητο. Αυτές οι ανακλώμενες δέσμες ξανασυναντιούνται στον διαμοιραστή όπου το μισό της κάθε μίας κατευθύνεται προς το δείγμα και τον ανιχνευτή και τα άλλα δύο μισά κατευθύνονται πίσω προς την πηγή. Δηλαδή, με την επιστροφή στον διαμοιραστή λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της συμβολής και προκύπτει μια συνελιγμένη δέσμη, που κατευθύνεται προς το δείγμα και τον ανιχνευτή, η οποία χρησιμοποιείται για τους αναλυτικούς σκοπούς.

Η διαφορά στην οπτική διαδρομή των δύο δεσμών ονομάζεται καθυστέρηση και συμβολίζεται με δ . Το διάγραμμα της έντασης του σήματος εξόδου του ανιχνευτή ως προς την καθυστέρηση (δ) ονομάζεται *συμβολόγραμμα*. Όταν $\delta = k\lambda$ (όπου $k=0,1,2,3,\dots$ και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας) τότε το σήμα παίρνει τη μέγιστη τιμή ενώ όταν $\delta = (2k+1)\lambda/2$ τότε το σήμα μηδενίζεται. Σε κάθε άλλη περίπτωση το σήμα λαμβάνει ενδιάμεση τιμή.

Στη συνέχεια, λοιπόν, η συνελιγμένη δέσμη ακτινοβολίας μέσω κατόπτρου εισέρχεται στο χώρο του δείγματος. Από το δείγμα απορροφώνται ολικά ή μερικά ορισμένες συχνότητες και η δέσμη που εξέρχεται, εστιάζεται σε ειδικό κάτοπτρο και κατευθύνεται προς τον ανιχνευτή. Έπειτα, στον ανιχνευτή προκαλείται μεταβολή στη θερμοκρασία του, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της διαφοράς δυναμικού. Η μεταβολή της τάσης μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα για να γίνει αντιληπτό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και με την βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού (OMNIC ver. 7.3) λαμβάνεται το συμβολόγραμμα. Το συμβολόγραμμα υπόκεινται σε μετασχηματισμό Fourier και τελικά εμφανίζεται σαν τυπικό φάσμα FT-IR φάσμα.

Με την παρουσία του συμβολόμετρου, το φασματοφωτόμετρο FT-IR, μπορεί και εξετάζονται πολλά σημεία του φάσματος σε πολύ λίγα δευτερόλεπτα (10-20sec) και πραγματοποιούνται επαναλήψεις. Το τελικό φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο των επαναλήψεων που έχουν εκτελεστεί. Η αύξηση των αριθμών των επαναλήψεων επιφέρει την μείωση του 'θορύβου' και την βελτίωση των εντάσεων των απορροφήσεων. Με την βοήθεια της μονοχρωματικής ακτινοβολίας λέιζερ εξετάζονται ταυτόχρονα πολλά σημεία με αρκετά μεγάλες επιδόσεις και ταχύτητα.

Η καταγραφή φασμάτων με μετασχηματισμό Fourier παρουσιάζει, εκτός της υψηλής ταχύτητας καταγραφής, τα πλεονεκτήματα της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και του χαμηλού 'θορύβου'. Δίνεται ακόμη η δυνατότητα για την προσθήκη ή αφαίρεση φασμάτων, να μεγεθυνθεί μία περιοχή του φάσματος, να διορθωθεί η βασική γραμμή, να επεξεργαστεί κάποια περιοχή διαφορετικά κλπ. Ωστόσο, για την καλύτερη ποιότητα των φασμάτων FT-IR πρέπει να έχει σχεδόν εκμηδενιστεί η υγρασία του δείγματος αλλά και ο χώρος του οργάνου να βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία δωματίου και χωρίς υγρασία καθώς και το ίδιο το όργανο διαθέτει συνήθως μέσα αφυδραντικών (π.χ. silica gel). Για την απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα πραγματοποιείται η τεχνική της λυοφιλίωσης.

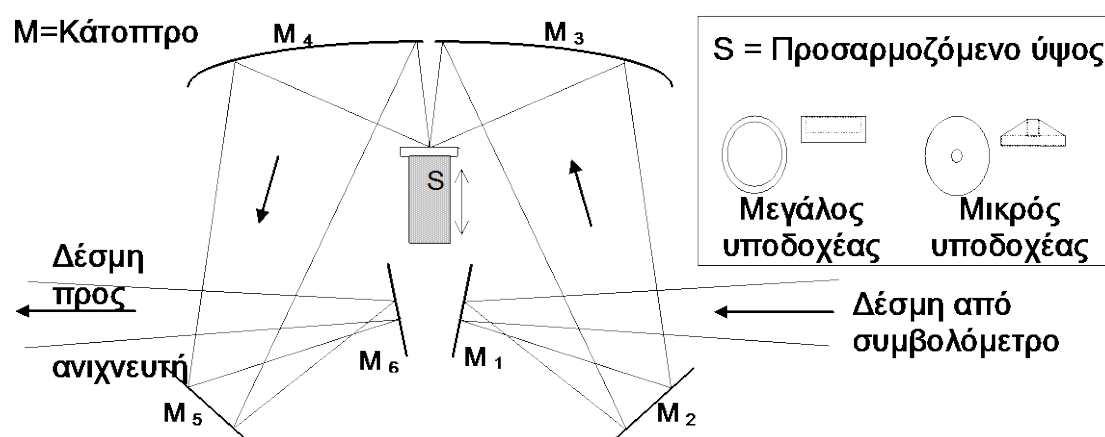
Πριν από την οποιαδήποτε καταγραφή φάσματος πρέπει να γίνει η ευθυγράμμιση των οπτικών μερών του φασματοφωτομέτρου. Αυτό αποσκοπεί στο να είναι οι γωνίες που σχηματίζει ο διαχωριστής δέσμης με το κινούμενο και το ακίνητο κάτοπτρο ίσες.

Κατά την καταγραφή του φάσματος λαμβάνεται υπόψιν και ο ατμοσφαιρικός αέρας καθώς και όλα εκείνα τα συστατικά που απορροφούν στο υπέρυθρο (όπως οι υδρατμού και το CO₂). Για τον λόγο αυτόν πριν από την λήψη του φάσματος του δείγματος καταγράφεται ένα φάσμα αναφοράς. Το φάσμα αναφοράς λαμβάνεται με τον υποδοχέα του δείγματος χωρίς δείγμα αλλά με βρωμιούχο κάλιο ή τον διαλύτη διάλυσης του δείγματος ή μόνον τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το φάσμα αναφοράς στη συνέχεια αφαιρείται αυτόματα από το συνολικό φάσμα του δείγματος με την βοήθεια του λογισμικού.

3.6 Φασματοσκοπία FT-IR με την Τεχνική της Διαχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy –DRIFTS) (Παπιάς

Χρήστος, 2000)

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης είναι μία από τις τεχνικές λήψης FT-IR φασμάτων από δείγματα σε στερεά κατάσταση, συνήθως σε μορφή σκόνης χωρίς την προσθήκη άλλου υλικού (π.χ. KBr). Για την λήψη των φασμάτων χρησιμοποιείται ειδικό εξάρτημα για την υποδοχή του δείγματος και φαίνονται πιο παραστατικά στις *Εικόνες 3.6.1* και *3.6.2*. Το εξάρτημα αυτό διαθέτει 6 κάτοπτρα, τα M_1 , M_2 και M_3 που εστιάζουν τη δέσμη της ακτινοβολίας που έρχεται από το συμβολόμετρο επάνω στο δείγμα, και τα M_4 , M_5 , M_6 που εστιάζουν την ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα προς τον ανιχνευτή. Όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 3.6.2* ο υποδοχέας στον οποίο τοποθετείται το δείγμα μπορεί να δύο μεγεθών όπου ο μεγαλύτερος έχει διάμετρο 13mm και ύψος 2mm ενώ ο μικρός 3 και 2mm αντίστοιχα.

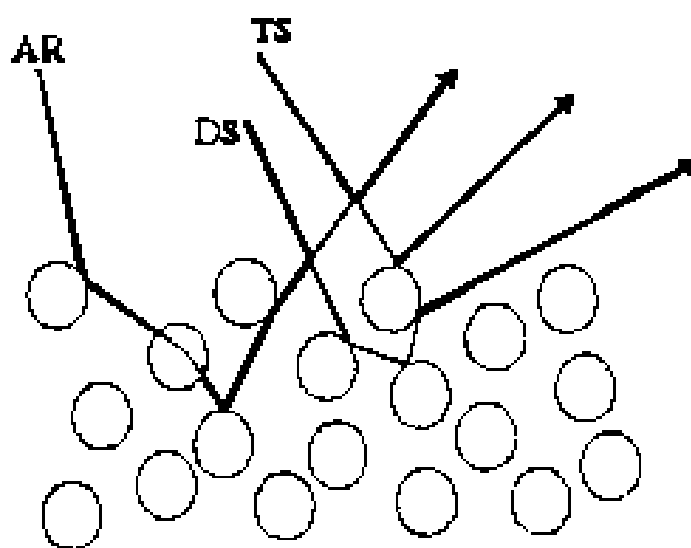


Εικόνα 3.6.1 Εξάρτημα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Παπιάς Χρήστος, 2000)



Εικόνα 3.6.2 Εξάρτημα υποδοχέα δείγματος και καψίδια για την λήψη φασμάτων με την τεχνική DRIFTS

Όταν η υπέρυθη ακτινοβολία προσπέσει στην επιφάνεια του υλικού ένα τμήμα της ανακλάται, ένα άλλο διαθλάται και ένα άλλο περιθλάται. Τα τρία είδη ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας σε στερεό δείγμα με μορφή σκόνης έχει δηλαδή AR: απορροφητικά ανακλώμενη, DS: διαχυτικά ανακλώμενη και TS: αληθινά ανακλώμενη όπως περιγράφεται στην *Εικόνα 3.6.3*. Ουσιαστικά η ανάκλαση είναι το φαινόμενο στο οποίο στηρίζεται η τεχνική DRIFTS. Όμως η υπέρυθη ακτινοβολία χωρίζεται στις παραπάνω τρεις ανακλάσεις και μόνο η απορροφητική ανάκλαση παρέχει πληροφορίες για το δείγμα.



Εικόνα 3.6.3 Τα 3 είδη ανάκλασης υπέρυθρης ακτινοβολίας σε στερεό δείγμα με μορφή σκόνης (Παπιάς Χρήστος, 2000)

Η απορροφητική ανάκλαση εξαρτάται από:

- Το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος
- Τη μετωπική επιφάνεια και την πυκνότητα πακεταρίσματος του δείγματος στον υποδοχέα
- Το δείκτη διάθλασης του δείγματος καθώς και από
- Τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας επάνω από το δείγμα

Η τεχνική αυτή προσφέρει μεγάλη οπτική διαδρομή και με τις διαδοχικές ανακλάσεις της απορροφητικά ανακλώμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας, οι πληροφορίες προέρχονται από μεγάλο τμήμα του δείγματος. Επιπλέον, είναι πολύ σύντομη. Εντούτοις, μία ματιά στα φάσματα που παραλαμβάνονται δείχνουν ότι στο δείγμα προσπίπτει μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας και επομένως η ένταση των κορυφών είναι σχετικά μικρή και οι κορυφές είναι σχετικά πλατειές.

3.7 Φάσματα FT-IR (Ταραντίλης Πέτρος, 2004)

Σ' ένα υπέρυθρο φάσμα διακρίνονται δύο περιοχές (Karoui et al. 2004):

- I. των χαρακτηριστικών ομάδων ($4.000 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$) και
- II. των δακτυλικών αποτυπωμάτων ($1.500 - 600 \text{ cm}^{-1}$)

Αν υπάρχει καρβονύλιο ($\text{C}=\text{O}$) που απορροφά στην περιοχή των $1820-1660 \text{ cm}^{-1}$ τότε μπορεί να είναι:

- ο Οξύ, το οποίο εκδηλώνεται με φαρδιά απορρόφηση του OH στα $3400-2400 \text{ cm}^{-1}$ ενώ συχνά επικαλύπτεται από αυτή του C-H .
- ο Αμίδιο, που φαίνεται με μέτρια απορρόφηση του NH κοντά στα 3500 cm^{-1} και μερικές φορές είναι διπλή.
- ο Ανυδρίτης, όπου εμφανίζεται με δύο κορυφές για το $\text{C}=\text{O}$ στα 1810 και 1760 cm^{-1} .
- ο Εστέρας, όταν υπάρχει και η απορρόφηση ισχυρής έντασης του C-O στην περιοχή $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$
- ο Κετόνη, σε περίπτωση που οι προηγούμενες εκδοχές έχουν αποκλεισθεί.

Αν δεν υπάρχει καρβονύλιο ($\text{C}=\text{O}$) τότε μπορεί να είναι :

- ο Αλκοόλη ή Φαινόλη, υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει φαρδιά απορρόφηση στα $3600-3300 \text{ cm}^{-1}$.
- ο Αμίνη, εάν παρουσιάζεται μέτρια απορρόφηση του N-H στα $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$.
- ο Αιθέρας, εάν παρουσιάζεται έντονη απορρόφηση του C-O στην περιοχή των $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$.

Διπλοί δεσμοί ή Αρωματικοί δακτύλιοι

- ο Ο διπλός δεσμός $\text{C}=\text{C}$ εμφανίζεται με μέτρια απορρόφηση στα 1650 cm^{-1} .
- ο Οι αρωματικοί δακτύλιοι παρουσιάζουν μέτριες απορροφήσεις στην περιοχή των $1650-1450 \text{ cm}^{-1}$. Η επιβεβαίωση αυτών προέρχεται από την περιοχή των C-H που βρίσκονται αριστερά από τα 3000 cm^{-1} .

Τριπλοί δεσμοί

- ο $\text{C}\equiv\text{N}$ που παρουσιάζεται με μέτρια και λεπτή απορρόφηση στα 2250 cm^{-1} .
- ο $\text{C}\equiv\text{C}$, που παρουσιάζεται εξίσου με μέτρια και λεπτή απορρόφηση περίπου στα 2150 cm^{-1} .

Νιτροομάδες

Παρουσιάζουν δύο έντονες απορροφήσεις στα $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$ και στα $1390-1300 \text{ cm}^{-1}$.

Όσον αφορά τα 'δακτυλικά αποτυπώματα' που εμφανίζονται στην περιοχή των $1500-600 \text{ cm}^{-1}$ παρατηρούμε έντονα την παρουσία του φωσφόρου O-P-O (ασύμμετρη δόνηση τάσης). Σε αυτή την περιοχή εμφανίζεται και η δόνηση του C-O . Μάλιστα, παρατηρείται ζώνη με την παραμόρφωση του $-\text{NH}_2$ ενώ δεν παραλείπονται στο τέλος αυτής της φασματικής περιοχής να εμφανίζονται ζώνες που αφορούν την κάμψη του COH , και την έκταση του C-C υπό την συμβολή της κάμψης του OH (Pappas et al., 2008).

3.8 Επεξεργασία των Φασμάτων FT-IR (Παππάς Χρήστος, 2000)

Οι επεξεργασίες συνήθως που λαμβάνουν χώρα στα FT-IR φάσματα είναι η αφαίρεση της κορυφής του CO₂, η εξομάλυνση του σήματος, η διόρθωση της βασικής γραμμής, και η κανονικοποίηση του σήματος. Αποσκοπούν αυτές οι επεξεργασίες στην βελτίωση της εικόνας του φάσματος αλλά και κυρίως στην βελτίωση του ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού.

Αφαίρεση (straightline) της κορυφής CO₂

Για λόγους εμφάνισης συνήθως αφαιρείται η κορυφή (~2385 – 2285 cm⁻¹) η οποία οφείλεται στο CO₂. Συνήθως μετά την καταγραφή του φάσματος αναφοράς (background), δεν εμφανίζεται στο φάσμα του δείγματος. Αυτό διότι έχει συμπεριληφθεί στο φάσμα αναφοράς και επομένως έχει αφαιρεθεί από το φάσμα του δείγματος. Με την πάροδο του χρόνου, λόγω παραγωγής CO₂, η κορυφή αυξάνεται και γι αυτό γίνεται κατά την επεξεργασία η αφαίρεση της. Ένας τρόπος αποφυγής τέτοιου προβλήματος είναι ανά κατά τακτά χρονικά διαστήματα να καταγράφεται νέο φάσμα αναφοράς.

Εξομάλυνση (smoothing) του φάσματος

Η εξομάλυνση γίνεται για να εξαλειφτούν όσο γίνεται περισσότερο οι διάφοροι 'θόρυβοι' που σχηματίζονται στο φάσμα του δείγματος. Σε αυτό το σημείο είναι που γίνεται η μαθηματική επεξεργασία μέσω του αλγόριθμου Savitsky-Golay για την βελτιστοποίηση του λόγου σήματος-πρός-θόρυβο. Στην ουσία οι πληροφορίες που δίνονται για το RSN επιλεγμένων σημείων και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων η καμπύλη του φάσματος διαμορφώνεται διαφορετικά και πιο καθαρά. Η λειτουργία 'αυτόματη εξομάλυνση (automated smoothing)' του λογισμικού Omnic ver. 7.3 των φασματοφωτομέτρων της εταιρείας Nicolet, χρησιμοποιεί τον παραπάνω αλγόριθμο με πολυωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού και πέντε επιλεγμένα σημεία.

Διόρθωση της βασικής γραμμής (baselinecorrect) του φάσματος

Η βασική γραμμή (baseline) περιλαμβάνει εκείνα τα σημεία του φάσματος τα οποία δεν έχουν αξιόλογη απορρόφηση. Πρέπει πάντα να γίνεται διόρθωση της βασικής γραμμής όχι μόνο για λόγους εμφάνισης αλλά πρωτίστως για να μπορούν να συγκριθούν δύο φάσματα. Αυτή η διόρθωση γίνεται είτε αυτόματα μέσω του λογισμικού είτε καθοδηγούμενα.

Κανονικοποίηση (normalization) του φάσματος

Έγκειται στην αναγωγή της μέγιστης απορρόφησης στην τιμή 1 με παράλληλη προσαρμογή των υπολοίπων απορροφήσεων. Είναι σημαντικό να γίνεται καθώς σε περιπτώσεις που καταγράφονται φάσματα από διαφορετικά όργανα με την κανονικοποίηση των φασμάτων επιτυγχάνεται η απορρόφηση μιας κορυφής να ανάγεται στην ίδια συχνότητα

για όλα τα φάσματα και έτσι να μπορούν να συγκριθούν. Οι παραπάνω κανονικοποιήσεις πραγματοποιούνται από το λογισμικό που συνοδεύει τα φασματοφωτόμετρα.

3.9 Ανάπτυξη Μοντέλων με τη Χρήση του Discriminant Analysis

Στην παρούσα μελέτη ήταν ενσωματωμένη η μέθοδος της διαχωριστικής ανάλυσης στο λογισμικό TQ Analyst Professional Edition (7.2.0.161 Release, Thermo Electron Corp.). Η μέθοδος της διαχωριστικής ανάλυσης (Discriminant analysis) είναι ένα στατιστικό εργαλείο το οποίο έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε διάφορες αναλύσεις και μία από αυτές είναι και οι υπερύθρου αναλύσεις.

Αρχικά, επιδιώκει να διακρίνει έναν πληθυσμό σε ευδιάκριτες ομάδες και στη συνέχεια προσπαθεί να ταξινομήσει τις παρατηρήσεις στις ομάδες αυτές. Ουσιαστικά χωρίζουμε τις ομάδες και ταξινομούμε χωριστά το κάθε φάσμα σε τι ομάδα βρίσκεται. Με την σειρά του η τεχνική της διαχωριστικής ανάλυσης παίρνει τα φάσματα κάθε ομάδας ξεχωριστά, βγάζει ένα δικό του πρότυπο κάτι σαν 'μέσο όρο' όλων των φασμάτων που είναι στην ίδια ομάδα και μετά συγκρίνει το πρότυπο με κάθε φάσμα της ομάδας και έτσι το ταξινομεί στην ίδια ή σε διαφορετική ομάδα. Το λογισμικό, δηλαδή, πραγματοποιεί σωστούς και ακριβείς υπολογισμούς των αποστάσεων και δημιουργεί νέες κατηγορίες ίσο αριθμό με τις τάξεις που ονομάσαμε εμείς.

Σε περίπτωση που δεν ταιριάζουν τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος με το πρότυπο της ομάδας που έχει βγάλει η τεχνική το κατανέμει στην αντίστοιχη ομάδα που ταιριάζει με το αντίστοιχο πρότυπο φάσμα.

3.10 Στατιστικά Δεδομένα Μεθόδων Διαχωριστικής Ανάλυσης (Καβουτσάκης

Γεώργιος, 2013)

Φάσμα Κύριας Συνιστώσας (Principal Component Spectra)

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

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

Οι πηγές της διακύμανσης στα φάσματα βαθμονόμησης παράγουν διακριτά χαρακτηριστικά στα φάσματα των κύριων συνιστωσών. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να εμφανίζονται σαν μια φασματική κορυφή ή σαν κορυφή παραγώγου. Ένα θορυβώδες ή ιδιαίτερων χαρακτηριστικών φάσμα κύριας συνιστώσας δείχνει ότι η αντίστοιχη κύρια συνιστώσα συμβάλλει ελάχιστα στις πληροφορίες του μοντέλου βαθμονόμησης.

Απόσταση δείγματος από ένα πρότυπο

Τα αποτελέσματα μιας μεθόδου εκφράζονται σε απόσταση Mahalanobis (P. C. Mahalanobis, 1936) της κλάσης του δείγματος από μία κλάση της μεθόδου. Η απόσταση Mahalanobis εκφράζεται από ένα αλγόριθμο και υπολογίζει την απόσταση ενός δείγματος από τον μέσο όρο ενός συνόλου προτύπων κάθε κλάσης. Για κάθε μία κλάση δηλαδή υπάρχει ένα φάσμα που προκύπτει από τον μέσο όρο των φασμάτων των πρότυπων δειγμάτων.

Μέρος Β΄. Πειραματική Μελέτη

4. Υλικά και Μέθοδοι

4.1 Τυροκομήσεις

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραματικών τυροκομήσεων. Η πρώτη σειρά αφορούσε την τυροκόμηση ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα με μειωμένη λιποπεριεκτικότητα. Οι τυρομήσεις της δεύτερης σειράς πειραμάτων είχαν ως αντικείμενο την παρασκευή τυριών από μίγμα αίγιου γάλακτος με αγελαδινό 70:30. Κάθε σειρά περιελάμβανε τέσσερα διαφορετικά τυριά και επαναλαμβάνονταν τρεις φορές. Δηλαδή, έγιναν 8 διαφορετικά τυριά σε 3 επαναλήψεις το κάθε ένα. Τα τέσσερα τυριά κάθε πειράματος ήταν:

- **A:** από παστεριωμένο (68°C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα
- **B:** από παστεριωμένο (68°C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%
- **C:** από παστεριωμένο (68°C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP (0,5%, w/w). Microparticulated Whey Protein, MWP είναι «μικροσωματιδιακή» πρωτεΐνη τυρογάλακτος που θα μπορούσε να «μιμηθεί» τα λιποσφαίρια. Χρησιμοποιήθηκε το προϊόν Nutrilac CH-4560 της Arla Foods.
- **D:** από πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72°C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Η αύξηση της έντασης της θερμικής επεξεργασίας αυτού του γάλακτος είχε ως σκοπό την περιορισμένη μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού και την ενσωμάτωσή τους στο τυρόπηγμα

Τα αντίστοιχα τυριά από μίγμα αίγιου και αγελαδινού γάλακτος συμβολίζονταν ως A1, B1, C1 και D1.

Πριν από κάθε τυροκόμηση πραγματοποιούνταν η προετοιμασία και αποστείρωση σκευών (π.χ. αναδευτήρες, σπάτουλες, ρύγχη, κύλινδροι, ποτήρια ζέσεως), η συγκέντρωση των υλικών και η ρύθμιση του αυτόματου αναλυτή Milkoscan. Προετοιμάζονταν επίσης δύο είδη άλμης με συγκέντρωση 20% β/β και 0,3% CaCl₂ % ως εξής:

- ο Κλασική άλμη NaCl (Classic, συμβολίζεται με C) με αλάτι ΚΑΛΑΣ NaCl (συσκευασία 25 kg με συντηρητικό E536 max 10 ppm, κωδικός L223444B291018).
- ο Άλμη NaCl/KCl (NaCl/KCl, συμβολίζεται με L) με αλάτι ΚΑΛΑΣ LightNaCl/KCl με 51% λιγότερο αλάτι που περιέχει NaCl 48,5%, K 47%, MgSO₄ 2%, οξικό ασβέστιο 1,5%, KI 48 ppm (συσκευασία 25 kg με συντηρητικό E404 max 1%, κωδικός L93950A121216).

Οι άλμες παστεριώνονταν στους 80 °C για 5 min. Την ημέρα της τυροκόμησης γινόταν η παραλαβή περίπου 50 kg φρέσκου γάλακτος. Τα 26 kg θερμαίνονταν στους 37-40°C και μετά τοποθετούνταν στον αποκορυφωτή για τον διαχωρισμό του άπαχου γάλακτος (~24 kg) και της κρέμας (~2 kg). Δείγματα του πλήρους και του άπαχου γάλακτος ~25ml αναλύονταν ως προς τη σύστασή τους με αναλυτή υπερύθρου Milkoscan. Εκεί, θερμαίνονταν στους 40°C σε υδατόλουτρο, ομογενοποιούνταν σε ειδική διάταξη του οργάνου και διερχόνταν από την κυψελίδα. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης ήταν οι % περιεκτικότητες λίπους, πρωτεϊνών και λακτόζης του δείγματος που αναλύθηκε. Έπειτα με τη χρήση του τετραγώνου Pearson υπολογιζόταν η ποσότητα γάλακτος και πλήρους γάλακτος που έπρεπε να αναμιχθεί προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή λιποπεριεκτικότητα στο γάλα των τυροκομήσεων.

Οι συνθήκες τυροκόμησης που εφαρμόστηκαν και στις δύο σειρές τυροκομήσεων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.1 Ένα από τα τέσσερα τυριά που παρασκευάζονταν κάθε ημέρα πειράματος παρασκευαζόταν από πλήρες γάλα που ήταν ο μάρτυρας (A). Εκτός από τα στάδια που αναφέρονται στον Πίνακα 4.1.1 κατά τη διάρκεια των τυροκομήσεων πραγματοποιούνταν και οι παρακάτω ενέργειες:

- Παραλαβή δείγματος ~ 40 mL γάλακτος και από τους τέσσερις τυρολέβητες (από το C μετά την ενυδάτωση της σκόνης) προσδιορισμό pH.
- Επίσης γινόταν δειγματοληψία από τα ίδια γάλατα μετά την παστερίωση και την ψύξη στους 40°C με σκοπό την αξιολόγηση της θερμικής μετουσίωσης των διαλυτών πρωτεϊνών του γάλακτος με RP-HPLC (HPLC ανεστραμμένης φάσης).
- Στους 35-36 °C γινόταν η προσθήκη διαλύματος 0,136 g λυοφιλιωμένης εμπορικής σε 20 ml αποστειρωμένου νερού. Καταγραφή χρόνου για το επόμενο στάδιο περίπου 15min μέχρι να φτάσει στους 33 °C. Η καλλιέργεια ήταν CHOOZIT™ AlpD της εταιρείας Danisco-DuPont που ήταν μίγμα μεσόφιλων και θερμοφίλων στελεχών με μέτρια-υψηλή ικανότητα παραγωγής οξέος (*Lactococcus lactis* subsp. *lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*, *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* biovar. *diacetylactis*, *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus helveticus* *Lactobacillus lactis*).
- Στους 33 °C γίνονταν η προσθήκη 0,62 g πυτιάς αραιωμένης σε 20 ml νερό και γινόταν η καταγραφή του χρόνου εμφάνισης των πρώτων πηγμάτων γάλακτος (χρόνος πήξης). Χρησιμοποιήθηκε η πυτιά Naturen® Extra 1115NB της εταιρείας CHR. HANSEN.
- Η αντικατάσταση τυρογάλακτος γινόταν με 3,4 L αποστειρωμένο νερό θερμοκρασίας ~ 37°C.

- Πριν από την αντικατάσταση του τυρογάλακτος με νερό λαμβανόταν περίπου ~40ml δείγμα τυρογάλακτος για προσδιορισμό pH και ανάλυση Milkoscan.
- Χρησιμοποιήθηκαν καλούπια μικρού μεγέθους χωρίς την χρήση τυρόπανων. Παρασκευάζονταν 6 μικρά κεφάλια για κάθε τυρολέβητα άρα 24 κεφάλια σε κάθε ημέρα τυροκόμησης.
- Το τυρόπηγμα στα καλούπια πιεζόταν με τα χέρια και αναστρέφονταν 2-3 φορές κάθε 5-10 min.

Πίνακας 4.1.1 Συνθήκες πειραματικών τυροκομήσεων

ΤΥΡΟΛΕΒΗΤΑΣ	A	B	C	D
ΠΛΗΡΕΣ ΓΑΛΛΑ	17 kg	9 kg	9 kg	9 kg
ΑΠΑΧΟ ΓΑΛΛΑ	-	8 kg	8 kg	8 kg
ΠΡΟΣΘΗΚΕΣ	-	-	85 g σκόνη MWP	-
ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΗ	-	-	Ήπια ανάδευση και πλήρη διάλυση της σκόνης μέχρι την ενυδάτωση της από το γάλα για 35-40 min	-
ΠΑΣΤΕΡΙΩΣΗ	68°C/10 min	68°C/10 min	68°C/10 min	72°C/10 min
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΗΞΗΣ	33 °C	33 °C	33 °C	33 °C
ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ	-	-	-	-
ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ	0,136 g	0,136 g	0,136 g	0,136 g
ΠΥΤΙΑ	0,62 g	0,62 g	0,62 g	0,62 g
ΠΡΟΠΗΞΗ				
ΔΙΑΙΡΕΣΗ	40-45 min	40-45 min	40-45 min	40-45 min
ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΜΜΑΤΙΩΝ	Κύβοι 1-1,5 cm	Κύβοι 1-1,5 cm	Κύβοι 1-1,5 cm	Κύβοι 1-1,5 cm
ΑΝΑΔΕΥΣΗ ΣΤΟ ΤΥΡΟΓΑΛΛΑ	35-36 °C/ 10 min	35-36 °C/ 10 min	35-36 °C/ 10 min	35-36 °C/ 10 min
ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ ΜΕ ΝΕΡΟ 36-37 °C	3,4 L	3,4 L	3,4 L	3,4 L
ΑΝΑΔΕΥΣΗ (ΣΥΝΕΧΕΙΑ) ΗΡΕΜΙΑ	15 min	15 min	15 min	15 min
Στα καλούπια	2 με 3 αναστροφές μετά από ~ 5-10 λεπτά	2 με 3 αναστροφές μετά από ~ 5-10 λεπτά	2 με 3 αναστροφές μετά από ~ 5-10 λεπτά	2 με 3 αναστροφές μετά από ~ 5-10 λεπτά

4.2 Αλάτισμα και Ωρίμαση

- Την επόμενη ημέρα τα μικρά κεφάλια αφαιρούνταν από τα καλούπια και γινόταν μέτρηση των διαστάσεών τους (ύψος και διαμέτρος). Ζυγίζονταν και ταξινομούσαν ανάλογα με τον τρόπο αλατίσματος. Τα 6 κεφάλια κάθε τυροκόμησης μοιράσθηκαν σε δύο ομάδες. Η μία ομάδα των 3 κεφαλιών θα αλατίζονταν στην κλασική άλμη NaCl (C) και τα άλλα 3 κεφάλια στην άλμη NaCl:KCl (L).
- Γινόταν έλεγχος της πυκνότητας και του pH της άλμης. Ο στόχος για την πυκνότητα ήταν 20 Be. Κάθε ομάδα τριών κεφαλιών τοποθετούνταν για περίπου 3,5-4,5 h στο λουτρό της αντίστοιχης άλμης. Η διάρκεια παραμονής στην άλμη ήταν συνάρτηση των διαστάσεων των τυριών και θα συζητηθεί στο κεφάλαιο «Αποτελέσματα και συζήτηση». Ο όγκος της άλμης σε κάθε λουτρό υπολογιζόταν λαμβάνοντας υπόψη το βάρος των κεφαλιών που αλατίζονταν σε κάθε περίπτωση και την πυκνότητα (d) της αντίστοιχης άλμης. Η αναλογία βάρους τυριού/άλμης για τα πρόβεια τυριά ήταν 1:2 και για τα αίγεια/αγελαδινά τυριά 1:4. Τα δοχεία με τα τυριά και την άλμη τοποθετήθηκαν σε θάλαμο 17 °C.
- Κατά τη διάρκεια του αλατίσματος τα τυριά αναστρέφονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα και γινόταν προσδιορισμός του pH της άλμης. Μετά την έξοδο τους από την άλμη σκουπίζονταν για την αφαίρεση της επιφανειακής υγρασίας και τοποθετούνταν σε θάλαμο 17 °C όπου και παρέμειναν ~17h. Ενδιάμεσα αναστρέφονταν.
- Μετά από 17 h ζυγίστηκαν και μεταφέρονταν σε θάλαμο των 10 °C. Αναστρέφονταν καθημερινά έως την 7^η ημέρα κατά την οποία συσκευάζονταν σε πλαστική σακούλα υπό κενό.
- Τα συσκευασμένα τυριά παρέμεναν για ωρίμαση στους 10 °C έως τις 60 ημέρες.

4.3 Σήμανση και Δειγματοληψία των Τυριών

Μετά την εφαρμογή των δύο διαφορετικών τρόπων αλατίσματος (C και L) των τυριών προέκυψαν τα πρόβεια τυριά AC, AL, BC, BL, CC, CL, DC και DL. Οι αντίστοιχοι συμβολισμοί για τα αίγεια/αγελαδινά τυριά ήταν A1C, A1L, B1C, B1L, C1C, C1L, D1C και D1L.

Δείγματα λαμβάνονταν την 7^η (πριν από τη συσκευασία), 30^η και 60^η ημέρα μετά την παρασκευή τους, με σκοπό την μελέτη των αλλαγών κατά την διάρκεια της ωρίμανσης. Το δείγμα ήταν κάθε φορά ένα από τα τρία κεφαλάκια τυριών. Κάθε δείγμα χωρίζονταν σε τομείς.

Δύο από τους τομείς αναλύονταν άμεσα για τη γενική σύσταση, το pH και την ενεργότητα νερού (a_w). Τα υπόλοιπα τμήματα του δείγματος συντηρούνταν στους $-30\text{ }^\circ\text{C}$ με σκοπό να αναλυθούν για την περιεκτικότητα σε χλώριο (αλάτι) και για την FTIR ανάλυση (μετά τη λιοφιλίωσή τους). Στην *Εικόνα 4.3.1* φαίνεται ο τρόπος δειγματοληψίας των τυριών και το πώς χωρίζονταν σε τομείς.



Εικόνα 4.3.1 Δειγματοληψία τυριών.

4.4 Αναλύσεις

4.4.1 Προσδιορισμός του pH των Τυριών

Για τη μέτρηση του pH των τυριών 10 g τριμμένου τυριού αναμείχθηκαν με 10 mL απεσταγμένου νερού. Στη συνέχεια, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό πεχάμετρο υπό συνεχή ανάδευση.

4.4.2 Προσδιορισμός Φυσικοχημικής Σύστασης του Γάλακτος με Milkoscan

Η συσκευή αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των κύριων συστατικών του γάλακτος. Βασίζεται στην απορρόφηση σε συγκεκριμένα μήκη κύματος των χαρακτηριστικών ομάδων των κύριων συστατικών του γάλακτος. Μεταξύ πηγής υπέρυθρων ακτίνων και δείγματος γάλακτος υπάρχει ένα περιστρεφόμενο εξάρτημα με φίλτρα που επιτρέπει να περνά το κατάλληλο κάθε φορά μήκος κύματος. Το λίπος απορροφάει ενέργεια στο $C=O$ του τριγλυκεριδίου, σε μήκος κύματος $5,73\text{ }\mu\text{m}$, ο $C-OH$ της λακτόζης σε μήκος κύματος $9,55$, ο $N-H$ των πρωτεϊνών σε μήκος κύματος $6,4\text{ }\mu\text{m}$ της υπέρυθρης ακτινοβολίας (*Εικόνα 4.4.1*).



Εικόνα 4.4.1 Αυτοματοποιημένος αναλυτής γάλακτος υπέρυθρης ακτινοβολίας (Συσκευή Milkoscan) συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή

Η ενέργεια που ανιχνεύεται, ενισχύεται και μετά από μικροϋπολογιστική επεξεργασία και μετατρέπεται σε ψηφιακή ένδειξη.

Η σχέση που συνδέει την ενέργεια που απορροφάται από το δείγμα του γάλακτος και τη συγκέντρωση του συστατικού που προσδιορίζεται, ορίζεται από το νόμο του Beer-Lambert ο οποίος εκφράζεται μαθηματικά από τον ακόλουθο τύπο:

$$A = e I c = \log I_0 / I$$

όπου,

A = Απορρόφηση (absorption).

e = Συντελεστής απόσβεσης (extinction coefficient).

I = Μήκος κυψελίδας (cell length).

c = Μοριακή συγκέντρωση (concentration of the solute), moles/ L.

I_0 = Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

I = Ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διέλευση της μέσα από το δείγμα.

Συνήθως αυτές οι συσκευές διαθέτουν μια ψηφιακή οθόνη όπου και παρουσιάζονται τα κύρια συστατικά του γάλακτος δηλαδή το ποσοστό επί τις εκατό (%) σε περιεκτικότητα των πρωτεϊνών, της λακτόζης, και λιπαρών οξέων αλλά και άλλων όπως το αλάτι. Ακόμη διαθέτει επιλογές για ρυθμίσεις καθαρίσματος, αλλαγή του είδους γάλακτος (π.χ. πρόβειο ή αγελαδινό) που θα αναλυθεί αλλά και βαθμονόμησης του οργάνου. Η βαθμονόμηση του οργάνου βασίζεται στα αποτελέσματα αναλύσεων πολλών διαφορετικών δειγμάτων γάλακτος από κάθε

είδος με τις μεθόδους αναφοράς για κάθε συστατικό. Το δείγμα που έχει μετρηθεί έπειτα από τον καθαρισμό, που επιβάλλουν οι οδηγίες χρήσης του οργάνου, το στέλνει μέσω ενός μικρής διαμέτρου σωλήνα σε ένα δοχείο αποβλήτων. Συνήθως γίνονται 3 ή και περισσότερες επαναλήψεις του ίδιου δείγματος.

4.4.3 Ανάλυση Φυσικοχημικής Σύστασης των Τυριών με Foodscan

Η συσκευή Foodscan είναι ένα όργανο πολύ γρήγορο, ακριβές και πολύ εύκολο στη χρήση για την ανάλυση ρουτίνας των τυριών, ορό γάλακτος σε σκόνη, βουτύρων και γιαουρτιών.

Το όργανο Foodscan στην ουσία χρησιμοποιεί την εγγύς υπέρυθη περιοχή (NIR) καθώς οι κυριότερες χαρακτηριστικές ομάδες των συστατικών του γάλακτος απορροφούν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος της περιοχής αυτής. Μεταξύ πηγής υπέρυθρων ακτίνων και δείγματος γάλακτος υπάρχει ένα περιστρεφόμενο εξάρτημα με φίλτρα που επιτρέπει να περνά το κατάλληλο κάθε φορά μήκος κύματος για κάθε συστατικό που αναλύει. Το αποτέλεσμα βασίζεται στο φως που ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος. Έπειτα, τα δεδομένα (απορροφήσεις σε διαφορετικά μήκη κύματος) που προκύπτουν επεξεργάζονται με βάση ένα μοντέλο βαθμονόμησης, προκειμένου να υπολογιστεί η προβλεπόμενη τιμή. Το όργανο αυτό προσδιορίζει την επί της εκατό (%) περιεκτικότητα σε λίπος, πρωτεΐνη, υγρασία, αλάτι, στερεό υπόλειμμα χωρίς λίπος και σε ολικά στερεά. Το όργανο έχει για κάθε κατηγορία γαλακτοκομικών προϊόντων αντίστοιχα δεδομένα βαθμονόμησης. Ο εξοπλισμός αυτός διαθέτει ειδικό υποδοχέα του δείγματος (*Εικόνα 4.4.2*), το οποίο έχει ήδη τοποθετηθεί σε ένα καθαρό τριβλίο. Πρέπει, όμως, το δείγμα να έχει ομογενοποιηθεί όσο γίνεται καλύτερα πριν την εισαγωγή του στον υποδοχέα του οργάνου. Πριν από κάθε δείγμα πρέπει να τοποθετείται το τυφλό (control) και να έχουν γίνει οι σωστές ρυθμίσεις για το συγκεκριμένο είδος που πρόκειται να αναλυθεί. Η συσκευή είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή και αυτόματα μεταφέρει τα δεδομένα σε αυτόν (*Εικόνα 4.4.3*).



Εικόνα 4.4.2 Ειδικό υποδοχέας δειγμάτος



Εικόνα 4.4.3 Αυτοματοποιημένος αναλυτής γαλακτοκομικών προϊόντων υπέρυθρης ακτινοβολίας (Συσκευή Foodscan) συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή

4.4.4 Προσδιορισμός του Χλωρίου στα Τυριά

Σκοπός της μεθόδου που εφαρμόστηκε ήταν ο προσδιορισμός της κατά βάρος περιεκτικότητας του τυριού σε χλώριο ή χλωριούχο νάτριο ή οποιοδήποτε άλλο χλωριούχου άλας. Εφαρμόστηκε η πρότυπη μέθοδος της Διεθνούς Ομοσπονδίας Γάλακτος (IDF), Standard Method IDF 88/ISO 5943 (2006) που έχει σχεδιασθεί για εφαρμογή σε όλα τα τυριά και τα επεξεργασμένα προϊόντα τους που περιέχουν περισσότερα από 0,2% (w/w) ιόντα χλωρίου.

Η μέθοδος αυτή είναι μία ποτενσιομετρική μέθοδος που ξεκινά με διάλυση του προς εξέταση δείγματος τυριού σε νερό. Ακολουθεί οξίνιση με νιτρικό οξύ και ποτενσιομετρική τιτλοδότηση των χλωριόντων με διάλυμα νιτρικού αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά ζυγίζονται μέσα σε ποτήρι ζέσεως σε αναλυτικό ζυγό περίπου 2 g τριμμένου και καλά ομογενοποιημένου τυριού με ακρίβεια mg. Ακολουθεί η προσθήκη 30 mL απιονισμένου νερού θερμοκρασίας 55 °C και ανάδευση γυάλινη ράβδος. Πραγματοποιείται ξέπλυμα της ράβδου με 10 mL απιονισμένο μέσα στο ποτήρι ζέσεως και προστίθενται 2,5 mL HNO₃ 4 mol/L. Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο μέτρησης και το ηλεκτρόδιο αναφοράς μέσα στο διάλυμα του δείγματος και τιτλοδοτείται το διάλυμα του δείγματος με διάλυμα νιτρικού αργύρου (AgNO₃) 0.1 mol/L με διαρκή ανάδευση, μέχρι να φτάσουμε κοντά στο τελικό σημείο (endpoint) της τιτλοδότησης. Έπειτα, η τιτλοδότηση εκτελείται αργά μέχρι το τελικό σημείο, το οποίο αντιστοιχεί στη μέγιστη σταθερή διαφορά δυναμικού που παρατηρείται ανάμεσα σε δυο διαδοχικές και ισόποσες προσθήκες γνωστής ποσότητας (περίπου 0,1 mL) διαλύματος νιτρικού αργύρου.

Για τον υπολογισμό την επί της εκατό (%) παρουσία του χλωριούχου νατρίου (NaCl) έχουμε :

$$\% \text{Cl}^- \text{ ή NaCl ή KCl} = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times f}{m}$$

όπου V_1 = είναι ο όγκος, σε mL, του πρότυπου διαλύματος νιτρικού αργύρου που καταναλώθηκε στο δείγμα

V_0 = είναι ο όγκος, σε mL, του διαλύματος νιτρικού αργύρου που καταναλώθηκε στο τυφλό, 0,1 mL

c = είναι η πραγματική συγκέντρωση, σε mol/L, του διαλύματος νιτρικού αργύρου, 0,1 mol/L

m = είναι το βάρος, σε g, του προς εξέταση δείγματος, περίπου 2 g

f = είναι ο συντελεστής που για τα Cl⁻, NaCl και KCl ισούται με 3,55, 5,84 και 7,46 αντίστοιχα.

4.4.5 Προσδιορισμός Ενεργότητας Νερού (a_w)

Ο προσδιορισμός έγινε σε ειδικό όργανο (Dew Point Water Activity Meter, Aqua Lab) (Εικόνα 4.4.4).

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα τυριού μετά την αφαίρεση της επιδερμίδας από το κέντρο του τυριού ή κοντά σε αυτό κόβεται σε μέγεθος που να χωράει ακριβώς στις μικρές θήκες του οργάνου, οι οποίες πρέπει να καλύπτονται από το δείγμα μέχρι το μέσον τους και σκεπάζεται με το ειδικό καπάκι. Έτσι το δείγμα βρίσκεται σε ένα κλειστό θάλαμο στον οποίο επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ της υγρής φάσης του τυριού και των ατμών νερού που συγκεντρώνονται στον κενό χώρο του θαλάμου αυτού, επάνω από την επιφάνεια του τυριού. Ένας αισθητήρας προσδιορίζει τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο δρόσου του αέρα και ένα θερμομέτρο υπερύθρου μετράει τη θερμοκρασία του δείγματος. Όταν η ενεργότητα νερού του δείγματος και η ενεργότητα νερού του αέρα βρίσκονται σε ισορροπία ο προσδιορισμός της υγρασίας του κενού χώρου αντιστοιχεί στην ενεργότητα νερού του δείγματος. Απαιτείται το δείγμα να έχει θερμοκρασία δωματίου και κατά το άνοιγμα του οργάνου γίνεται η βαθμονόμησή του.



Εικόνα 4.4.4 Ειδικό όργανο μέτρησης ενεργότητας νερού a_w (Dew Point Water Activity Meter, Aqua Lab).

4.4.6 Στατιστική Ανάλυση των Δεδομένων των Τυροκομήσεων και της Ωρίμασης των Τυριών

Έγινε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων της 1^{ης} και της 2^{ης} σειράς πειραμάτων. Η επίδραση των παραγόντων της κάθε σειράς πειραμάτων (λίπος γάλακτος, είδος άλμης, ωρίμαση) στις μεταβλητές που προσδιορίστηκαν ελέγχθηκε με τη μέθοδο ανάλυσης παραλλακτικότητας (Analysis Of Variance, ANOVA). Η επίδραση θεωρήθηκε στατιστικά σημαντική όταν η τιμή P του F-test ήταν $<0,05$ ($P<0,05$). Ο έλεγχος των διαφορών των μέσων όρων έγινε με τη δοκιμή της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς (Least Significance Difference, LSD) σε επίπεδο σημαντικότητας 95%. Η στατιστική ανάλυση έγινε με το λογισμικό Statgraphics Centurion XVI.

4.4.7 Ανάλυση Τυριών με Φασματοφωτόμετρο FT-IR

4.4.7.1 Λήψη Φασμάτων με Φασματοφωτόμετρο FT-IR

Πριν τη λήψη των FT-IR φασμάτων τα δείγματα των τυριών είχαν λυοφιλωθεί και βρισκόταν σε μορφή σκόνης, χωρίς καμιά περαιτέρω επεξεργασία.

Τα φάσματα FT-IR καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Thermo Nicolet 7600. Η συσκευή ήταν συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή που διέθετε το ειδικό λογισμικό OMNIC (ver. 7.3) για την επεξεργασία των φασμάτων (Εικόνα 4.4.5). Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – DRIFTS). Αρχικά το δείγμα τοποθετούνταν σε κατάλληλο καψίδιο και στη συνέχεια μεταφερόταν σε ειδικό υποδοχέα για τη λήψη του φάσματος (Εικόνα 4.4.6). Για κάθε δείγμα γίνονταν τρεις επαναλήψεις άρα καταγράφηκαν τρία φάσματα FT-IR για κάθε δείγμα. Ανά τρία φάσματα FT-IR κάθε φορά, δηλαδή κάθε φορά που χρησιμοποιούνταν διαφορετικό δείγμα, λαμβανόταν φάσμα υποβάθρου που είχε μόνο βρωμιούχο κάλιο (background). Σε κάθε δείγμα γινόταν 100 ‘σαρώσεις’, η διαχωριστική ικανότητα του οργάνου ήταν 4 cm^{-1} , ενώ η ταχύτητα του κινούμενου κατόπτρου του συμβολομέτρου ήταν 0.3165 mm/s .



Εικόνα 4.4.5 Το φασματοφωτόμετρο FT-IR Thermo Nicolet 7600 που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 4.4.6 Υποδοχέας δείγματος που φέρει καψίδιο με το δείγμα

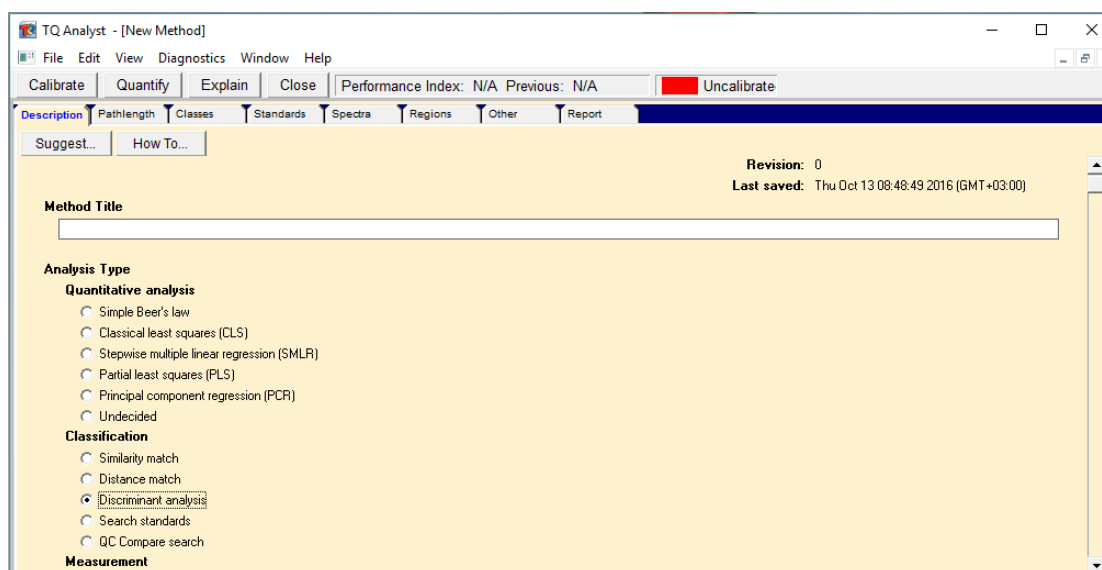
Από όλα τα φάσματα FT-IR που ελήφθησαν, αφαιρέθηκε η κορυφή του διοξειδίου του άνθρακα. Ακολούθως εξομαλύνθηκαν, με σκοπό την μείωση του θορύβου, με χρήση της λειτουργίας «automatic smooth» του λογισμικού και έγινε η διόρθωση της βασικής τους γραμμής με χρήση της λειτουργίας «automatic baseline correct» του λογισμικού. Αφού πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία όλων των φασμάτων με την βοήθεια της λειτουργίας Statistical Spectra λήφθηκε ο μέσος όρος των τριών φασμάτων FT-IR (μέσο φάσμα) για κάθε δείγμα.

Συνολικά, λοιπόν, ελήφθησαν 432 φάσματα FT-IR (με τις επαναλήψεις) από τα 144 δείγματα τυριών (4 επεμβάσεις × 2 είδη άλμης × 3 σημεία ωρίμασης × 3 επαναλήψεις × 2 διαφορετικά γάλατα τυροκόμησης). Δηλαδή προέκυψαν 144 μέσα φάσματα FT-IR.

4.4.7.2 Στατιστική Επεξεργασία για την Δημιουργία των Μοντέλων Προσδιορισμού

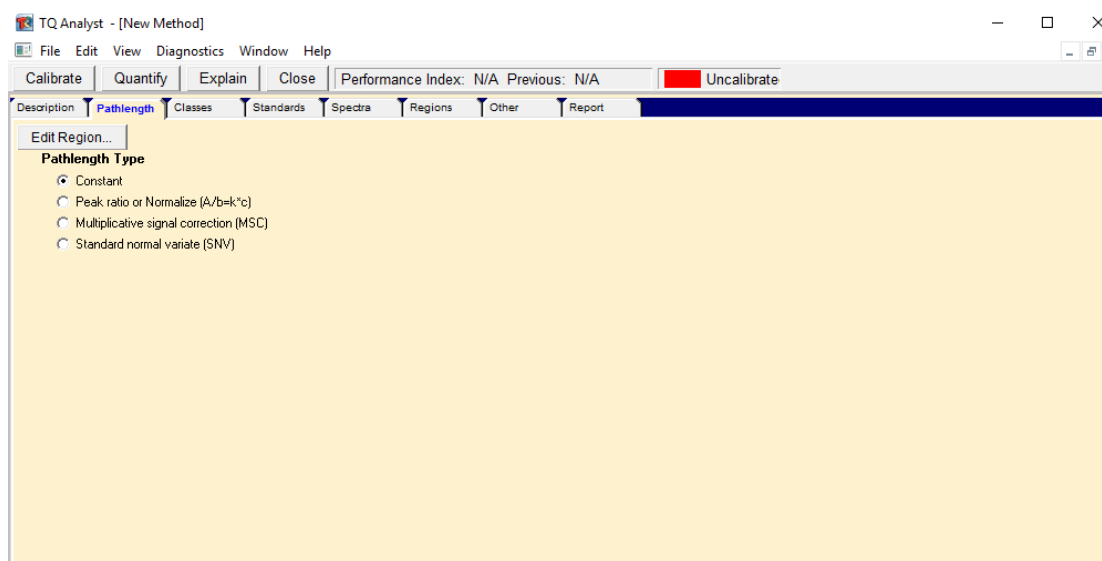
Εφόσον, έχουμε τους μέσους όρους φασμάτων FT-IR για κάθε δείγμα αναπτύσσονται τα στατιστικά μοντέλα με την εισαγωγή των στοιχείων για στατιστική επεξεργασία.

Αρχικά, ανοίγοντας το λογισμικό TQ Analyst επιλέγουμε στην ρύθμιση Description το Discriminant Analysis (Εικόνα 4.4.7).



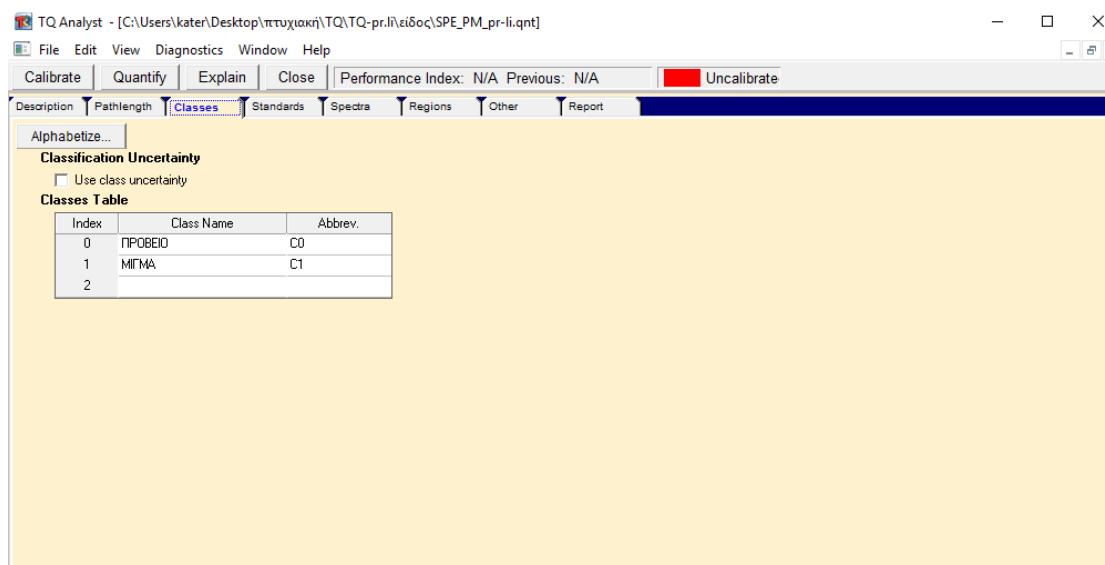
Εικόνα 4.4.7 Στατιστική Ανάλυση με TQ Analyst

Στη συνέχεια στο pathlength επιλέγουμε constant επειδή το μήκος της διαδρομής είναι σταθερό (Εικόνα 4.4.8).



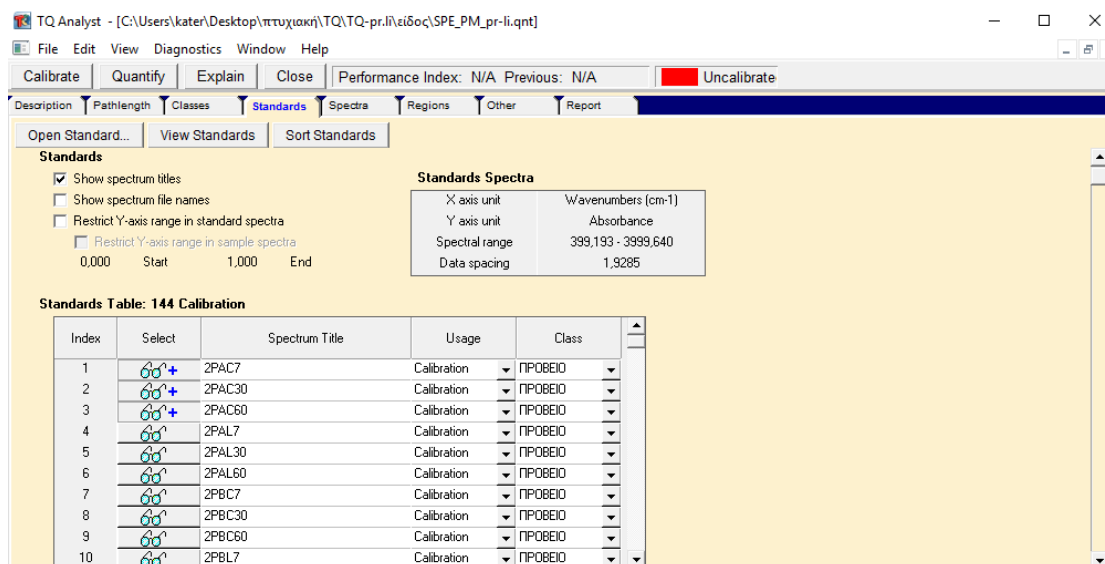
Εικόνα 4.4.8 Στατιστική ανάλυση με TQ Analyst

Έπειτα, ακολουθεί η παράμετρος classes όπου ονομάζουμε τις ομάδες ή αλλιώς σύνολα των δειγμάτων όπως εμείς επιθυμούμε. Στην *Εικόνα 4.4.9* φαίνεται το παράδειγμα μοντέλου όπου έχουν διαχωριστεί οι ομάδες των δειγμάτων σε ΠΡΟΒΕΙΟ και ΜΙΓΜΑ.



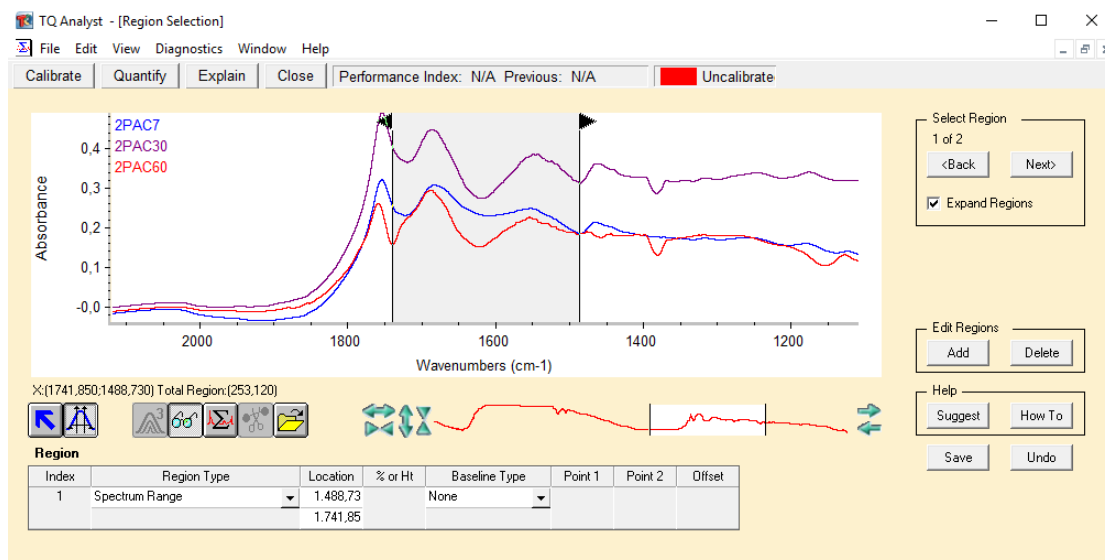
Εικόνα 4.4.9 Στατιστική ανάλυση με TQ Analyst

Στην παράμετρο Standards επιλέγουμε την εντολή open standard και εισάγουμε τους μέσους όρους των φασμάτων των δειγμάτων. Και έτσι εμφανίζεται ο πίνακας της *Εικόνας 4.4.10* όπου στην class έχουμε την δυνατότητα να επιλέξουμε την ομάδα στην οποία εμείς αναγνωρίζουμε ότι βρίσκεται το κάθε δείγμα.



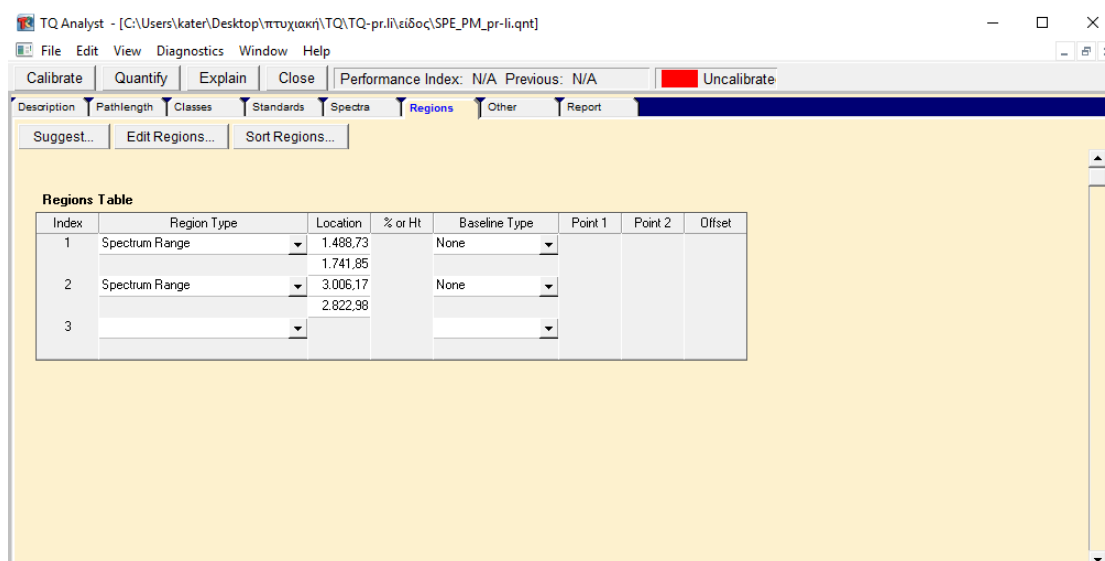
Εικόνα 4.4.10 Στατιστική Ανάλυση με TQ Analyst

Την παράμετρο spectra αφήνεται ως έχει ενώ στην region αν επιλεχτεί η εντολή edit region μπορεί να επιλεχτεί η περιοχή φάσματος βάσει της οποίας θα γίνει η διαχωριστική ανάλυση. Ακόμη, στην *Εικόνα 4.4.11* φαίνεται και ότι υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης περιοχής φάσματος με την παράμετρο edit region το add. Έτσι, στη παράμετρο select region επιλέγεται το next/back και παρουσιάζεται και η άλλη φασματική περιοχή που θα αναλυθεί.



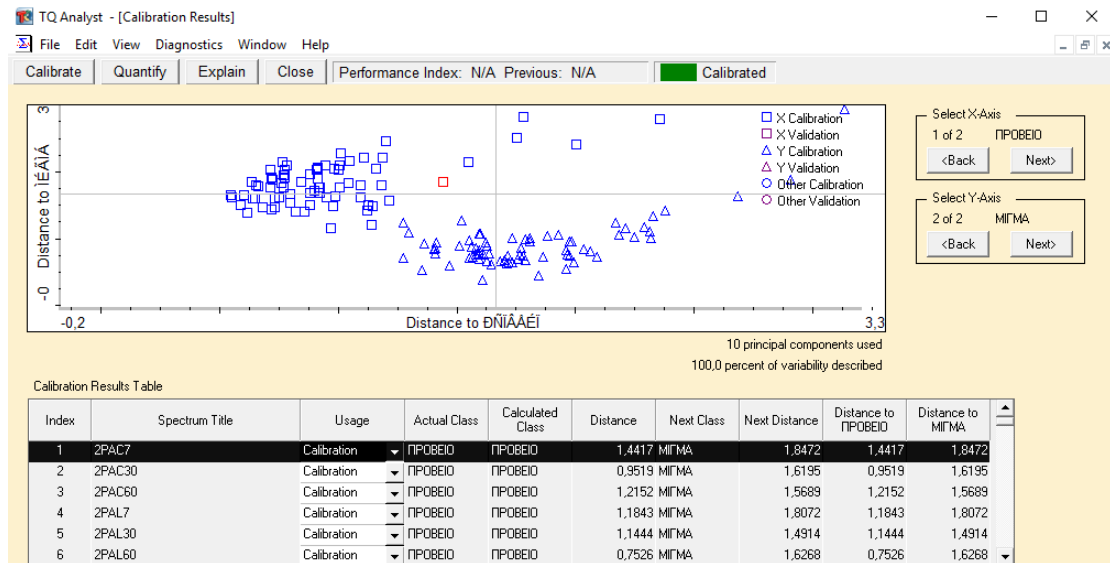
Εικόνα 4.4.11 Στατιστική Ανάλυση με TQ Analyst

Στον πίνακα με τις περιοχές που έχουμε επιλέξει μπορούμε να ορίσουμε στην μέθοδο η τρέχουσα φασματική περιοχή, η πρώτη ή η δεύτερη παράγωγος αυτής (Εικόνα 4.4.12). Μάλιστα, μπορούμε να ορίσουμε και ξεχωριστά στην κάθε φασματική περιοχή τον τρόπο ανάλυσης τους.



Εικόνα 4.4.12 Στατιστική Ανάλυση με TQ Analyst

Επιλέγοντας την εντολή calibrate πραγματοποιείται η βαθμονόμηση της μεθόδου και διαπιστώνεται κατά πόσο η διαχωριστική ανάλυση λειτουργεί για τις παραμέτρους που έχουν οριστεί (Εικόνα 4.4.13).



Εικόνα 4.4.13 Στατιστική Ανάλυση με TQ Analyst

5. Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.1 1^η Σειρά Πειραμάτων με Πρόβειο Γάλα

Σκοπός των πειραματικών αυτών τυροκομήσεων ήταν η παρασκευή και η μελέτη των χαρακτηριστικών και της ωρίμασης ημίσκληρων τυριών με μειωμένη λιποπεριεκτικότητα από πρόβειο γάλα. Για τον σκοπό αυτό έγιναν τρεις διαφορετικές τεχνολογικές παρεμβάσεις:

- ο απλή μείωση της λιποπεριεκτικότητας του πρόβειου γάλακτος της τυροκόμησης κατά >40% (συμβολίζεται ως B),
- ο ενίσχυση αυτού του γάλακτος με σκόνη «μικροσωματιδιακής» πρωτεΐνης τυρογάλακτος (Microparticulated Whey Protein, MWP) που θα μπορούσε να «μυμηθεί» τα λιποσφαίρια (συμβολίζεται ως C),
- ο αύξηση της έντασης θερμικής επεξεργασίας αυτού του γάλακτος με σκοπό την περιορισμένη μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού και την ενσωμάτωσή τους στο τυρόπηγμα (συμβολίζεται ως D).

Παράλληλα, σε κάθε πείραμα παρασκευάστηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες και τυρί-μάρτυρας από πλήρες πρόβειο γάλα (συμβολίζεται ως A).

5.1.1 Γάλα Τυροκόμησης

Στον Πίνακα 5.1.1 παρουσιάζεται η μέση φυσικοχημική σύσταση του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε στην 1^η σειρά πειραμάτων, παράλληλα με τη σύσταση του άπαχου γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων πλήρους/άπαχου. Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι των τριών πειραματικών τυροκομήσεων.

Η μείωση της λιποπεριεκτικότητας αύξησε δραματικά την αναλογία πρωτεΐνη/λίπος (P/F) από περίπου 1 στον μάρτυρα A σε 1,82 -1,88 στο γάλα μειωμένων λιπαρών. Το γάλα C είχε την υψηλότερη πρωτεΐνοπερικετικότητα και επομένως και την υψηλότερη αναλογία P/F, εξαιτίας της προσθήκης 0,5% κατά βάρος MWP, το οποίο περιείχε περίπου 50% πρωτεΐνη.

Το γάλα που προοριζόταν για την τυροκόμηση των τυριών χαμηλών λιπαρών, περιείχε το 55% του λίπους του πλήρους γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε για τυριά A.

Το pH και των τεσσάρων γαλάτων ήταν κανονικό, παρά τον χρόνο που μεσολάβησε για την προθέρμανση, την αποκορύφωση και τη διαμόρφωση των μιγμάτων άπαχου και πλήρους γάλακτος.

Πίνακας 5.1.1 Φυσικοχημική σύσταση του πρόβειου γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε στις τυροκομήσεις (μέσος όρος τριών πειραμάτων \pm τυπική απόκλιση), μετά τη θερμική επεξεργασία και την ψύξη στους 40-45 °C. **A**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D**: πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%.

Πρόβειο γάλα	Πλήρες	Άπαχο	A ²	B ²	C ²	D ²
Λίπος (F), %	5,61 \pm 0,434	0,34 \pm 0,069	5,40 \pm 0,046	2,98 \pm 0,214	2,99 \pm 0,252	2,97 \pm 0,238
Πρωτεΐνη (P), %	5,27 \pm 0,087	5,34 \pm 0,111	5,33 \pm 0,096	5,40 \pm 0,103	5,61 \pm 0,098	5,39 \pm 0,078
P/F	0,94 \pm 0,059	16,14 \pm 3,22	0,99 \pm 0,030	1,82 \pm 0,168	1,88 \pm 0,196	1,82 \pm 0,167
pH			6,59 \pm 0,096	6,60 \pm 0,073	6,63 \pm 0,054	6,63 \pm 0,054

¹ Microparticulated Whey Protein. ² Μίγμα πλήρους και άπαχου γάλακτος. Η σύσταση του μίγματος αυτού υπολογίσθηκε με το τετράγωνο Pearson.

Μετά τη θερμική επεξεργασία των γαλάτων των τυροκομήσεων έγινε ανάλυση των όξινων ορών με RP-HPLC για να προσδιορισθεί ο βαθμός μετουσίωσης της β-γαλακτογλοβουλίνης (β-Ig). Η ανάλυση αυτή έγινε από άλλα μέλη της ερευνητικής ομάδας, αλλά τα αποτελέσματά της παρουσιάζονται και εδώ (Πίνακας 5.1.2) για την κατανόηση των μηχανισμών και τη διευκόλυνση της συζήτησης. Η περιεκτικότητα των όξινων ορών του γάλακτος σε μη-μετουσιωμένη β-Ig είναι ο καταλληλότερος δείκτης για θερμικές επεξεργασίες με συνθήκες κλασικής και υψηλής παστερίωσης (Moatsou et al. 2005, Sakkas et al. 2014). Η μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού δεν ευνοεί την πήξη του γάλακτος και τη σωστή στράγγιση του πήγματος, εξαιτίας του συμπλόκου της κ-καζεΐνης με την μετουσιωμένη β-Ig που καλύπτει τα καζεϊνικά μικκύλια αλλά και των συσσωματωμάτων μετουσιωμένων πρωτεϊνών του ορού που παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα συγκράτησης ύδατος (Guyomarc'h 2006, Kelly et al. 2008). Το δεύτερο αυτό φαινόμενο μπορεί να αξιοποιηθεί στην περίπτωση της παρασκευής τυριών από γάλα μειωμένων λιπαρών. Η αύξηση της υγρασίας που μπορεί να προκληθεί μέσω της μετουσίωσης των διαλυτών πρωτεϊνών του ορού μπορεί να αυξήσει την απόδοση σε τυρί και βελτιώσει την «σφικτή» υφή των τυριών χαμηλών λιπαρών (Banks 2004, Mistry 2001). Κατά το σχεδιασμό των πειραμάτων επιλέχθηκε ένα ποσοστό μετουσίωσης της β-Ig μεταξύ 25-30% και για τον σκοπό αυτό έγιναν τα προκαταρκτικά πειράματα θερμικής επεξεργασίας του γάλακτος που περιγράφονται στο κεφάλαιο «Υλικά και Μέθοδοι». Επειδή στο γάλα η περιεκτικότητα σε κ-καζεΐνη είναι παρόμοια με την περιεκτικότητα σε β-Ig, αυτό το ποσοστό μετουσίωσης δεν φαίνεται να μειώνει μέσω του συμπλόκου κ-καζεΐνη/β-Ig δραματικά τις θέσεις πρόσδεσης της χυμοσίνης της πυτιάς επάνω

στην κ-καζεΐνη. Από τα προκαταρκτικά πειράματα προέκυψε ότι οι συνθήκες αυτές ήταν 72 °C για 10 min και εφαρμόστηκαν στο γάλα D στο οποίο παρατηρήθηκε έντονη μείωση αυτής της πρωτεΐνης εξαιτίας της θέρμανσης (Πίνακας 5.1.2).

Πίνακας 5.1.2 Μετουσίωση¹ της β-γαλακτογλοβουλίνης (β-Ig) μετά τη θερμική επεξεργασία και την ψύξη στους 40-45 °C του πρόβειου γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε στις τυροκομήσεις (μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση). **A:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D:** πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. *

Πρόβειο γάλα	A	B	C	D
% μείωση της φυσικής β-Ig	8,4 ± 2,69	9,6 ± 2,47	5,9 ± 3,39	28,4 ± 4,38

¹ ποσοστό μείωσης της φυσικής μη-μετουσιωμένης β-Ig με βάση τις RP-HPLC κατατομές.

*Οι αναλύσεις αυτές έγιναν από άλλα μέλη της ερευνητικής ομάδας

5.1.2 Τυροκόμηση

Οι συνθήκες τυροκόμησης καταγράφονται και στον Πίνακα 5.1.3 παρουσιάζονται ως μέσοι όροι και για τα τρία πειράματα με το πρόβειο γάλα.

Πίνακας 5.1.3 Στάδια τυροκόμησης ημίκληρου τυριού από πρόβειο γάλα μειωμένων λιπαρών. Ως σημείο εκκίνησης θεωρείται η προσθήκη της πυτιάς. Η οξυγαλακτική καλλιέργεια προστέθηκε 8,1±3,36 min πριν την προσθήκη της πυτιάς. **A:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D:** πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%.

Στάδιο	A	B	C	D
Προσθήκη πυτιάς, min	0	0	0	0
Πήξη, min μετά την πυτιά	11 ± 0	11,7 ± 0,58	11,7 ± 0,58	12,7 ± 1,16
Διαίρεση, min μετά την πυτιά	44,7 ± 6,35	43,3 ± 4,04	43,0 ± 5,20	44,3 ± 5,13
Ηρεμία, min μετά τη διαίρεση	3 ± 0	3 ± 1	4 ± 1,7	3,7 ± 1,5
1 ^η ανάδευση, min	19 ± 7	18 ± 3	16 ± 5	16 ± 1
<i>Αντικατάσταση μέρους του τυρογάλακτος με νερό</i>				
2 ^η ανάδευση, min	18 ± 6	17 ± 4	17 ± 7	14 ± 2
Λίπος τυρογάλακτος, % ¹	1,1 ± 0,26	0,5 ± 0,18	0,5 ± 0,13	0,5 ± 0,10
Πρωτεΐνη τυρογάλακτος, % ¹	1,8 ± 0,08	1,8 ± 0,05	1,9 ± 0,04	1,6 ± 0
Πρωτεΐνη/Λίπος τυρογάλακτος ¹	1,8 ± 0,35	4,3 ± 1,81	3,9 ± 1,12	3,6 ± 0,8
pH τυρογάλακτος ¹	6,57 ± 0,05	6,56 ± 0,06	6,6 ± 0,04	6,5 ± 0,04
Απόδοση σε φρέσκο ανάλατο τυρί, % ²	20 ± 0,3	17,2 ± 0,3	17,8 ± 0,3	18,2 ± 0,2

¹ πριν την αντικατάσταση μέρους του τυρογάλακτος με νερό. ² τα τυριά ζυγίσθηκαν την επόμενη ημέρα πριν από το αλάτισμα και η απόδοση εκφράζεται ως ποσοστό του βάρους του γάλακτος που τυροκομήθηκε.

5.1.3 Αλάτισμα

Τα μισά κεφάλια τυριών αλατίστηκαν σε άλμη 20% NaCl και τα άλλα μισά σε άλμη 20% KCl/NaCl 1:1 σε θερμοκρασία ~10.°C. Η αναλογία τυριού προς άλμη ήταν 1:2. Στόχος ήταν να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε αλάτι στην υγρή φάση (SM) 3,52%. Η διάρκεια αλατίσματος ήταν περίπου 4,5 h και υπολογίστηκε χωριστά για κάθε κεφάλι τυριού αφού μετρήθηκαν οι διαστάσεις του. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόστηκε ο τύπος που αναφέρεται από τον Hardy (1986):

$$SM = 2 \times SB \times A/V (D^* \times t/\pi)^{1/2}$$

SM: salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση, δηλαδή αλάτι εκφρασμένο ως % ποσοστό της υγρασίας.

$$SM = 100 \times S / (S + M),$$

S: salt, αλάτι, M: moisture, υγρασία

SB: συγκέντρωση της άλμης σε αλάτι, στην προκειμένη περίπτωση 20%

A: επιφάνεια του τυριού, cm²

V: όγκος του τυριού, cm³

t: διάρκεια αλατίσματος, στην προκειμένη περίπτωση σε h

$\pi=3,14$

D*: συντελεστής διάχυσης του αλατιού στη μάζα του τυριού, cm² h⁻¹ ή cm² d⁻¹

Για την υγρασία των τυριών αναφέρονται συντελεστές διάχυσης του NaCl από 0,1 έως 0,3 cm² ανά ημέρα (d) ή ~0,0042-0,0125 cm² h⁻¹, και εξαρτάται από τη δομή και τη σύσταση του τυριού και τις συνθήκες αλατίσματος, π.χ. θερμοκρασία, αναλογία τυριού προς άλμη (Bintsis, 2006). Λαμβάνοντας υπόψη ευρήματα προηγούμενων πειραμάτων στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε συντελεστής διάχυσης 0,088 cm² h⁻¹.

Κατά τη διάρκεια του αλατίσματος τα τυριά αναστρέφονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα και γινόταν καταγραφή του pH της άλμης. Η μεταβολή του βάρους των τυριών κατά το αλάτισμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.4 και η μεταβολή του pH της άλμης στον Πίνακα 5.1.5.

Πίνακας 5.1.4 % απώλειες του βάρους ημίκληρων τυριών από πρόβειο γάλα μειωμένων λιπαρών κατά το αλάτισμά τους σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L) μετά από παραμονή στους 17 °C για ένα βράδυ. A: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, B: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, C: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), D: πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα % ποσοστά είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί / Άλμη	A	B	C	D
C	5,1 ± 0,44	5,4 ± 0,56	5,3 ± 0,65	5,1 ± 0,06
L	4,8 ± 0,13	5,4 ± 0,52	5,1 ± 0,14	4,7 ± 0,77

Πίνακας 5.1.5 Μεταβολή του pH της άλμης με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L) κατά το αλάτισμα ημίκληρων τυριών από πρόβειο γάλα μειωμένων λιπαρών. A: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, B: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, C: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), D: πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Οι τιμές pH είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί / Άλμη	0 h	1 h	2,5 h	4 h
AC	7,19 ± 0,198	5,51 ± 0,049	5,53 ± 0,078	5,47 ± 0,035
AL	7,68 ± 0,035	5,76 ± 0,085	5,77 ± 0,042	5,64 ± 0,035
BC	7,19 ± 0,198	5,65 ± 0,191	5,51 ± 0,035	5,48 ± 0,148
BL	7,68 ± 0,035	5,78 ± 0,148	5,71 ± 0,042	5,58 ± 0,113
CC	7,19 ± 0,198	5,44 ± 0,042	5,50 ± 0,028	5,35 ± 0,120
CL	7,68 ± 0,035	5,66 ± 0,141	5,69 ± 0,014	5,55 ± 0,099
DC	7,19 ± 0,198	5,56 ± 0,092	5,46 ± 0,042	5,34 ± 0,113
DL	7,68 ± 0,035	5,74 ± 0,255	5,62 ± 0,049	5,57 ± 0,141

Η μείωση του βάρους των φρέσκων τυριών που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.5 είναι αποτέλεσμα του μηχανισμού πρόσληψης αλατιού από τη μάζα του τυριού. Κατά το αλάτισμα υπάρχει μετακίνηση Na⁺ και Cl⁻ από την άλμη προς το τυρί και έξοδος υγρής φάσης από το τυρί προς την άλμη. Η αιτία είναι η διαφορά οσμωτικής πίεσης μεταξύ της άλμης και της υγρής φάσης του τυριού και οι διεργασίες αυτές έχουν ως σκοπό την εξισορρόπηση της οσμωτικής πίεσης. Η ποσότητα της υγρασίας του τυριού που εξέρχεται προς την άλμη είναι περίπου διπλάσια της ποσότητας αλατιού που προσλαμβάνεται στην υγρή φάση της τυρομάζας γιατί το μέγεθος των ιόντων Na⁺ Cl⁻ είναι περίπου διπλάσιο από αυτό των H⁺ OH⁻ (Guinee, 2004). Η πρόσληψη του αλατιού γίνεται από την υγρασία του τυριού. Οι Guinee & Fox (2004) αναφέρουν ως αιτίες που καθυστερούν την πρόσληψη αλατιού από το τυρί και μειώνουν τόσο σημαντικά το συντελεστή διάχυσης D* σε σχέση με αυτό των καθαρών διαλυμάτων τους πόρους του πρωτεϊνικού δικτύου, την πυκνότητα της υγρής φάσης και τα λιποσφαιρία του τυριού.

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.1.4 επιβεβαιώνουν τα παραπάνω. Η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε οφείλεται στην έξοδο υγρής φάσης από το τυρί κατά την πρόσληψη αλατιού. Τα τυριά A που είχαν πλήρη σύσταση ως προς το λίπος, περιείχαν περισσότερα λιποσφαιρία και επομένως η κίνηση του αλατιού προς τη μάζα του τυριού και η κίνηση της υγρής φάσης προς την άλμη παρεμποδιζόταν πολύ περισσότερο σε σχέση με το τυρί B που περιείχε λιγότερα λιποσφαιρία. Μεταξύ των τυριών με το μειωμένο λίπος τις λιγότερες απώλειες είχε το τυρί D, το οποίο συμπεριφέρθηκε και στις δύο άλμες όπως και το τυρί-μάρτυρας A. Στην περίπτωση αυτή οι μετουσιωμένες εξαιτίας της έντονης θερμικής επεξεργασίας πρωτεΐνες του ορού έχουν προσδεθεί στην παρακαζείνη. Ως αποτέλεσμα, έχει αυξηθεί το μέγεθος των πρωτεϊνικών

σωματιδίων, το οποίο ασκεί παρεμπόδιση στην κίνηση των μορίων. Είναι ενδιαφέρον ότι και στις δύο αυτές περιπτώσεις το αλάτισμα στην άλμη NaCl/KCl (L) προκάλεσε λιγότερη απώλεια υγρασίας (4,8 και 4,7%). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται α) στην μεγαλύτερη ατομική ακτίνα του καλίου (1,33 Å) έναντι του νατρίου (0,95 Å), που πιθανόν καθυστερεί την κίνηση του πρώτου προς το τυρί και άρα και την έξοδο υγρής φάσης, και β) στη μεγαλύτερη μοριακή μάζα του καλίου (~39 g/mol) έναντι του νατρίου (~23 g/mol) που σημαίνει ότι αφού οι άλμες είχαν την ίδια κατά βάρος περιεκτικότητα στην πραγματικότητα η άλμη NaCl/KCl (L) περιείχε λιγότερα μόρια.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη αλατιού από το τυρί είναι (Guinee, 2004):

- Η περιεκτικότητα της άλμης σε NaCl.
- Η διάρκεια του αλατίσματος.
- Η θερμοκρασία της τυρομάζας και της άλμης.
- Η γεωμετρία του τυριού.
- Η αρχική υγρασία του τυριού.
- Το pH της τυρομάζας και της άλμης.

Στον Πίνακα 5.1.5 παρουσιάζεται η πτώση του pH της άλμης που προκαλείται από το γαλακτικό οξύ που περιλαμβάνεται στην υγρή φάση που εξέρχεται από το τυρί. Είναι εμφανές ότι η πτώση αυτή γίνεται κατά την πρώτη ώρα του αλατίσματος, ενώ στη συνέχεια, οι μεταβολές αυτές είναι ελάχιστες. Η πτώση για την κλασική άλμη (C) ήταν $1,65 \pm 0,076$ μονάδες pH και για την άλμη KCl/NaCl (L) ήταν $1,95 \pm 0,046$.

5.1.4 1^η φάση ωρίμασης

Πίνακας 5.1.6 . % απώλειες του βάρους ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα μειωμένων λιπαρών μετά το αλάτισμα και μέχρι την συσκευασία (από την 3^η έως την 7^η ημέρα). **A:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D:** πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L). Τα % ποσοστά είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί / Άλμη	A	B	C	D
C	11 ± 0,17	10,6 ± 0,66	10,6 ± 0,75	11,4 ± 0,50
L	10,8 ± 0,13	10,6 ± 0,15	10,9 ± 0,57	12,2 ± 0,47

5.1.5 Εξέλιξη της Σύστασης κατά τη Διάρκεια της Ωρίμασης

Στον Πίνακα 5.1.7 παρουσιάζεται η εξέλιξη της σύστασης των τυριών σε τρία διαφορετικά σημεία της ωρίμασής τους, πριν από τη συσκευασία την 7^η ημέρα, μετά από 30 ημέρες και μετά από 60 ημέρες στους 10 °C.

Πίνακας 5.1.7 Μεταβολές της σύστασης κατά τη διάρκεια της ωρίμασης ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα μειωμένων λιπαρών. **A:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D:** πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, **C**) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, **L**). Οι τιμές είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί/άλμη/ ηλικία		pH	αw	Λίπος %	Πρωτεΐνη %	Υγρασία %	Αλάτι %	TS ¹ %	S/M ² %	FDM ³ %	MNFS ⁴ %	P/F ⁵ %	Χλώριο %
7 ημέρες													
AC-7d	μ.ο.	4,90	0,99	27,36	23,45	43,39	1,64	56,59	3,63	48,34	59,73	0,86	
	τ.α.	0,05	0,01	1,19	0,70	1,42	0,21	1,45	0,37	0,94	1,03	0,01	
AL-7d	μ.ο.	4,83	0,98	26,89	23,23	44,11	1,54	55,89	3,36	48,11	60,33	0,86	
	τ.α.	0,04	0,00	0,85	0,43	0,79	0,17	0,79	0,31	1,21	0,84	0,03	
BC-7d	μ.ο.	4,95	0,98	18,18	28,15	47,40	1,66	52,60	3,39	34,56	57,93	1,55	
	τ.α.	0,06	0,00	0,96	0,25	0,58	0,18	0,58	0,34	1,59	0,55	0,08	
BL-7d	μ.ο.	4,95	0,99	18,11	28,03	47,58	1,66	52,42	3,38	34,55	58,10	1,55	
	τ.α.	0,04	0,00	0,86	0,24	0,40	0,16	0,40	0,30	1,43	0,33	0,08	
CC-7d	μ.ο.	4,90	0,98	17,40	27,34	48,01	1,66	51,99	3,34	33,46	58,13	1,58	
	τ.α.	0,06	0,00	1,13	0,38	0,58	0,15	0,58	0,26	1,85	0,31	0,11	
CL-7d	μ.ο.	4,97	0,98	17,06	27,26	48,57	1,50	51,43	2,99	33,17	58,56	1,60	
	τ.α.	0,04	0,00	0,84	0,61	0,35	0,17	0,35	0,31	1,51	0,48	0,11	
DC-7d	μ.ο.	4,92	0,98	17,02	27,63	48,12	1,79	51,88	3,58	32,81	58,00	1,63	
	τ.α.	0,05	0,00	0,85	0,40	0,23	0,29	0,23	0,56	1,57	0,51	0,11	
DL-7d	μ.ο.	4,93	0,99	17,36	27,74	47,80	1,83	52,20	3,68	33,25	57,84	1,60	
	τ.α.	0,05	0,00	0,99	0,51	0,87	0,21	0,87	0,34	1,39	0,43	0,12	

Τυρί/άλλη/ ηλικία		pH	αω	Λίπος %	Πρωτεΐνη %	Υγρασία %	Αλάτι %	TS ¹ %	S/M ² %	FDM ³ %	MNFS ⁴ %	P/F ⁵ %	Χλώριο %
30 ημέρες													
AC-30d	μ.ο.	4,90	0,97	27,58	25,23	42,30	1,30	57,70	2,99	47,78	58,41	0,92	
	τ.α.	0,05	0,00	1,00	0,87	0,69	0,10	0,69	0,20	1,20	0,29	0,06	
AL-30d	μ.ο.	4,90	0,98	26,89	24,71	43,65	1,25	56,35	2,78	47,71	59,71	0,92	
	τ.α.	0,07	0,00	1,42	0,70	0,86	0,13	0,86	0,32	1,77	0,07	0,07	
BC-30d	μ.ο.	5,07	0,98	17,72	29,78	46,63	1,20	53,37	2,51	33,17	56,67	1,69	
	τ.α.	0,05	0,01	1,38	0,95	1,16	0,15	1,16	0,28	1,93	0,60	0,16	
BL-30d	μ.ο.	5,03	0,97	17,35	29,32	47,16	1,26	52,84	2,61	32,82	57,06	1,69	
	τ.α.	0,07	0,00	0,87	0,91	0,76	0,32	0,76	0,67	1,22	0,41	0,14	
CC-30d	μ.ο.	4,99	0,98	17,39	29,05	47,05	1,30	52,95	2,68	32,83	56,96	1,68	
	τ.α.	0,05	0,01	1,19	1,08	0,51	0,16	0,51	0,34	1,93	0,21	0,18	
CL-30d	μ.ο.	5,02	0,98	17,35	29,27	46,90	1,29	53,10	2,67	32,66	56,75	1,69	
	τ.α.	0,06	0,00	0,99	1,30	0,42	0,20	0,42	0,39	1,66	0,37	0,16	
DC-30d	μ.ο.	4,95	0,98	16,48	28,40	48,26	1,25	51,74	2,53	31,83	57,78	1,73	
	τ.α.	0,07	0,00	1,08	1,08	0,71	0,26	0,71	0,53	1,68	0,22	0,17	
DL-30d	μ.ο.	4,99	0,98	16,66	28,83	47,77	1,30	52,23	2,65	31,87	57,32	1,74	
	τ.α.	0,09	0,00	1,40	1,03	1,23	0,16	1,23	0,30	1,96	0,54	0,18	
60 ημέρες													
AC-60d	μ.ο.	4,98	0,97	27,58	24,83	42,64	1,34	57,36	3,04	48,07	58,87	0,90	0,910
	τ.α.	0,04	0,00	0,81	0,61	0,96	0,07	0,96	0,15	0,80	0,81	0,02	0,056
AL-60d	μ.ο.	4,91	0,97	27,36	24,80	42,60	1,33	57,40	3,03	47,65	58,64	0,91	0,926
	τ.α.	0,03	0,00	0,78	0,78	0,57	0,05	0,57	0,13	0,93	0,30	0,01	0,056

Τυρί/άλμη/ ηλικία		pH	aw	Λίπος %	Πρωτεΐνη %	Υγρασία %	Αλάτι %	TS ¹ %	S/M ² %	FDM ³ %	MNFS ⁴ %	P/F ⁵	Χλώριο %
BC-60d	μ.ο.	5,08	0,97	17,98	29,85	45,80	1,24	54,20	2,63	33,16	55,84	1,66	0,928
	τ.α.	0,03	0,00	1,13	0,71	0,65	0,10	0,65	0,17	1,73	0,33	0,11	0,031
BL-60d	μ.ο.	5,05	0,97	17,43	28,96	46,94	1,25	53,06	2,58	32,84	56,85	1,66	0,944
	τ.α.	0,07	0,00	1,05	1,15	0,60	0,26	0,60	0,51	1,71	0,47	0,10	0,089
CC-60d	μ.ο.	4,97	0,97	17,26	28,54	46,75	1,30	53,25	2,71	32,40	56,51	1,66	0,981
	τ.α.	0,02	0,00	1,28	0,36	0,89	0,02	0,89	0,01	1,94	0,48	0,13	0,037
CL-60d	μ.ο.	5,00	0,97	17,24	28,51	46,85	1,36	53,15	2,83	32,43	56,61	1,66	0,997
	τ.α.	0,09	0,00	1,20	0,97	0,78	0,09	0,78	0,21	1,87	0,53	0,15	0,079
DC-60d	μ.ο.	5,05	0,97	16,57	28,81	47,31	1,36	52,69	2,80	31,45	56,71	1,75	1,025
	τ.α.	0,06	0,00	1,14	0,66	0,59	0,06	0,59	0,08	1,95	0,58	0,16	0,090
DL-60d	μ.ο.	4,99	0,97	16,63	28,72	47,43	1,32	52,57	2,71	31,61	56,89	1,74	1,058
	τ.α.	0,06	0,00	1,43	0,64	1,00	0,08	1,00	0,18	2,15	0,34	0,18	0,092

¹ total solids, ολικά στερεά ή ξηρή ουσία

² salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

³ fat on dry matter, λίπος επί ξηρού = λίπος×100/ξηρή ουσία

⁴ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

⁵ protein/fat, πρωτεΐνη/λίπος

Για τον έλεγχο της επίδρασης των παραγόντων του πειράματος (λίπος γάλακτος × είδος άλμης × ωρίμαση) στη σύσταση των τυριών εφαρμόστηκε η ανάλυση παραλλακτικότητας πολλών παραγόντων (multifactor ANOVA). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.8 .

Πίνακας 5.1.8 Ανάλυση παραλλακτικότητας για τις παραμέτρους σύστασης ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα με διαφορετικό λίπος που αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ β/β (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ β/β (NaCl/KCl, L) και ωρίμασαν για 60 ημέρες. Τιμές P του F-test <0,05 υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική επίδραση του κάθε παράγοντα, n=72.

Παράμετρος	Τιμές P του F-test		
	Λίπος γάλακτος	Είδος άλμης	Ωρίμαση
aw	0,3919	0,1488	0,0000
Υγρασία %	0,0000	0,0598	0,0000
Αλάτι, %	0,2786	0,7086	0,0000
S/M ¹ %	0,0655	0,4950	0,0000
FDM ² %	0,0000	0,8152	0,0270
Πρωτεΐνη %	0,0000	0,4104	0,0000
MNFS ³ %	0,0000	0,0160	0,0000
P/F ⁴	0,0000	0,9032	0,0023
pH	0,0000	0,6279	0,0000

¹ salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

² fat on dry matter, λίπος επί ξηρού = λίπος×100/ξηρή ουσία

³ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

⁴ protein/fat, πρωτεΐνη/λίπος

Από τον Πίνακα 5.1.8 προκύπτει ότι από τους τρεις παράγοντες του πειράματος μόνο η διάρκεια ωρίμασης επηρεάζει στατιστικά σημαντικά (P<0.05) όλες τις παραμέτρους σύστασης που μελετήθηκαν. Δηλαδή, κατά τη διάρκεια της ωρίμασης προκλήθηκαν αλλαγές στη σύσταση των τυριών. Οι αλλαγές αυτές είναι αποτέλεσμα των πολύπλοκων ποιοτικών και ποσοτικών μεταβολών των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του φρέσκου τυροπήγματος. Συνοπτικά, οι αλλαγές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης των τυριών είναι αποτέλεσμα τριών βασικών βιοχημικών διεργασιών: α) του μεταβολισμού της υπολειμματικής λακτόζης, β) της υδρόλυση του λίπους και της απελευθέρωσης λιπαρών οξέων (λιπόλυση), και γ) της αποικοδόμησης του καζεϊνικού δικτύου με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πεπτιδίων και ελεύθερων αμινοξέων (πρωτεόλυση). Ο περαιτέρω μεταβολισμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων και τα ελεύθερων αμινοξέων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή συστατικών του αρώματος στα τυριά. Τα ένζυμα που καταλύουν αυτές τις αλλαγές προέρχονται από το γάλα της τυροκόμησης, την πυτιά και τους ζωντανούς ή θανατωμένους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο τυρί. Οι μικροοργανισμοί προέρχονται από το γάλα, την καλλιέργεια εκκίνησης, την άλμη, το περιβάλλον του τυροκομείου και ανήκουν σε διαφορετικές

κατηγορίες, γένη και είδη. Η σημαντικότερη από τις διεργασίες της ωρίμασης είναι η πρωτεόλυση, η οποία εκτός από τη συμμετοχή της στη διαμόρφωση της γεύσης/αρώματος των τυριών έχει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής των τυριών. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά (υφή-δομή) των τυριών είναι κυρίως αποτέλεσμα των αλλαγών του pH, της πρωτεόλυσης και της αφυδάτωσης που μπορεί να συμβεί κατά την ωρίμαση. Η πτώση του pH προκαλεί αλλαγές στο κολλοειδές φωσφορικό ασβέστιο που επηρεάζουν τη διαλυτότητα της καζεΐνης και τα πεπτίδια-προϊόντα της πρωτεόλυσης αυξάνουν την ικανότητα δέσμευσης νερού από το τυρόπηγμα. Συγκεκριμένα, η διάσπαση των καζεϊνών απελευθερώνει καρβοξυλ- και αμινο-ομάδες εξαιτίας των νέων πεπτιδίων που δημιουργούνται, οι οποίες δεσμεύουν νερό και μειώνουν την υγρασία και την ενεργότητα νερού (a_w) (Choisy et al. 1986, Lawrence et al. 1987, McSweeney 2004).

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.1.7, η υγρασία και το λίπος επί ξηρού (FDM) των τυριών Α ήταν σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Ελληνικού Κώδικα Τροφίμων και Ποτών. Συγκεκριμένα στο άρθρο 83 αναφέρεται ότι τα ημίσκληρα τυριά έχουν μέγιστη υγρασία 40-46% και ελάχιστο FDM 50-30%. Στο ίδιο άρθρο αναφέρεται ότι τα ημίσκληρα τυριά με μέγιστη υγρασία 46% και ελάχιστο FDM 20-30% μπορούν να σημαίνονται ως «μερικώς αποβουτυρωμένα». Τα τυριά Β, C, D που έγιναν από γάλα μειωμένων λιπαρών είχαν υγρασία κοντά στο 46% σε όλα τα στάδια της ωρίμασης τους και παράλληλα % λίπος και λίπος επί ξηρού (FDM) κατά 30% λιγότερο από αυτό του μάρτυρα Α. Σύμφωνα με τους επιτρεπόμενους διατροφικούς χαρακτηρισμούς (Κανονισμός ΕΚ 1924/2006) και θεωρώντας ως λιποπεριεκτικότητα αναφοράς αυτή των τυριών Α, τα τυριά Β, C και D μπορούν να χαρακτηρισθούν ως «μειωμένων λιπαρών».

Η αλατοπεριεκτικότητα (% αλάτι) όλων των ώριμων τυριών του πειράματος ήταν χαμηλή (<1,4%) και το αλάτι στην υγρή φάση (S/M) <3%. Το S/M έχει μεγάλη τεχνολογική σημασία γιατί εκφράζει τη συγκέντρωση του αλατιού στην υδατική φάση των τυριών, στην οποία αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί και δραστηριοποιούνται τα ένζυμα της ωρίμασης. Στα ημίσκληρα τυριά Ολλανδικού τύπου (Edam, Gouda) με υγρασία 41-43% η περιεκτικότητα σε αλάτι είναι 2 % και εκφρασμένη ως S/M 4,7-4,9% (Guinee & Fox 2004). Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις τιμές, τα τυριά της παρούσας μελέτης μπορούν να θεωρηθούν «τυριά με μειωμένο νάτριο». Αυτός ο διατροφικός ισχυρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τυριά που έχουν κατά 25 % λιγότερο νάτριο σε σχέση με την τυπική συγκέντρωση της κατηγορίας τους (Κανονισμός ΕΚ 1924/2006). Σε κάθε περίπτωση όλα τα τυριά L που αλατίστηκαν στην άλμη NaCl/KCl ήταν «μειωμένου νατρίου» σε σχέση και με τα αντίστοιχα τους C, αφού η άλμη αλατίσματος περιείχε περίπου 50% KCl.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως τα τυριά που μελετήθηκαν είχαν χαμηλή περιεκτικότητα σε αλάτι σε σχέση με άλλα τυριά της κατηγορίας τους. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, η μείωση του αλατιού κατά <1% μπορεί να μην επηρεάζει τα

χαρακτηριστικά και την ωρίμαση των τυριών. Η μείωση του αλατιού τυριών Cheddar από 1,8 σε 1,3% εφαρμόζοντας ταυτόχρονα τεχνολογικές επεμβάσεις με σκοπό την εξίσωση της υγρασίας των τυριών, δεν επηρέασε τους βακτηριακούς πληθυσμούς, την οξύτητα, την πρωτεόλυση και την ενεργότητα ενζύμων της ωρίμασης (Møller et al. 2012). Σύμφωνα με τους Rulikowska et al. (2013), η μείωση του αλατιού στο ίδιο τυρί από 1,80% σε 1,25% επηρέασε στατιστικά σημαντικά μόνο την τέφρα και την υγρασία επί των μη λιπαρών συστατικών (MNFS) του τυριού από τις παραμέτρους σύστασης και δεν επηρέασε την οξίνιση των τυριών εκφρασμένη είτε ως %γαλακτικό οξύ είτε ως pH καθώς και την πρωτεόλυση και λιπόλυση. Η MNFS όλων των τυριών του Πίνακα 5.1.7 κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 53% και 63% που αναφέρονται για τα τυριά Ολλανδικού τύπου (Walstra et al. 1993). Η αναλογία P/F (πρωτεΐνη/λίπος) των B, C και D ήταν σχεδόν διπλάσια αυτής του μάρτυρα A, όπως συνέβαινε και στο γάλα της τυροκόμησης (Πίνακας 5.1.1). Η μικρή μείωση του αυτής της αναλογίας από το γάλα στο τυρί, οφείλεται στην απώλεια των πρωτεϊνών του ορού στο τυρόγαλα που συμβαίνει πάντοτε κατά την τυροκόμηση.

Η ενεργότητα νερού (a_w) των τυριών Ολλανδικού τύπου είναι 0,95-0,97 (Hardy, 1986). Το τυπικό pH τυριών όπως το Edam είναι $pH \approx 5,7$ (Guinee & Fox, 2004), το Gouda έχει $pH \approx 5,2-5,3$ (Wemmenhove et al. 2016) και σύμφωνα με τους Walstra et al. (1993), το pH αυτής της κατηγορίας τυριών μπορεί να έχει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ $pH 5,0$ και $pH 5,6$. Η χαμηλή αλατοπεριεκτικότητα των τυριών του παρόντος πειράματος είχε επίδραση στην a_w και στο pH, που ήταν υψηλότερη και χαμηλότερο από αυτά της βιβλιογραφίας. Το αλάτισμα είναι ο κύριος παράγοντας μείωσης της a_w , η οποία εκφράζει το διαθέσιμο νερό για την πραγματοποίηση αντιδράσεων αλλά και την ανάπτυξη και δράση των μικροοργανισμών. Είναι μάλιστα εξίσου σημαντική με το pH και τη θερμοκρασία για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Hardy, 1986). Ειδικά στην περίπτωση των φρέσκων ανώριμων τυριών, η a_w διαμορφώνεται σχεδόν αποκλειστικά από την αλατοπεριεκτικότητα. Καθώς τα τυριά ωριμάζουν άλλα συστατικά που παράγονται κατά την ωρίμαση (γαλακτικό οξύ, μικρά πεπτίδια, φωσφορικό ασβέστιο) συμβάλλουν στην περαιτέρω μείωσή της (Guinee & Fox, 2004). Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 5.1.8. Επομένως, η μειωμένη αλατοπεριεκτικότητα και S/M και η υψηλή a_w κυρίως στην αρχή της ωρίμασης που αυτή συνεπάγεται, συνδέονται με εντονότερη ανάπτυξη των βακτηρίων εκκίνησης της καλλιέργειας που με τη σειρά τους ζυμώνουν εντονότερα τη λακτόζη. Τελικό αποτέλεσμα είναι η μεγαλύτερη συσσώρευση του γαλακτικού οξέος στα τυριά της παρούσας μελέτης.

Η ανάλυση παραλλακτικότητας (Πίνακας 5.1.8) έδειξε ότι ο παράγοντας λίπος γάλακτος επηρέασε στατιστικά σημαντικά ($P < 0.05$) όπως ήταν αναμενόμενο, σχεδόν όλες τις παραμέτρους σύστασης. Δεν επηρέασε στατιστικά σημαντικά την a_w και την πρόσληψη αλατιού εκφρασμένη ως % αλάτι και % S/M που όπως προαναφέρθηκε συνδέονται μεταξύ

τους. Δηλαδή, η αναμενόμενη αύξηση του συντελεστή διάχυσης D^* (παρ. 5.1.3) εξαιτίας της μείωσης του πλήθους των λιποσφαιρίων στην τυρομάζα (Guinee, 2004) αντισταθμίστηκε από την αύξηση της πρωτεΐνης στα τυριά B, C και D. Είναι επίσης σημαντικό ότι η μείωση του λίπους του γάλακτος δεν επηρέασε την παράμετρο MNFS που εκφράζει την υγρασία επί των μη λιπαρών συστατικών του τυριού (ή αλλιώς το νερό στο ελεύθερο λίπους τυρί). Η παράμετρος αυτή είναι μία αντικειμενική έκφραση της υγρασίας των τυριών και επιδιώκεται να μην επηρεάζεται όταν μειώνεται η λιποπεριεκτικότητα κάθε κατηγορίας τυριού (Guinee & McSweeney, 2006).

Το είδος της άλμης δεν επηρέασε στατιστικά σημαντικά την a_w , την υγρασία και επομένως και το pH (Πίνακας 5.1.8). Η συμπεριφορά των τριών αυτών παραγόντων είναι πολύ σημαντικό κριτήριο για την επιλογή του τρόπου αλατίσματος των τυριών. Όμως, αν και δεν επηρέασε την υγρασία του τυριού, επηρέασε την έκφρασή της επί των μη λιπαρών συστατικών (MNFS). Για τις παραμέτρους υγρασία, MNFS και pH έγινε διερεύνηση των διαφορών των μέσων τιμών με τη μέθοδο της Ελάχιστης Σημαντικής Διαφοράς (Least Significance Difference, LSD, $P < 0.05$) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.9.

Πίνακας 5.1.9 Στατιστικά σημαντικές διαφορές ορισμένων παραμέτρων της σύστασης των ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα. **A:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP^1 (0,5%, w/w), **D:** πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % $CaCl_2$ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % $CaCl_2$ θ/θ (NaCl/KCl, L).

Πλήθος τιμών (n)	Παράγοντες	Υγρασία, %	MNFS ¹ , %	pH
72	Γενικός μέσος Λίπος γάλακτος	46,27	57,74	4,97
18	A	43,04 a	59,22 c	4,90 a
18	B	46,92 b	57,08 a	5,02 c
18	C	47,36 b,c	57,25 a,b	4,98 b
18	D	47,78 c	57,42 b	4,97 b
	Είδος άλμης			
36	C	46,10	57,59 a	4,97
36	L	46,45	57,90 b	4,96
	Ωρίμαση (ημέρες)			
24	7	46,87 c	58,58 c	4,92 a
24	30	46,22 b	57,58 b	4,98 b
24	60	45,73 a	58,58 a	5,00 b

a-c: διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων όρων κάθε παράγοντα του πειράματος (LSD, $P < 0,05$)

¹ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1.9, το τυρί D συγκράτησε περισσότερη υγρασία και MNFS εξαιτίας της μετουσίωσης των πρωτεϊνών του ορού που προκλήθηκε από την υψηλότερη θερμική επεξεργασία του γάλακτος της τυροκόμησης. Αναφέρθηκαν παραπάνω

οι αλληλεπιδράσεις των μετουσιωμένων πρωτεϊνών του ορού με την καζεΐνη και ειδικότερα η σύνδεση της μετουσιωμένης β-γαλακτογλοβουλίνης με την κ-καζεΐνη που βρίσκεται στην επιφάνεια των καζεϊνικών μικκυλίων. Αποτέλεσμα είναι η μειωμένη συναίρεση του τυροπήγατος και επομένως εκτός από μεγαλύτερη συγκράτηση πρωτεΐνης προκαλείται και αυξημένη συγκράτηση υγρασίας (Guyomarc'h 2006, Kelly et al. 2008, Hickey et al. 2015). Τα τυριά που αλατίστηκαν στην άλμη NaCl/KCl (L) είχαν υψηλότερη υγρασία και στατιστικά σημαντικά υψηλότερη MNFS. Η διαφορά αυτή, όπως και στην *παρ. 5.1.3* μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και μοριακή μάζα του καλίου που πιθανόν προκαλεί καθυστέρηση της μετακίνησής του προς το τυρί και άρα και της εξόδου υγρασίας από το τυρί. Υπάρχουν μερικές εργασίες που αφορούν στο αλάτισμα τυριών με μίγμα NaCl/KCl. Οι Katsiari et al. (1997, 1998, 2000a,b, 2001a,b) αναφέρουν ότι το αλάτισμα της Φέτας και της Κεφαλογραβιέρας με μίγματα NaCl/KCl σε αναλογίες 3:1 και 1:1 δεν επηρέασαν τη σύσταση, την πρωτεόλυση, τη λιπόλυση και τα ρεολογικά χαρακτηριστικά κατά την ωρίμαση των τυριών. Οι Grummer et al. (2013) αναφέρουν ότι μπορεί να παρασκευασθεί τυρί Cheddar με χαμηλό νάτριο χρησιμοποιώντας NaCl/KCl 40:60, τροποποιώντας τις συνθήκες στράγγισης του τυροπήγατος. Οι Soares et al. (2016) αναφέρουν ότι το ξηρό αλάτισμα με NaCl/KCl 1:1 δεν επηρέασε τη γενική σύσταση, τα μικροβιολογικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ενός μαλακού τυριού περιορισμένης ωρίμασης.

Κάτω από τις ίδιες τεχνολογικές συνθήκες η οξίνιση των τυριών με χαμηλά λιπαρά ήταν λιγότερο έντονη. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη πρωτεϊνοπεριεκτικότητα των τυριών αυτών σε σχέση με τον μάρτυρα, επειδή οι πρωτεΐνες διαμορφώνουν τη ρυθμιστική ικανότητα των γαλακτοκομικών προϊόντων (Καμινारीδης & Μοάτσου, 2009). Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τους υψηλούς συντελεστές συσχέτισης που παρατηρούνται μεταξύ του pH και της πρωτεΐνης (0,732), του pH και του λόγου P/F (0,635) και του pH και της MNFS (-0,713). Είναι σημαντικό να σχολασθεί επίσης ότι το χαμηλό pH των τυριών την 7^η ημέρα ανεβαίνει στατιστικά σημαντικά την 30 ημέρα. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην εξέλιξη των ζυμώσεων στο τυρί από μικροοργανισμούς που μπορούν να ζυμώσουν το γαλακτικό οξύ.

Είναι αναμενόμενο να παρουσιάζονται διαφορές στη σύσταση όταν μέσα στην ομάδα των δεδομένων περιλαμβάνονται και τα τυριά μάρτυρες A, τα οποία είχαν πολύ διαφορετική χημική σύσταση. Επειδή τα πειράματα αφορούσαν σε επεμβάσεις στην τεχνολογία των τυριών χαμηλής λιποπεριεκτικότητας (B, C, D), εφαρμόστηκε η ανάλυση παραλλακτικότητας σε όλα τα τυριά εκτός από τα τυριά-μάρτυρες, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των παραγόντων επέμβαση στα τυριά με χαμηλό λίπος × είδος άλμης × ωρίμαση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον *Πίνακα 5.1.10*.

Πίνακας 5.1.10 Ανάλυση παραλλακτικότητας για τις παραμέτρους σύστασης ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα με χαμηλό λίπος που αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L) και ωρίμαση για 60 ημέρες. Τιμές P του F-test <0,05 υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική επίδραση του κάθε παράγοντα, n=54.

Παράμετρος	Τιμές P του F-test		
	Επέμβαση	Είδος άλμης	Ωρίμαση
aw	0,3824	0,2152	0,0000
Υγρασία %	0,0034	0,3526	0,0003
Αλάτι, %	0,2203	0,9937	0,0000
S/M ¹ %	0,4080	0,9019	0,0000
Λίπος, %	0,0139	0,7392	0,4683
FDM ² %	0,0326	0,9012	0,0280
Πρωτεΐνη %	0,0114	0,0297	0,0000
P DM ³ %	0,2741	0,9835	0,0011
MNFS ⁴ %	0,1099	0,2231	0,0000
P/F ⁵	0,2702	0,9642	0,0084
pH	0,0251	0,6713	0,0001

¹ salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

² fat on dry matter, λίπος επί ξηρού = λίπος×100/ξηρή ουσία

³ protein on dry matter, πρωτεΐνη επί ξηρού = πρωτεΐνη×100/ξηρή ουσία

⁴ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

⁵ protein/fat, πρωτεΐνη/λίπος

Για τις παραμέτρους της σύστασης στις οποίες είχαν στατιστικά σημαντική επίδραση (P<0.05) οι παράγοντες του πειράματος (Πίνακας 5.1.10), έγινε διερεύνηση των διαφορών των μέσων τιμών με τη μέθοδο της Ελάχιστης Σημαντικής Διαφοράς (Least Significance Difference, LSD, P<0.05) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.11 .

Πίνακας 5.1.11 Στατιστικά σημαντικές διαφορές ορισμένων παραμέτρων της σύστασης των ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα μειωμένων λιπαρών. B: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, C: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), D: πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L).

Πλήθος τιμών (n)	Παράγοντες	Υγρασία %	Λίπος %	FDM ¹ %	Πρωτεΐνη %	PDM ² %	pH
54	Γενικός μέσος	47,35	17,28	32,83	28,57	54,27	4,99
	Λίπος γάλακτος						
18	B	46,92 a	17,80 b	33,52 b	29,02 b	54,66	5,02 b
18	C	47,36 a,b	17,28 a,b	32,83 a,b	28,33 a	53,81	4,98 a
18	D	47,78 b	16,79 a	32,14 a	28,36 a	54,32	4,97 a
	Είδος άλμης						
27	C	47,26	17,33	32,85	28,62 b	54,26	4,99
27	L	47,44	17,24	32,80	28,52 a	54,27	4,99
	Ωρίμαση (ημέρες)						
18	7	47,91 b	17,52	33,63 b	27,69 a	53,17 a	4,93 a
18	30	47,30 a	17,16	32,53 a	29,11 b	55,25 b	5,01 b
18	60	46,85 a	17,19	32,32 a	28,90 b	54,37 b	5,02 b

a-c: διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων όρων κάθε παράγοντα του πειράματος (LSD, P<0,05)

¹ fat on dry matter, λίπος επί ξηρού = λίπος×100/ξηρή ουσία

² protein on dry matter, πρωτεΐνη επί ξηρού = πρωτεΐνη×100/ξηρή ουσία

Και από τον Πίνακα 5.1.11 προκύπτει ότι τα τυριά με περισσότερη πρωτεΐνη έχουν στατιστικά σημαντικά ($P < 0,05$) υψηλότερο pH εξαιτίας της υψηλότερης ρυθμιστικής του ικανότητα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Την υψηλότερη υγρασία μεταξύ των τυριών χαμηλών λιπαρών είχαν τα τυριά D εξαιτίας της επίδρασης της μετουσίωσης των πρωτεϊνών του ορού στις ιδιότητες του πήγματος που συζητήθηκε παραπάνω. Επίσης όταν, συμβαίνει στατιστικά σημαντική ($P < 0,05$) αύξηση της υγρασίας όπως στο τυρί D ή κατά τη διάρκεια της ωρίμασης μειώνεται στατιστικά σημαντική μείωση των κύριων συστατικών δηλαδή του λίπους και της πρωτεΐνης.

Τα τυριά C που έγιναν με ενσωμάτωση MWP δεν διέφεραν στατιστικά σημαντικά από τα τυριά D ως προς τις παραμέτρους σύστασης του Πίνακα 5.1.11. Η χρήση MWP ως μιμητικό του λίπους στα τυριά χαμηλών λιπαρών έχει εφαρμοσθεί και από τους Schenkel et al. (2013), οι οποίοι αναφέρουν ότι η προσθήκη αυτή βελτίωσε την υφή/δομή ημίσκληρων τυριών με μειωμένο λίπος χωρίς να επηρεάσει τις βασικές παραμέτρους της σύστασής τους. Οι Skeie et al. (2013) ενσωμάτωσαν στο γάλα της τυροκόμησης μία σχετικά μεγάλη ποσότητα MWP (3%) που είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της σκληρότητας και της λαστιχωτής δομής ενός τυριού με χαμηλό λίπος 10%, υγρασία $\approx 52\%$ και $\text{pH} \approx 5,2$.

Η πρόσληψη αλατιού από το τυρί όπως προαναφέρθηκε επηρεάζεται από την υγρασία, το pH, την πρωτεΐνο- και λιποπεριεκτικότητα των τυριών. Όμως, σύμφωνα με την ανάλυση του Πίνακα 5.1.8, η παράμετρος S/M (αλάτι στην υγρή φάση) επηρεάστηκε μόνο από την ωρίμαση. Το θέμα αυτό διερευνήθηκε και με έναν άλλο τρόπο. Προσδιορίστηκε το χλώριο με την ποτενσιομετρική μέθοδο αναφοράς (παρ. 4.4.5) στα τυριά των 60 ημερών (Πίνακας 5.1.7). Η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι μόνο ο παράγοντας «λίπος του γάλακτος» επηρέασε στατιστικά σημαντικά ($P < 0,05$) την περιεκτικότητα σε χλώριο των ώριμων τυριών και όχι το «είδος της άλμης. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.12. Επίσης, η ανάλυση έδειξε ότι οι τιμές % χλωρίου που υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο αναφοράς συσχετίζονταν στατιστικά σημαντικά ($P < 0,01$) με τις τιμές % αλάτι με συντελεστή 0,670.

Πίνακας 5.1.12 Στατιστικά σημαντικές διαφορές του % χλωρίου ημίσκληρων τυριών από πρόβειο γάλα μειωμένων λιπαρών. **A:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C:** παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D:** πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίσθηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L).

Πλήθος τιμών (n)	Παράγοντες	Χλώριο %	Πλήθος τιμών (n)	Παράγοντες	Χλώριο %
24	Γενικός μέσος <i>Λίπος γάλακτος</i>	0,966	18	Γενικός μέσος <i>Λίπος γάλακτος</i>	0,988
6	A	0,898 a	6	B	0,936 a
6	B	0,936 a,b	6	C	0,989 a,b
6	C	0,988 b,c	6	D	1,042 b
6	D	1,042 c			
	<i>Είδος άλμης</i>			<i>Είδος άλμης</i>	
12	C	0,956	9	C	0,978
12	L	0,978	9	L	0,999

5.2 2^η Σειρά Πειραμάτων με Μίγμα Αίγειου και Αγελαδινού Γάλακτος

Κατά τη 2^η σειρά πειραμάτων εφαρμόστηκαν οι ίδιες τεχνολογικές επεμβάσεις της 1ης σειράς πειραμάτων σε μίγμα αίγειου με αγελαδινό γάλα 70:30.

5.2.1 Γάλα Τυροκόμησης

Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η αξιολόγηση των ιδιαίτερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του αίγειου γάλακτος. Όμως, η σύσταση της καζεΐνης του αίγειου γάλακτος που παραλήφθηκε για τα πειράματα χαρακτηριζόταν από μικρή περιεκτικότητα σε αs1-καζεΐνη. Για τον λόγο αυτό έγινε η ενίσχυσή του με προσθήκη αγελαδινού γάλακτος. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε αs1-καζεΐνη είναι χαρακτηριστικό του γάλακτος των βελτιωμένων φυλών αιγών με μεγάλη γαλακτοπαραγωγή. Αντίθετα οι αυτόχθονες ελληνικές φυλές έχουν μικρότερη γαλακτοπαραγωγή αλλά παράγουν γάλα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λίπος και πρωτεΐνη με «δυνατές» ή τουλάχιστον «μεσαίες» γενετικές παραλλαγές της αs1-καζεΐνης (Moatsou et al. 2007). Επειδή η σύσταση του καζεϊνικού κλάσματος επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση σε τυρί αλλά και τη δομή των τυροπηγμάτων, σχεδιάστηκε η «διόρθωσή» της με την ανάμιξη αίγειου και αγελαδινού γάλακτος.

Η λεπτομερής σύσταση της καζεΐνης του αίγειου και του αγελαδινού γάλακτος καθώς και του μίγματός τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.2.1. Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στις RP-HPLC κατατομές των καζεϊνών που έγιναν από άλλα μέλη της ερευνητικής ομάδας και παρουσιάζονται και εδώ για την κατανόηση των μηχανισμών και τη διευκόλυνση της συζήτησης. Οι αναλογίες β-cn/αs-cn και β-cn /αs1-cn εκφράζουν τις μεγάλες διαφορές στη σύσταση του καζεϊνικού κλάσματος των δύο διαφορετικών ειδών γαλάτων καθώς και την «διόρθωση» που επιτεύχθηκε με την ανάμιξή τους. Το αίγιο γάλα περιείχε πολύ μικρό ποσοστό αs1-cn, γεγονός που είναι μειονέκτημα για τις τυροκομικές ιδιότητες του γάλακτος (Alichanidis et al. 2016). Η ανάμιξή του με το αγελαδινό γάλα αύξησε αυτό το ποσοστό.

Πίνακας 5.2.1 % περιεκτικότητα σε μεμονωμένες καζεΐνες του αίγειου, του αγελαδινού γάλακτος καθώς και του 70:30 μίγματός τους, υπολογισμένη με βάση τις RP_HPLC κατατομές. cn:καζεΐνη. *

Γάλα	κ-cn	αs2-cn	αs1-cn	β-cn	β-cn/αs-cn ¹	β-cn /αs1-cn
αίγιο	7,16	15,55	14,26	63,03	2,11	4,42
αγελαδινό	3,72	12,89	35,48	47,91	0,99	1,35
αίγιο+ αγελαδινό 70:30	6,94	14,82	21,23	57	1,58	2,68

¹ αs-cn=αs1+ αs2-cn

* Οι αναλύσεις αυτές έγιναν από άλλα μέλη της ερευνητικής ομάδας

Στον Πίνακα 5.2.2 παρουσιάζεται η μέση φυσικοχημική σύσταση του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε στη 2^η σειρά πειραμάτων, παράλληλα με τη σύσταση του άπαχου γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων πλήρους/άπαχου. Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι των τριών πειραματικών τυροκομήσεων.

Πίνακας 5.2.2 Φυσικοχημική σύσταση του μίγματος αίγειου/αγελαδινού γάλακτος 70:30 που χρησιμοποιήθηκε στις τυροκομήσεις (μέσος όρος τριών πειραμάτων \pm τυπική απόκλιση), μετά τη θερμική επεξεργασία και την ψύξη στους 40-45 °C. **A1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: μίγμα γάλακτος θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%.

Μίγμα	Πλήρες	Άπαχο	A1 ²	B1 ²	C1 ²	D1 ²
αίγειου/αγελαδινού γάλακτος						
Λίπος (F), %	3,68 \pm 0,209	0,38 \pm 0,003	3,97 \pm 0,078	1,95 \pm 0,088	2,08 \pm 0,091	2,04 \pm 0,130
Πρωτεΐνη (P), %	2,86 \pm 0,213	3,20 \pm 0,078	2,86 \pm 0,219	3,13 \pm 0,030	3,40 \pm 0,050	3,17 \pm 0,053
P/F	0,78 \pm 0,097	8,71 \pm 0,202	0,72 \pm 0,043	1,60 \pm 0,068	1,63 \pm 0,067	1,55 \pm 0,091
pH			6,70 \pm 0,037	6,62 \pm 0,136	6,64 \pm 0,062	6,63 \pm 0,099

¹ Microparticulated Whey Protein. ² Μίγμα πλήρους και άπαχου γάλακτος. Η σύσταση του μίγματος αυτού υπολογίσθηκε με το τετράγωνο Pearson.

Η μείωση της λιποπεριεκτικότητας αύξησε δραματικά την αναλογία πρωτεΐνη/λίπος (P/F) από ~ 0,7 στον μάρτυρα Α σε ~1,60 στο γάλα μειωμένων λιπαρών. Το γάλα C1 είχε την υψηλότερη πρωτεΐνοπεριεκτικότητα εξαιτίας της προσθήκης 0,5% κατά βάρος MWP, το οποίο περιείχε περίπου 50% πρωτεΐνη. Το γάλα που προοριζόταν για την τυροκόμηση των τυριών χαμηλών λιπαρών, περιείχε περίπου το μισό του λίπους του πλήρους γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε για τυριά A1. Το pH και των τεσσάρων γαλάτων ήταν κανονικό, παρά τον χρόνο που μεσολάβησε για την προθέρμανση, την αποκορύφωση και τη διαμόρφωση των μιγμάτων άπαχου και πλήρους γάλακτος.

Στον Πίνακα 5.2.2α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού της φυσικής μη-μετουσιωμένης β-Ig πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία που εφαρμόσθηκε σε κάθε περίπτωση. Η κατά ~40% μικρότερη μείωση της φυσικής πρωτεΐνης στο αίγιο γάλα σε σχέση με αυτή που παρατηρήθηκε στην περίπτωση του πρόβειου γάλακτος οφείλεται προφανώς στην υψηλότερη αρχική συγκέντρωση της β-Ig στο πρόβειο γάλα.

Πίνακας 5.2.2α Μετουσίωση¹ της β-γαλακτογλοβουλίνης (β-Ig) μετά τη θερμική επεξεργασία και την ψύξη στους 40-45 °C του μίγματος αίγειου/αγελαδινού γάλακτος 70:30 που χρησιμοποιήθηκε στις τυροκομήσεις (μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση). **A1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: μίγμα γάλακτος θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. *

Μίγμα αίγειου/αγελαδινού γάλακτος	A1	B1	C1	D1
% μείωση της φυσικής β-Ig	3,4 ± 0,82	5,1 ± 1,23	5,2 ± 0,79	17,3 ± 5,1

¹ ποσοστό μείωσης της φυσικής μη-μετουσιωμένης β-Ig με βάση τις RP-HPLC κατατομές.

* Οι αναλύσεις αυτές έγιναν από άλλα μέλη της ερευνητικής ομάδας

5.2.2 Τυροκόμηση

Οι συνθήκες τυροκόμησης της 2^{ης} σειράς πειραμάτων καταγράφονταν και στον Πίνακα 5.2.3 παρουσιάζονται ως μέσοι όροι και για τα τρία πειράματα με το μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος.

Πίνακας 5.2.3 Στάδια τυροκόμησης τυριού από του μίγματος αίγειου/αγελαδινού γάλακτος 70:30 που χρησιμοποιήθηκε στις τυροκομήσεις (μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση), μετά τη θερμική επεξεργασία και την ψύξη στους 40-45 °C. Ως σημείο εκκίνησης θεωρείται η προσθήκη της τυτιάς. Η οξυγαλακτική καλλιέργεια προστέθηκε 9,5±2,12 min πριν την προσθήκη της τυτιάς. **A1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: μίγμα γάλακτος θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%.

Στάδιο	A1	B1	C1	D1
Προσθήκη τυτιάς, min	0	0	0	0
Πήξη, min μετά την τυτιά	11,7 ± 0,58	12,3 ± 0,58	12,3 ± 0,58	12 ± 1
Διαίρεση, min μετά την τυτιά	40 ± 0	40 ± 4,04	40 ± 4,04	37,7 ± 4,01
Ηρεμία, min μετά τη διαίρεση	3 ± 0	2,3 ± 0,47	2,3 ± 0,47	2,7 ± 0,47
1 ^η ανάδευση, min	15 ± 1	16 ± 1	14 ± 1	16 ± 3
<i>Αντικατάσταση μέρους του τυρογάλακτος με νερό</i>				
2 ^η ανάδευση, min	15 ± 0	17 ± 1	15 ± 1	15 ± 1
Λίπος τυρογάλακτος, % ¹	1,1 ± 0,12	0,4 ± 0,07	0,5 ± 0,03	0,4 ± 0,04
Πρωτεΐνη τυρογάλακτος, % ¹	0,4 ± 0,04	0,4 ± 0,02	0,6 ± 0,03	0,4 ± 0,01
Πρωτεΐνη/Λίπος τυρογάλακτος ¹	0,4 ± 0,07	1,1 ± 0,18	1,2 ± 0,07	0,93 ± 0,07
pH τυρογάλακτος ¹	6,11 ± 0,75	6,62 ± 0,03	6,6 ± 0,04	6,6 ± 0,07
Απόδοση σε φρέσκο ανάλατο τυρί, % ²	14,7 ± 0,31	12 ± 0,04	12,5 ± 0,35	12,9 ± 0,16

¹ πριν την αντικατάσταση μέρους του τυρογάλακτος με νερό. ² τα τυριά ζυγίσθηκαν την επόμενη ημέρα πριν από το αλάτισμα και η απόδοση εκφράζεται ως ποσοστό του βάρους του γάλακτος που τυροκομήθηκε.

5.2.3 Αλάτισμα

Οι συνθήκες αλατίσματος των τυριών ήταν αυτές που έχουν συζητηθεί στην παράγραφο 5.1.3 με εξαίρεση την αναλογία τυριού/άλμη που σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν 1:4. Στον Πίνακα 5.2.4 παρουσιάζονται οι απώλειες βάρους των τυριών από μίγμα αίγειου με αγελαδινό γάλα κατά το αλάτισμα και στον Πίνακα 5.2.5 η μεταβολή του pH της άλμης.

Πίνακας 5.2.4 % απώλειες του βάρους τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30 κατά το αλάτισμά τους σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L) μετά από παραμονή στους 17 °C για ένα βράδυ. A1: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, B1: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, C1: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), D1: πρόβειο μίγμα γάλακτος θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα % ποσοστά είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί / Άλμη	A1	B1	C1	D1
C	7,7 ± 1,61	9,4 ± 1,38	9,7 ± 0,84	9 ± 1,54
L	8,1 ± 1,44	9,8 ± 0,80	9,9 ± 1,21	9,2 ± 1,0

Πίνακας 5.2.5 Μεταβολή του pH της άλμης με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L) κατά το αλάτισμα ημίσκληρων τυριών μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30. A1: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, B1: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, C1: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), D1: μίγμα γάλακτος θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Οι τιμές pH είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί / Άλμη	0 h	1 h	2,5 h	4 h
A1C	7,22 ± 0,125	5,66 ± 0,194	5,54 ± 0,016	5,55 ± 0,035
A1L	7,63 ± 0,084	5,73 ± 0,094	5,69 ± 0,015	5,69 ± 0,017
B1C	7,22 ± 0,125	5,59 ± 0,081	5,56 ± 0,035	5,57 ± 0,071
B1L	7,63 ± 0,084	5,78 ± 0,084	5,79 ± 0,087	5,80 ± 0,049
C1C	7,22 ± 0,125	5,54 ± 0,026	5,60 ± 0,054	5,56 ± 0,067
C1L	7,63 ± 0,084	5,77 ± 0,025	5,76 ± 0,077	5,73 ± 0,056
D1C	7,22 ± 0,125	5,50 ± 0,046	5,50 ± 0,045	5,57 ± 0,037
D1L	7,68 ± 0,084	5,68 ± 0,016	5,72 ± 0,016	5,76 ± 0,043

Οι απώλειες στην άλμη (Πίνακας 5.2.4) σε αυτή την περίπτωση ήταν πολύ υψηλότερες από αυτές των πρόβειων τυριών του Πίνακα 5.1.4 που ήταν 4,7-5,1%. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα χαρακτηριστικά του αίγειου γάλακτος, το οποίο έχει χαμηλότερη ρυθμιστική ικανότητα με αποτέλεσμα ταχύτερη οξίνιση και απώλεια υγρασία δηλαδή στράγγιση (Alchanidis et al. 2016). Η μείωση του pH της άλμης (Πίνακας 5.2.5) έγινε ουσιαστικά κατά την πρώτη ώρα του αλατίσματος, όπως και στην περίπτωση των πρόβειων τυριών του 1ου πειράματος. Ο μηχανισμός του φαινομένου αναπτύχθηκε στην Ενότητα για το 1^ο πείραμα.

5.2.4 1^η Φάση Ωρίμασης

Πίνακας 5.2.6 % απώλειες του βάρους τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30 μετά το αλάτισμα και μέχρι την συσκευασία (από την 3^η έως την 7^η ημέρα). **A1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: μίγμα γάλακτος θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, **C**) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, **L**). Τα % ποσοστά είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί / Άλμη	A1	B1	C1	D1
C	11,8 ± 0,55	12,4 ± 1,56	13,4 ± 0,97	13,7 ± 0,25
L	11,8 ± 1,87	12,5 ± 1,31	13,2 ± 0,41	14,2 ± 1,90

Τα τυριά από μίγμα αίγειου/αγελαδινού γάλακτος είχαν μεγαλύτερες απώλειες από τα αντίστοιχα τους πρόβεια του Πίνακα 5.1.6, ιδιαίτερα τα τυριά από γάλα με μειωμένο λίπος. Εξαιτίας της μικρότερης περιεκτικότητας του αίγειου και αγελαδινού γάλακτος σε πρωτεΐνη και λίπος (Πίνακας 5.2.1) και των ιδιαίτερων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του πρώτου, η απόδοση του μίγματός τους σε φρέσκο (Πίνακας 5.2.3) και σε αλατισμένο τυρί (Πίνακες 5.2.4 και 5.2.6) είναι περίπου 30% χαμηλότερη σε σχέση με αυτή του πρόβειου (Πίνακες 5.1.1, 5.1.3, 5.1.4 και 5.1.6).

5.2.5 Εξέλιξη της Σύστασης κατά τη Διάρκεια της Ωρίμασης

Στον Πίνακα 5.2.7 παρουσιάζεται η εξέλιξη της σύστασης των τυριών της 2^{ης} σειράς πειραμάτων σε τρία διαφορετικά σημεία της ωρίμασής τους, πριν από τη συσκευασία την 7^η ημέρα, μετά από 30 ημέρες και μετά από 60 ημέρες στους 10 °C.

Πίνακας 5.2.7 Μεταβολές της σύστασης κατά τη διάρκεια της ωρίμασης τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30. **A1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: μίγμα γάλακτος θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, **C**) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, **L**). Οι τιμές είναι μέσος όρος τριών πειραμάτων ± τυπική απόκλιση.

Τυρί/άλμη/ ηλικία		pH	αw	Λίπος %	Πρωτεΐνη %	Υγρασία %	Αλάτι %	TS ¹ %	S/M ² %	FDM ³ %	MNFS ⁴ %	Χλώριο P/F ⁵ %
7 ημέρες												
AC-7d	μ.ο.	4,77	0,97	26,46	20,51	47,34	1,98	52,66	4,02	50,25	64,37	0,78
	τ.α.	0,042	0,006	0,855	0,190	1,094	0,030	1,094	0,122	0,682	0,794	0,018
AL-7d	μ.ο.	4,79	0,97	26,52	20,70	47,35	1,83	52,65	3,72	50,35	64,44	0,78
	τ.α.	0,037	0,004	0,964	0,320	0,744	0,062	0,744	0,177	1,141	0,219	0,036
BC-7d	μ.ο.	4,78	0,98	15,65	25,72	51,66	2,04	48,34	3,80	32,37	61,25	1,64
	τ.α.	0,034	0,005	0,356	0,107	0,212	0,105	0,212	0,186	0,709	0,304	0,039
BL-7d	μ.ο.	4,82	0,98	15,97	25,82	50,86	2,12	49,14	4,00	32,49	60,52	1,62
	τ.α.	0,027	0,007	0,460	0,049	0,028	0,028	0,028	0,053	0,954	0,365	0,050
CC-7d	μ.ο.	4,78	0,98	15,68	25,65	51,47	2,20	48,53	4,10	32,32	61,04	1,64
	τ.α.	0,074	0,004	0,580	0,840	1,119	0,154	1,119	0,301	1,440	1,405	0,062
CL-7d	μ.ο.	4,79	0,98	15,38	25,09	51,97	2,23	48,03	4,11	22,29	58,54	9,55
	τ.α.	0,075	0,006	0,535	0,600	0,733	0,261	0,733	0,434	17,543	4,689	13,745
DC-7d	μ.ο.	4,73	0,98	15,09	24,28	52,64	2,12	47,36	3,87	31,84	61,99	1,61
	τ.α.	0,032	0,003	1,084	0,924	1,568	0,096	1,568	0,276	1,576	1,285	0,068
DL-7d	μ.ο.	4,79	0,97	15,47	24,89	51,84	2,13	48,16	3,95	32,11	61,33	1,61
	τ.α.	0,051	0,003	0,940	0,569	0,521	0,075	0,515	0,104	1,700	0,432	0,080

Τυρί/άλμη/ ηλικία		pH	αω	Λίπος %	Πρωτεΐνη %	Υγρασία %	Αλάτι %	TS ¹ %	S/M ² %	FDM ³ %	MNFS ⁴ %	P/F ⁵ %	Χλώριο %
30 ημέρες													
AC-30d	μ.ο.	4,79	0,97	27,60	21,40	45,89	1,79	54,11	3,76	51,01	63,39	0,78	
	τ.α.	0,049	0,003	0,590	0,355	0,446	0,083	0,446	0,147	0,691	0,166	0,027	
AL-30d	μ.ο.	4,78	0,97	27,20	20,80	46,30	1,78	53,70	3,70	50,64	63,59	0,77	
	τ.α.	0,054	0,003	0,940	0,552	1,315	0,070	1,315	0,110	0,614	1,027	0,014	
BC-30d	μ.ο.	4,81	0,97	16,15	26,19	50,80	2,06	49,20	3,89	32,81	60,58	1,62	
	τ.α.	0,050	0,002	0,448	0,487	0,588	0,012	0,588	0,034	0,703	0,531	0,059	
BL-30d	μ.ο.	4,87	0,97	16,38	26,29	50,02	2,08	49,98	4,00	32,78	59,82	1,60	
	τ.α.	0,033	0,002	0,161	0,248	0,427	0,081	0,427	0,181	0,372	0,496	0,030	
CC-30d	μ.ο.	4,84	0,96	16,01	25,93	50,26	2,30	49,74	4,37	32,20	59,85	1,62	
	τ.α.	0,064	0,001	0,379	0,791	1,104	0,046	1,104	0,110	1,345	1,506	0,078	
CL-30d	μ.ο.	4,83	0,97	16,06	25,76	50,74	2,19	49,26	4,14	32,59	60,45	1,61	
	τ.α.	0,068	0,002	0,951	0,595	1,361	0,026	1,361	0,151	1,420	1,206	0,097	
DC-30d	μ.ο.	4,71	0,97	16,02	25,16	51,30	2,20	48,70	4,11	32,88	61,08	1,57	
	τ.α.	0,013	0,004	1,117	0,695	1,466	0,176	1,466	0,373	1,633	1,196	0,098	
DL-30d	μ.ο.	4,75	0,97	16,21	24,95	50,65	2,34	49,35	4,42	32,85	60,45	1,54	
	τ.α.	0,013	0,002	0,917	0,561	0,994	0,128	0,994	0,235	1,603	0,989	0,100	
60 ημέρες													
AC-60d	μ.ο.	4,77	0,97	28,64	21,12	44,65	1,84	55,35	3,96	51,73	62,57	0,74	1,202
	τ.α.	0,021	0,003	0,960	0,135	0,754	0,125	0,754	0,314	1,043	0,233	0,021	0,0896
AL-60d	μ.ο.	4,78	0,97	28,72	21,05	44,25	1,67	55,75	3,63	51,51	62,07	0,73	1,212
	τ.α.	0,033	0,006	0,802	0,276	1,304	0,121	1,304	0,154	0,250	1,127	0,019	0,0186

Τυρί/άλμη/ ηλικία		pH	aw	Λίπος %	Πρωτεΐνη %	Υγρασία %	Αλάτι %	TS ¹ %	S/M ² %	FDM ³ %	MNFS ⁴ %	P/F ⁵	Χλώριο %
BC-60d	μ.ο.	4,88	0,97	16,72	26,88	48,10	1,89	52,31	3,79	31,40	57,77	1,61	1,281
	τ.α.	0,040	0,006	0,524	0,693	0,846	0,127	0,658	0,196	0,015	1,285	0,081	0,1195
BL-60d	μ.ο.	4,89	0,97	16,76	26,80	48,31	1,93	51,69	3,83	32,44	58,04	1,60	1,352
	τ.α.	0,048	0,004	0,274	0,632	0,728	0,084	0,728	0,109	0,793	0,948	0,058	0,0230
CC-60d	μ.ο.	4,85	0,96	16,42	26,13	48,74	2,10	51,26	4,13	32,02	58,31	1,59	1,461
	τ.α.	0,046	0,004	0,739	0,830	0,670	0,115	0,670	0,191	1,322	0,744	0,098	0,0531
CL-60d	μ.ο.	4,87	0,96	16,46	26,20	48,44	2,07	51,56	4,10	31,92	57,99	1,59	1,463
	τ.α.	0,066	0,005	0,722	0,480	0,517	0,070	0,517	0,102	1,266	0,569	0,094	0,0565
DC-60d	μ.ο.	4,80	0,97	16,64	25,76	48,93	2,03	51,07	3,99	32,57	58,70	1,55	1,414
	τ.α.	0,068	0,003	1,249	0,942	1,224	0,118	1,224	0,300	2,061	1,154	0,126	0,0427
DL-60d	μ.ο.	4,82	0,96	16,96	26,32	47,49	2,07	52,51	4,18	32,31	57,19	1,56	1,508
	τ.α.	0,027	0,003	1,135	0,346	0,909	0,131	0,909	0,331	2,344	1,480	0,120	0,1641

¹ total solids, ολικά στερεά ή ξηρή ουσία

² salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

³ fat on dry matter, λίπος επί ξηρού = λίπος×100/ξηρή ουσία

⁴ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

⁵ protein/fat, πρωτεΐνη/λίπος

Πίνακας 5.2.8 Ανάλυση παραλλακτικότητας για τις παραμέτρους σύστασης των τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30 με διαφορετικό λίπος που αλατίσθηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L) και ωρίμασαν για 60 ημέρες. Τιμές P του F-test <0,05 υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική επίδραση κάθε παράγοντα, n=72.

Παράμετρος	Τιμές P του F-test		
	Λίπος γάλακτος	Είδος άλμης	Ωρίμαση
aw	0,3768	0,4454	0,0000
Υγρασία %	0,0000	0,1929	0,0000
Αλάτι, %	0,0000	0,6915	0,0001
S/M ¹ %	0,0000	0,9307	0,2104
FDM ² %	0,0000	0,3408	0,2065
Πρωτεΐνη %	0,0000	0,9554	0,0000
MNFS ³ %	0,0000	0,0838	0,0000
P/F ⁴	0,0152	0,3132	0,3345
pH	0,0000	0,0500	0,0010

¹ salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

² fat on dry matter, λίπος επί ξηρού = λίπος×100/ξηρή ουσία

³ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

⁴ protein/fat, πρωτεΐνη/λίπος

Πίνακας 5.2.9 Στατιστικά σημαντικές διαφορές ορισμένων παραμέτρων της σύστασης των τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30. **A1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες μίγμα γάλακτος, **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) μίγμα γάλακτος με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: μίγμα γάλακτος θερμοασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίσθηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L).

Πλήθος τιμών (n)	Παράγοντες	Υγρασία, %	Αλάτι, %	S/M ¹ , %	MNFS ² , %	pH
72	Γενικός μέσος	49,18	2,04	3,98	60,64	4,80
	<i>Λίπος γάλακτος</i>					
18	A1	45,96 a	1,82 a	3,80 a	63,40 b	4,78 a
18	B1	49,99 b	2,02 b	3,88 a	59,66 a	4,84 b
18	C1	50,27 b	2,18 c	4,16 b	59,36 a	4,83 b
18	D1	50,47 b	2,15 c	4,09 b	60,12 a	4,76 a
	<i>Είδος άλμης</i>					
36	C	49,32	2,05	3,98	60,91	4,79
36	L	49,03	2,04	3,98	60,37	4,81
	<i>Ωρίμαση (ημέρες)</i>					
24	7	50,66 c	2,08 b	3,94	61,68 b	4,78 a
24	30	49,50 b	2,09 b	4,05	61,15 b	4,80 a
24	60	47,36 a	1,95a	3,95	59,08 a	4,83 b

a-c: διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων όρων κάθε παράγοντα του πειράματος (LSD, P<0,05)

¹ salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

² moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

Όλα τα τυριά της 2^{ης} σειράς πειραμάτων είχαν υψηλότερη υγρασία από τα αντίστοιχα τους πρόβεια. Επιπλέον, η μέση μείωση της υγρασίας τους κατά την ωρίμαση ήταν ≈3,3% (Πίνακας 5.2.9), υπερδιπλάσια αυτής που παρατηρήθηκε στα πρόβεια τυριά (Πίνακας 5.1.9).

Αυτό συνέβη επειδή κατά τη διάρκεια της ωρίμασης των αίγειων/αγελαδινών τυριών παρατηρήθηκε απώλεια ορού στη συσκευασία. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση το τυρί δεν είχε στεγνώσει επαρκώς πριν από τη συσκευασία. Εξαιτίας της μεγαλύτερης υγρασίας το μέσο pH των τυριών ήταν χαμηλότερο, pH 4,80 έναντι του pH 4,97 των πρόβειων τυριών. Και οι δύο αυτοί παράγοντες όπως συζητήθηκε στην προηγούμενη Ενότητα ενισχύουν την απορρόφηση αλατιού από την άλμη. Έτσι, κάτω από τις ίδιες συνθήκες παρασκευής τα αίγεια/αγελαδινά τυριά είχαν μέση τιμή % αλατιού 2,04%, ενώ η μέση τιμή των πρόβειων ήταν 1,41%. Στους Πίνακες 5.2.8 και 5.2.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των παραμέτρων της σύστασης των 72 τυριών της 2^{ης} σειράς πειραμάτων. Το αλάτι και το αλάτι στην υγρή φάση (S/M) επηρεάστηκαν στατιστικά σημαντικά ($P < 0,05$) από τη λιποπεριεκτικότητα του γάλακτος της τυροκόμησης (Πίνακας 5.2.9), αντίθετα με αυτά που παρατηρήθηκαν στα πρόβεια τυριά. Συγκεκριμένα, τα τυριά από πλήρες γάλα είχαν στατιστικά σημαντικά ($P < 0,05$) χαμηλότερο αλάτι εξαιτίας της χαμηλότερης υγρασίας τους. Το %αλάτι συσχετίστηκε στατιστικά σημαντικά ($P < 0,01$) αρνητικά με το λίπος επί ξηρού, FDM (-0,717). Η μέση τιμή της υγρασίας επί των μη λιπαρών συστατικών (MNFS) όλων των τυριών ήταν 60,64% ενώ των πρόβειων ήταν 57,74%. Η μεταβολή αυτής της παραμέτρου που προκάλεσε η μείωση του λίπους στα πρόβεια τυριά ήταν $\approx -2,1\%$ και στα αίγεια/αγελαδινά ήταν $\approx -3,7\%$.

Στους Πίνακες 5.2.10 και 5.2.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των παραμέτρων σύστασης των 54 τυριών με μειωμένο λίπος (B1, C1, D1). Και σε αυτή την περίπτωση, οι διαφορές στην λιποπεριεκτικότητα, αν και μικρές, επηρέασαν το % αλάτι των τυριών, το οποίο ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερο ($P < 0,05$) στα τυριά C1 και D1 που είχαν και υψηλότερη υγρασία. Το pH ήταν κρίσιμη παράμετρος για τη σύσταση των τυριών με μειωμένο λίπος. Συγκεκριμένα, το pH συσχετιζόταν στατιστικά σημαντικά ($P < 0,05$) και αρνητικά με την υγρασία, την aw και την MNFS με συντελεστές -0,542, -0,593 και -0,568 αντίστοιχα. Επίσης παρατηρήθηκε ισχυρή θετική συσχέτιση με την %πρωτεΐνη με συντελεστή 0,705. Το είδος της άλμης αλατίσματος ουσιαστικά δεν επηρέασε τη σύσταση των τυριών όπως συνέβη και στα αντίστοιχα πρόβεια. Τα D1 τυριά δεν διέφεραν στατιστικά σημαντικά ως προς την υγρασία από τα B1, στα οποία δεν έγινε καμία παρέμβαση στο γάλα της τυροκόμησης εκτός από τη μείωση του λίπους. Αντίθετα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η εντονότερη θερμική επεξεργασία του γάλακτος αύξησε την υγρασία των πρόβειων τυριών D εξαιτίας της μετουσίωσης των πρωτεϊνών του ορού. Όμως πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι ίδιες συνθήκες θερμικής επεξεργασίας προκάλεσαν πιο έντονη μετουσίωση στο πρόβειο γάλα σε σχέση με το μίγμα αίγειου/αγελαδινού (Πίνακες 5.1.2 και 5.2.2α).

Πίνακας 5.2.10 Ανάλυση παραλλακτικότητας για τις παραμέτρους σύστασης τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30 με χαμηλό λίπος που αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L) και ωρίμαση για 60 ημέρες. Τιμές P του F-test <0,05 υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική επίδραση του κάθε παράγοντα, n=54.

Παράμετρος	Τιμές P του F-test		
	Επέμβαση	Είδος άλμης	Ωρίμαση
aw	0,1981	0,2098	0,0000
Υγρασία %	0,2870	0,1334	0,0003
Αλάτι, %	0,0002	0,4666	0,0000
S/M ¹ %	0,0016	0,2686	0,0359
Λίπος, %	0,5223	0,4810	0,0001
FDM ² %	0,3529	0,3633	0,2935
Πρωτεΐνη %	0,0000	0,7959	0,0000
P DM ³ %	0,0000	0,1065	0,0011
MNFS ⁴ %	0,2819	0,0829	0,0000
P/F ⁵	0,3959	0,3087	0,3353
pH	0,0000	0,0360	0,0002

¹ salt-in-moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

² fat on dry matter, λίπος επί ξηρού = λίπος×100/ξηρή ουσία

³ protein on dry matter, πρωτεΐνη επί ξηρού = πρωτεΐνη×100/ξηρή ουσία

⁴ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

⁵ protein/fat, πρωτεΐνη/λίπος

Πίνακας 5.2.11 Στατιστικά σημαντικές διαφορές ορισμένων παραμέτρων της σύστασης των τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30 με χαμηλό λίπος. **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: γάλα θερμοασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίστηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, C) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, L).

Πλήθος τυριών (n)	Παράγοντες	Υγρασία %	Αλάτι %	S/M ¹ %	Πρωτεΐνη %	PDM ² %	MNFS ³ %	pH
54	Γενικός μέσος	50,24	2,11	4,04	25,77	51,81	59,71	4,81
	Λίπος γάλακτος							
18	B1	49,99	2,02 a	3,88 a	26,28 c	52,59 c	59,65	4,84b
18	C1	50,27	2,18 b	4,16 b	25,79 b	51,88 b	59,36	4,83b
18	D1	50,47	2,15 b	4,09 b	25,23 a	50,96 a	60,12	4,76a
	Είδος άλμης							
27	C	50,43	2,10	4,01	25,75	51,97	60,06	4,80a
27	L	50,05	2,13	4,08	25,79	51,65	59,36	4,82b
	Ωρίμαση (ημέρες)							
18	7	51,77 c	2,14 b	3,96 a	52,32 c	53,17 a	60,77 b	4,78a
18	30	50,63 b	2,19 b	4,15 b	52,08 b	55,25 b	60,37 b	4,80a
18	60	48,34 a	2,02 a	4,00 a,b	51,04 a	54,37 b	58,00 a	4,85a

a-c: διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων όρων κάθε παράγοντα του πειράματος (LSD, P<0,05)

¹ salt in moisture, αλάτι στην υγρή φάση του τυριού = αλάτι×100/(αλάτι+υγρασία)

² protein on dry matter, πρωτεΐνη επί ξηρού = πρωτεΐνη×100/ξηρή ουσία

³ moisture on non fat substances, υγρασία επί των εκτός λίπους συστατικών = υγρασία×100/(100-λίπος)

Η πρόσληψη αλατιού από τα τυριά ελέγχθηκε και με την περιεκτικότητα σε χλώριο, όπως έγινε και για την 1^η σειρά πειραμάτων (Πίνακας 5.2.12). Και σε αυτή την περίπτωση μόνο ο παράγοντας «λίπος γάλακτος» επηρέασε την περιεκτικότητα σε χλώριο και όχι το είδος της

άλμης. η ανάλυση έδειξε ότι οι τιμές % χλωρίου που υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο αναφοράς συσχετίζονταν στατιστικά σημαντικά ($P < 0,01$) με τις τιμές % αλάτι με συντελεστή 0,769.

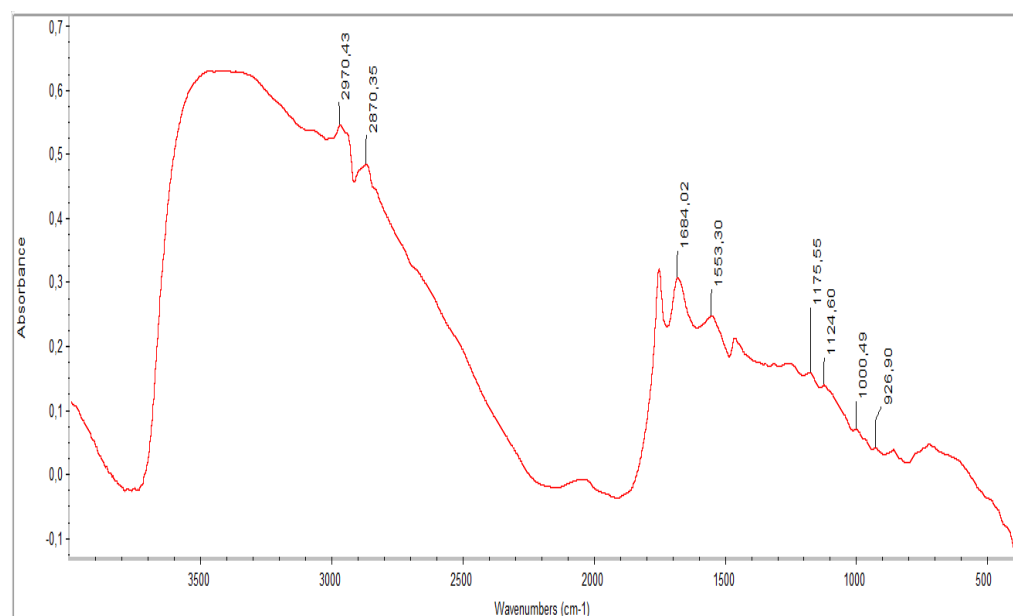
Πίνακας 5.2.12 Στατιστικά σημαντικές διαφορές του % χλωρίου των τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος 70:30. **A1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πλήρες πρόβειο γάλα, **B1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40%, **C1**: παστεριωμένο (68 °C/10 min) πρόβειο γάλα με μειωμένο λίπος κατά >40% με προσθήκη MWP¹ (0,5%, w/w), **D1**: πρόβειο γάλα θερμασμένο στους 72 °C για 10 min με μειωμένο λίπος κατά >40%. Τα τυριά αλατίσθηκαν σε άλμη με 20% NaCl, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (classic, **C**) ή με 20% μίγμα NaCl/KCl 1:1, 0,3 % CaCl₂ θ/θ (NaCl/KCl, **L**).

Πλήθος τιμών (n)	Παράγοντες	Χλώριο %	Πλήθος τιμών (n)	Παράγοντες	Χλώριο %
24	Γενικός μέσος <i>Λίπος γάλακτος</i>	1,36	18	Γενικός μέσος <i>Λίπος γάλακτος</i>	1,41
6	A	1,21 a	6	B	1,32 a
6	B	1,32 b	6	C	1,46 b
6	C	1,46 c	6	D	1,46 b
6	D	1,46 c	6	<i>Είδος άλμης</i>	
12	<i>Είδος άλμης</i> C	1,34	9	C	1,39
12	L	1,38	9	L	1,44

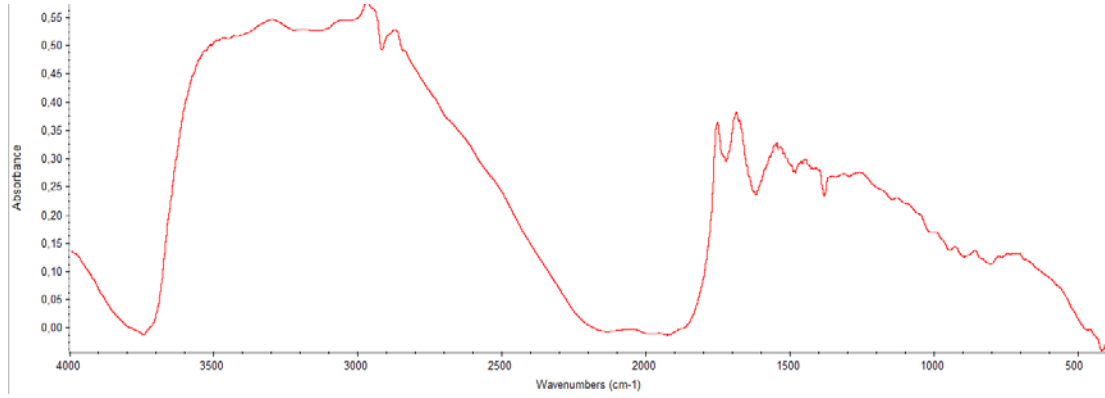
5.3 Φάσματα FT-IR

Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκαν οι περιοχές $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, $1700-1450\text{ cm}^{-1}$ και $1200-850\text{ cm}^{-1}$. Η πρώτη περιοχή αφορά τα λιπαρά οξέα και συγκεκριμένα στην τάση της ακυλοαλυσίδας των λιπαρών οξέων δηλαδή του $-C-H$. Στη δεύτερη φασματική περιοχή παρουσιάζονται δύο έντονες απορροφήσεις από τις οποίες η μια οφείλεται στην τάση της καρβονυλικής ομάδας των οξέων και εστέρων και η άλλη στον πεπτιδικό δεσμό (αμίδιο I & αμίδιο II των πρωτεϊνών). Δηλαδή, η δεύτερη απορρόφηση οφείλεται στην κάμψη N-H με τη συμβολή από την έκταση του C-N. Επιπλέον, στην ίδια φασματική περιοχή απορροφά ο φαινυλικός δακτύλιος (C=C). Τέλος, μελετάται και η περιοχή των $1200-850\text{ cm}^{-1}$ στην οποία φαίνονται κορυφές που οφείλονται στις απορροφήσεις του O-P-O (ασύμμετρη δόνηση τάσης) και στην δόνηση τάσης του C-O. Μάλιστα, παρατηρείται ζώνη με την παραμόρφωση του $-NH_2$ ενώ στο τέλος αυτής της φασματικής περιοχής εμφανίζονται ζώνες που αφορούν την κάμψη του COH, και την τάση του C-C με συμβολή της κάμψης του OH.

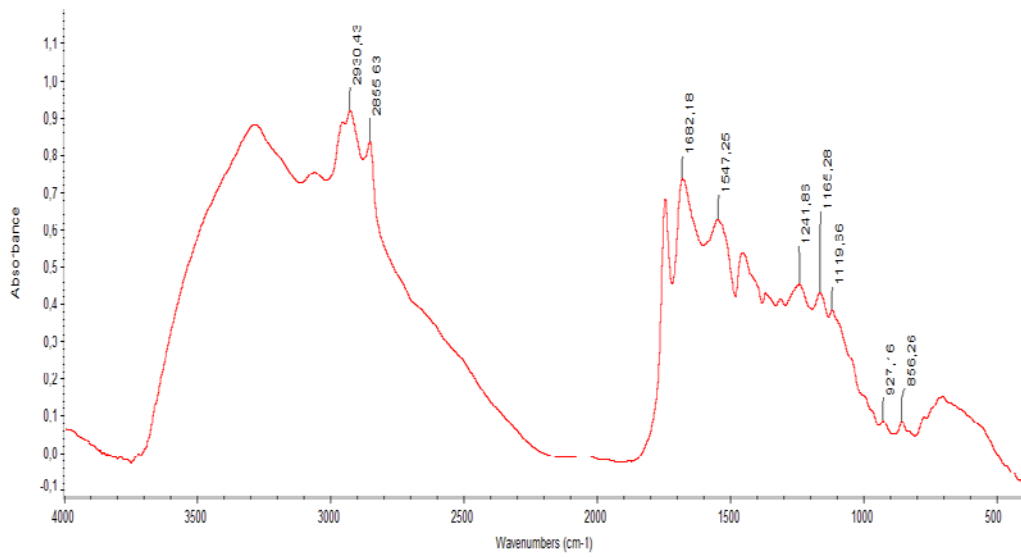
Τα φάσματα FT-IR που λήφθηκαν με τον τρόπο που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.3.5. ήταν 432 (με τις επαναλήψεις) δηλαδή 144 φάσματα FT-IR (μέσοι όροι των τριών φασμάτων FT-IR τους). Δηλαδή 72 φάσματα FT-IR αφορούν το πρόβειο γάλα και 72 το μίγμα. Η ονομασία κάθε δείγματος περιγράφει κατά σειρά την τυροκόμηση ($2^{\eta}, 3^{\eta}, 4^{\eta}, 5^{\eta}, 6^{\eta}, 7^{\eta}$), το είδος γάλακτος (P για πρόβειο, M για μίγμα), το τυρί (A, B, C, D), το αλάτισμα (C για κλασικό αλάτισμα, L για NaCl/KCl αλάτισμα) και την ηλικία του (7, 30, 60 ημερών). Στη συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα φασματοσκοπικών δεδομένων (Εικόνες 5.3.1 - 5.3.4).



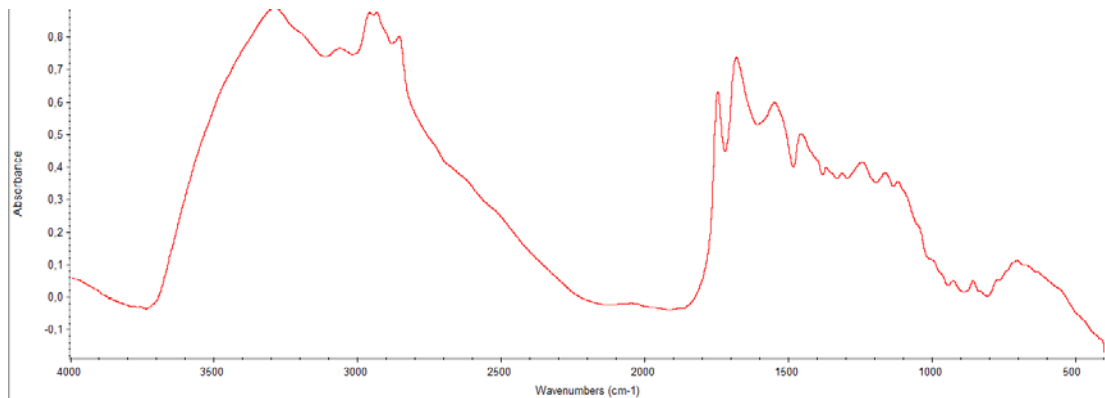
Εικόνα 5.3.1 Φάσμα FT-IR 2^{η} τυροκόμησης, πρόβειο τυρί AC με κλασικό αλάτισμα, 7 ημερών (2PAC7)



Εικόνα 5.3.2 Φάσμα FT-IR 4^{ης} τυροκόμησης, πρόβειο τυρί CL με NaCl/KCl αλάτισμα, 30 ημερών (4PCC30)



Εικόνα 5.3.3 Φάσμα FT-IR 5^{ης} τυροκόμησης, αίγιο/αγελαδινό τυρί DC με κλασικό αλάτισμα, 60 ημερών (5MDC60)



Εικόνα 5.3.4 Φάσμα FT-IR 7^{ης} τυροκόμησης, αίγιο/αγελαδινό τυρί BL με NaCl/KCl αλάτισμα, 30 ημερών (7MBL30)

5.4 Μοντέλα TQ Analyst Διαχωριστικής Ανάλυσης

Αναπτύχθηκαν 10 μοντέλα TQ Analyst με την μέθοδο της διαχωριστικής ανάλυσης (Discriminant analyst) που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.1. Τα 5 αφορούσαν στις περιοχές 1750-1450 cm^{-1} και 3000-2800 cm^{-1} . Τα υπόλοιπα αφορούσαν στην φασματική περιοχή 1250-850 cm^{-1} .

Πίνακας 5.4.1. Μοντέλα που αναπτύχθηκαν με βάση τα FTIR φάσματα των τυριών.

Μοντέλο	Περιοχές (cm^{-1})	Ερώτημα	Πλήθος τυριών	Κλάσεις	Πλήθος τυριών / κλάση
1A	1750-1450 ¹ 3000-2800 ²	Είδος του γάλακτος της τυροκόμησης	144	-Πρόβειο (P) -Μίγμα αίγιου / αγελαδινού (M)	72
1B	1250-850 ³				
2A	1750-1450 ¹ 3000-2800 ²	Ηλικία (στάδιο ωρίμασης) των πρόβειων τυριών	72	-7 ημέρες -30 ημέρες -60 ημέρες	24
2B	1250-850 ³				
3A	1750-1450 ¹ 3000-2800 ²	Ηλικία (στάδιο ωρίμασης) των αίγιων/αγελαδινών τυριών	72	-7 ημέρες -30 ημέρες -60 ημέρες	24
3B	1250-850 ³				
4A	1750-1450 ¹ 3000-2800 ²	Λίπος των πρόβειων τυριών	72	A: πλήρες λίπος E: μειωμένο λίπος	A: 18 ⁴ E: 54 ⁵
4B	1250-850 ³				
5A	1750-1450 ¹ 3000-2800 ²	Λίπος των αίγιων/αγελαδινών τυριών	72	A: πλήρες λίπος E: μειωμένο λίπος	A: 18 ⁴ E: 54 ⁵
5B	1250-850 ³				

¹ πρωτεΐνες, ² λιπαρά οξέα, ³ φώσφορος

⁴ αφορά μόνο στα τυριά A (2 τρόποι αλατίσματος × 3 ηλικίες × 3 επαναλήψεις)

⁵ αφορά στα τυριά B, C, D (3 επεμβάσεις × 2 τρόποι αλατίσματος × 3 ηλικίες × 3 επαναλήψεις)

⁶ αφορά σε όλα τα τυριά με αλάτισμα C μόνο με NaCl (2 είδη γάλακτος × 4 επεμβάσεις [A, B, C, D] × 3 ηλικίες × 3 επαναλήψεις)

⁷ αφορά σε όλα τα τυριά με αλάτισμα L μόνο με NaCl/KCl (2 είδη γάλακτος × 4 επεμβάσεις [A, B, C, D] × 3 ηλικίες × 3 επαναλήψεις)

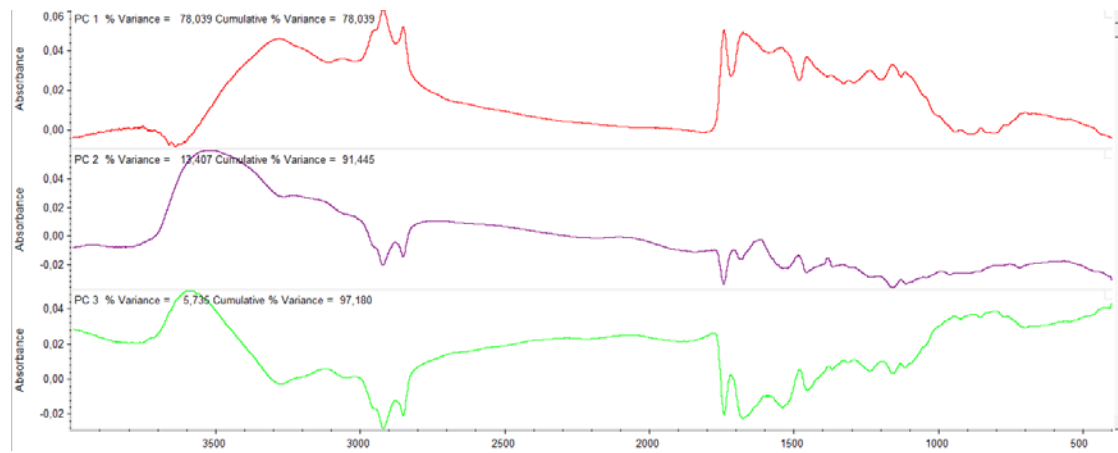
5.4.1 Είδος του Γάλακτος της Τυροκόμησης

Μοντέλο 1Α. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορές μεταξύ των ειδών γάλακτος, μελετήθηκαν ταυτόχρονα **οι περιοχές των 1750-1450 cm⁻¹ και των 3000-1280 cm⁻¹** που αφορούν στις πρωτεΐνες και στα λιπαρά οξέα, αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε ο Πίνακας 5.4.1 για την κατάταξη των κλάσεων. Ως πρότυπα (πρότυπα (standards)) θεωρούνται όλα τα φάσματα FT-IR τυριού από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος και από πρόβειο γάλα και θεωρήθηκε πιο ικανοποιητική η μέθοδος με την τρέχουσα φασματική περιοχή. Στον Πίνακα 5.4.2 παρουσιάζονται οι κύριες συνιστώσες που αναπτύχθηκαν. Στην στήλη Full Spectrum Contribution φαίνεται η συμβολή του φάσματος FT-IR των κύριων συνιστωσών στη μέθοδο, δηλαδή το ποσοστό του συνόλου της φασματικής μεταβολής που περιγράφουν, ενώ στην στήλη Analysis Region Contribution φαίνεται το ποσοστό της φασματικής μεταβολής που περιγράφει μόνο τις περιοχές που επιλέχθηκαν. Οι περισσότερες κύριες συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής τόσο στο σύνολο του φάσματος FT-IR του δείγματος όσο και στις περιοχές 1750-1450 cm⁻¹ και 3000-1280 cm⁻¹ που ήταν οι περιοχές που επιλέχθηκαν.

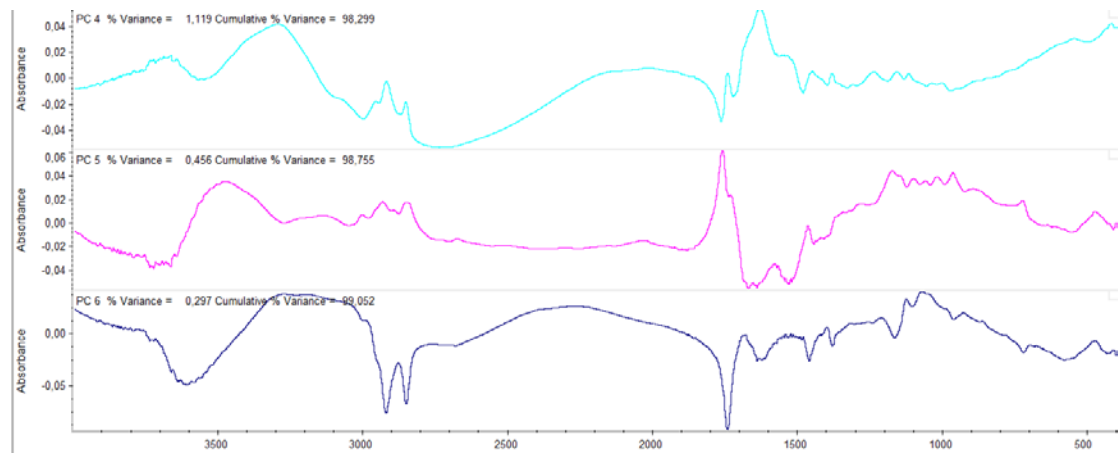
Πίνακας 5.4.2 Κύριες Συνιστώσες μοντέλου 1Α.

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	78,0389	97,8311
2	91,4454	98,8904
3	97,1801	99,4619
4	98,2987	99,7443
5	98,7547	99,8384
6	99,0519	99,9315
7	99,2983	99,9557
8	99,5292	99,9735
9	99,6534	99,9880

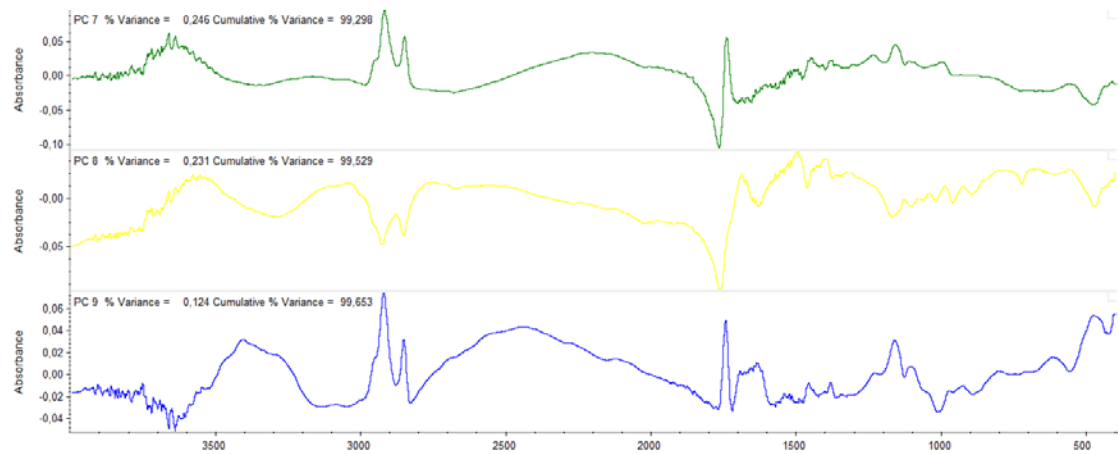
Από τα φάσματα FT-IR των κύριων συνιστωσών (Εικόνες 5.4.1 – 5.4.4) προκύπτει πως η περιοχή του φάσματος που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σημαντικές φασματικές πληροφορίες. Επομένως, οι κύριες συνιστώσες είναι ικανές να περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής.



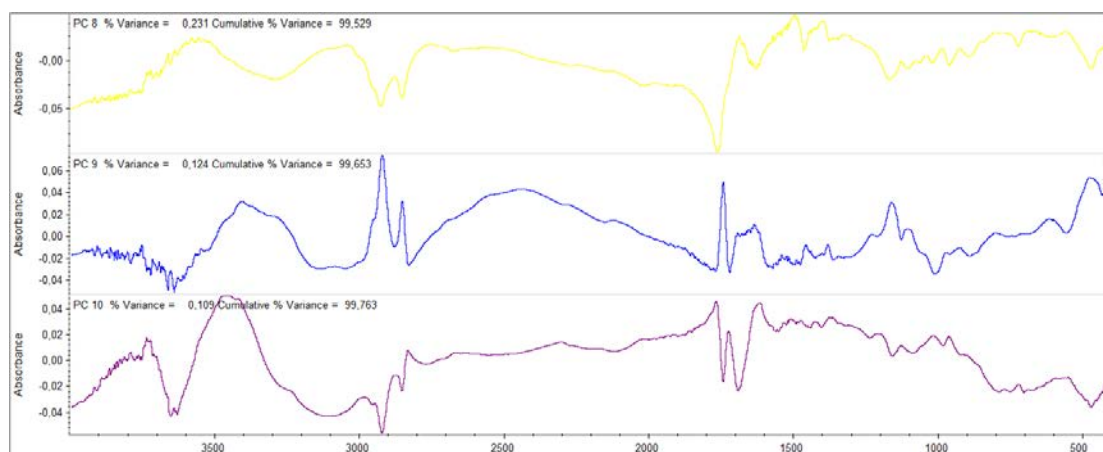
Εικόνα 5.4.1 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 1,2,3 του Πίνακα 5.4.2.



Εικόνα 5.4.2 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 4,5,6 του Πίνακα 5.4.2.



Εικόνα 5.4.3 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 7,8,9 του Πίνακα 5.4.2.



Εικόνα 5.4.4 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 8,9,10 του Πίνακα 5.4.2.

Οι παραπάνω εικόνες δείχνουν έντονα τις διαφορές που παρουσιάζουν τα φάσματα των κύριων συνιστωσών στις περιοχές κυρίως των 1700 και 2900 cm^{-1} . Η πρώτη περιοχή οφείλεται κυρίως στην ομάδα $\text{C}=\text{O}$ των πρωτεϊνών ενώ η δεύτερη περιοχή αντιστοιχεί στην περιοχή των $\text{C}-\text{H}$ των λιπαρών οξέων. Συνεπώς, οι κύριες συνιστώσες αποδίδουν την φασματική πληροφορία που έχουν λάβει από τα φάσματα FT-IR των πρότυπων δειγμάτων που αφορά κυρίως σε πρωτεΐνες και λιπαρά οξέα.

Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε είχαν ποσοστό επιτυχίας 100% με κανένα λανθασμένο δείγμα (Πίνακας 5.4.3).

Πίνακας 5.4.3 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 1A.

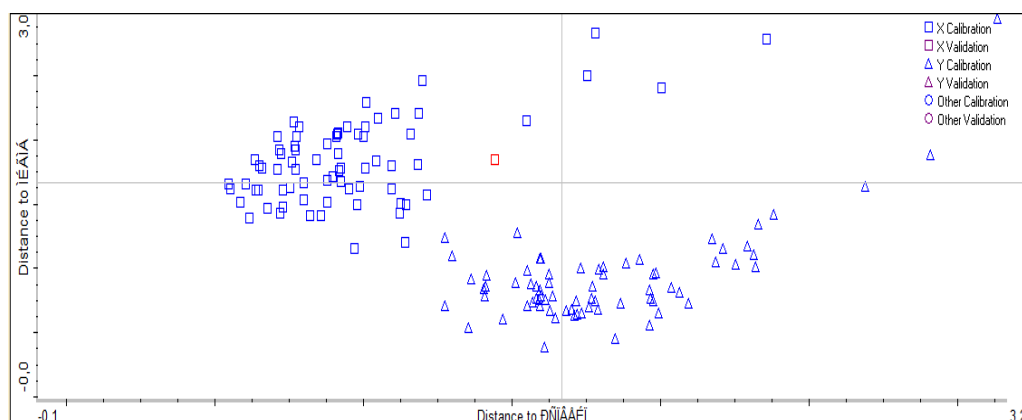
Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	2PAC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4417	ΜΙΓΜΑ	1,8472
2	2PAC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9519	ΜΙΓΜΑ	1,6195
3	2PAC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2152	ΜΙΓΜΑ	1,5689
4	2PAL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1843	ΜΙΓΜΑ	1,8072
5	2PAL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1444	ΜΙΓΜΑ	1,4914
6	2PAL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7526	ΜΙΓΜΑ	1,6268
7	2PBC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9784	ΜΙΓΜΑ	1,4966
8	2PBC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8782	ΜΙΓΜΑ	1,6883
9	2PBC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1237	ΜΙΓΜΑ	1,4272
10	2PBL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3565	ΜΙΓΜΑ	2,7878
11	2PBL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9231	ΜΙΓΜΑ	1,7764
12	2PBL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0426	ΜΙΓΜΑ	1,8372
13	2PCC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0009	ΜΙΓΜΑ	2,0288
14	2PCC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9147	ΜΙΓΜΑ	2,0594
15	2PCC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9873	ΜΙΓΜΑ	1,64
16	2PCL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1602	ΜΙΓΜΑ	2,0452
17	2PCL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1875	ΜΙΓΜΑ	2,2101

18	2PCL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0035	ΜΙΓΜΑ	2,4083
19	2PDC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6385	ΜΙΓΜΑ	1,6085
20	2PDC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0067	ΜΙΓΜΑ	1,7765
21	2PDC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0953	ΜΙΓΜΑ	1,7946
22	2PDL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7742	ΜΙΓΜΑ	2,0268
23	2PDL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9077	ΜΙΓΜΑ	2,0279
24	2PDL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,141	ΜΙΓΜΑ	1,2002
25	3PAC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8211	ΜΙΓΜΑ	1,4066
26	3PAC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7791	ΜΙΓΜΑ	2,829
27	3PAC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8974	ΜΙΓΜΑ	1,7155
28	3PAL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9229	ΜΙΓΜΑ	1,68
29	3PAL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9123	ΜΙΓΜΑ	2,0413
30	3PAL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7707	ΜΙΓΜΑ	1,7724
31	3PBC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9195	ΜΙΓΜΑ	1,7622
32	3PBC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7303	ΜΙΓΜΑ	1,4779
33	3PBC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7982	ΜΙΓΜΑ	1,5334
34	3PBL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7718	ΜΙΓΜΑ	1,9189
35	3PBL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0086	ΜΙΓΜΑ	2,2874
36	3PBL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9688	ΜΙΓΜΑ	1,1535
37	3PCC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6508	ΜΙΓΜΑ	1,7961
38	3PCC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1078	ΜΙΓΜΑ	2,2065
39	3PCC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7987	ΜΙΓΜΑ	1,6689
40	3PCL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,724	ΜΙΓΜΑ	1,8923
41	3PCL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2001	ΜΙΓΜΑ	2,464
42	3PCL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6787	ΜΙΓΜΑ	1,4642
43	3PDC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6039	ΜΙΓΜΑ	1,6572
44	3PDC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0495	ΜΙΓΜΑ	2,1672
45	3PDC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8799	ΜΙΓΜΑ	1,5123
46	3PDL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7844	ΜΙΓΜΑ	2,1061
47	3PDL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8433	ΜΙΓΜΑ	1,8445
48	3PDL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0957	ΜΙΓΜΑ	1,6176
49	4PAC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,753	ΜΙΓΜΑ	2,5037
50	4PAC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6606	ΜΙΓΜΑ	1,7799
51	4PAC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9819	ΜΙΓΜΑ	2,0453
52	4PAL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5485	ΜΙΓΜΑ	2,147
53	4PAL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7195	ΜΙΓΜΑ	1,4323
54	4PAL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8789	ΜΙΓΜΑ	1,9675
55	4PBC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9464	ΜΙΓΜΑ	2,1066
56	4PBC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7175	ΜΙΓΜΑ	1,9254
57	4PBC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,125	ΜΙΓΜΑ	1,5098
58	4PBL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6485	ΜΙΓΜΑ	1,6118
59	4PBL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6343	ΜΙΓΜΑ	1,8501
60	4PBL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8573	ΜΙΓΜΑ	1,4065
61	4PCC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7118	ΜΙΓΜΑ	1,7686

62	4PCC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,587	ΜΙΓΜΑ	1,5129
63	4PCC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6167	ΜΙΓΜΑ	1,3899
64	4PCL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7693	ΜΙΓΜΑ	1,9474
65	4PCL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5478	ΜΙΓΜΑ	1,6592
66	4PCL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5512	ΜΙΓΜΑ	1,6213
67	4PDC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7122	ΜΙΓΜΑ	2,0294
68	4PDC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9147	ΜΙΓΜΑ	1,8964
69	4PDC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7589	ΜΙΓΜΑ	1,8304
70	4PDL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0061	ΜΙΓΜΑ	2,1034
71	4PDL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7659	ΜΙΓΜΑ	2,1425
72	4PDL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7307	ΜΙΓΜΑ	1,6107
73	5MAC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7824	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6378
74	5MAC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,2772	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5195
75	5MAC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0817	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5931
76	5MAL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8587	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4116
77	5MAL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,095	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2989
78	5MAL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1584	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,2115
79	5MBC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8363	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5944
80	5MBC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,5366	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3543
81	5MBC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1774	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,2927
82	5MBL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8391	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,405
83	5MBL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6702	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6271
84	5MBL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7456	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9767
85	5MCC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7347	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5688
86	5MCC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7033	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7589
87	5MCC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8292	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9632
88	5MCL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7554	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6133
89	5MCL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6549	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7357
90	5MCL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6845	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7903
91	5MDC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7083	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5515
92	5MDC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6134	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6474
93	5MDC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8117	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0637
94	5MDL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,746	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7168
95	5MDL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,5566	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9632
96	5MDL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0142	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3189
97	6MAC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9209	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3624
98	6MAC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0156	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,807
99	6MAC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0764	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5982
100	6MAL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,2362	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2745
101	6MAL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9905	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7913
102	6MAL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8899	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6258
103	6MBC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8564	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,583
104	6MBC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8587	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7706
105	6MBC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6063	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4693

106	6MBL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6854	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7023
107	6MBL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7311	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0934
108	6MBL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6435	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7192
109	6MCC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,952	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,624
110	6MCC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,4547	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8468
111	6MCC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	2,9443	ΠΡΟΒΕΙΟ	3,1344
112	6MCL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6679	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6837
113	6MCL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6496	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9946
114	6MCL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7485	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7813
115	6MDC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7691	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5818
116	6MDC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7866	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,597
117	6MDC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9533	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9764
118	6MDL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9561	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8088
119	6MDL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,3915	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6091
120	6MDL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6302	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7104
121	7MAC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9822	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5512
122	7MAC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,8868	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,909
123	7MAC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,3414	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3286
124	7MAL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,003	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7332
125	7MAL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,642	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,6877
126	7MAL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0423	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8828
127	7MBC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0678	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9285
128	7MBC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0543	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,1855
129	7MBC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8798	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5639
130	7MBL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7836	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4084
131	7MBL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7264	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8662
132	7MBL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7586	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5915
133	7MCC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9499	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4134
134	7MCC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9683	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9846
135	7MCC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7629	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9649
136	7MCL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7136	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2735
137	7MCL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1079	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3138
138	7MCL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,2344	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,1726
139	7MDC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8937	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5128
140	7MDC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,4212	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3809
141	7MDC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7638	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7673
142	7MDL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7049	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5944
143	7MDL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8489	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0363
144	7MDL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0278	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,2515

Στην *Εικόνα 5.4.5* φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση.



Εικόνα 5.4.5 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 1Α.

Μοντέλο 1B. Στο μοντέλο αυτό μελετάται η περιοχή του φωσφόρου $1200-850\text{ cm}^{-1}$. Οι κλάσεις γίνονται σύμφωνα με το είδος γάλακτος (*Πίνακας 5.4.1*). Σε αυτό το μοντέλο τοποθετούνται στα πρότυπα (standards) όλα τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων όλων των ηλικιών. Οι κορυφές που εμφανίζονται οφείλονται κυρίως στην απορρόφηση του O-P-O (ασύμμετρη δόνηση τάσης) και στην ομάδα -C-O. Στον *Πίνακα 5.4.4* φαίνονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης και ακολουθεί η αντίστοιχη *Εικόνα 5.4.6*. Το ποσοστό επιτυχούς διαχωρισμού ήταν 97,9 % και χαρακτηρίζεται ως πάρα πολύ ικανοποιητικό.

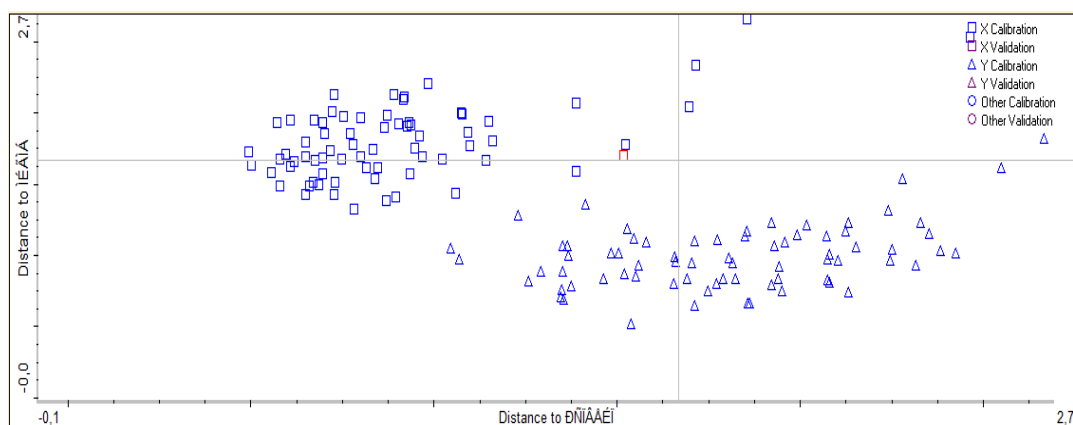
Πίνακας 5.4.4 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 1B για την περιοχή $1200-850\text{ cm}^{-1}$

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	2PAC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5171	ΜΙΓΜΑ	1,6998
2	2PAC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5228	ΜΙΓΜΑ	1,7815
3	2PAC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8333	ΜΙΓΜΑ	1,7431
4	2PAL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0968	ΜΙΓΜΑ	1,7717
5	2PAL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1482	ΜΙΓΜΑ	1,9377
6	2PAL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9342	ΜΙΓΜΑ	1,5722
7	2PBC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3883	ΜΙΓΜΑ	1,5897
8	2PBC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8906	ΜΙΓΜΑ	2,1322
9	2PBC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0767	ΜΙΓΜΑ	1,9962
10	2PBL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,4646	ΜΙΓΜΑ	2,5334
11	2PBL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7986	ΜΙΓΜΑ	1,9667
12	2PBL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6948	ΜΙΓΜΑ	1,6813
13	2PCC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0586	ΜΙΓΜΑ	1,436
14	2PCC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6724	ΜΙΓΜΑ	1,9452
15	2PCC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1407	ΜΙΓΜΑ	1,6653
16	2PCL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8955	ΜΙΓΜΑ	1,412
17	2PCL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7266	ΜΙΓΜΑ	2,1332

18	2PCL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6974	ΜΙΓΜΑ	2,0467
19	2PDC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7266	ΜΙΓΜΑ	1,4283
20	2PDC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7222	ΜΙΓΜΑ	2,0128
21	2PDC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9684	ΜΙΓΜΑ	1,6947
22	2PDL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7809	ΜΙΓΜΑ	1,3287
23	2PDL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,873	ΜΙΓΜΑ	1,9828
24	2PDL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8138	ΜΙΓΜΑ	1,6194
25	3PAC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6692	ΜΙΓΜΑ	1,5101
26	3PAC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8548	ΜΙΓΜΑ	2,6585
27	3PAC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8003	ΜΙΓΜΑ	1,6938
28	3PAL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8703	ΜΙΓΜΑ	1,381
29	3PAL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9038	ΜΙΓΜΑ	1,9231
30	3PAL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,771	ΜΙΓΜΑ	1,8551
31	3PBC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9479	ΜΙΓΜΑ	1,7563
32	3PBC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6967	ΜΙΓΜΑ	1,5709
33	3PBC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9305	ΜΙΓΜΑ	1,9346
34	3PBL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7792	ΜΙΓΜΑ	1,777
35	3PBL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9158	ΜΙΓΜΑ	2,0966
36	3PBL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8387	ΜΙΓΜΑ	1,5427
37	3PCC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5795	ΜΙΓΜΑ	1,486
38	3PCC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8644	ΜΙΓΜΑ	1,8977
39	3PCC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9277	ΜΙΓΜΑ	1,91
40	3PCL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6583	ΜΙΓΜΑ	1,4843
41	3PCL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7535	ΜΙΓΜΑ	1,9709
42	3PCL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0223	ΜΙΓΜΑ	1,6715
43	3PDC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5023	ΜΙΓΜΑ	1,6346
44	3PDC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,697	ΜΙΓΜΑ	1,9336
45	3PDC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0921	ΜΙΓΜΑ	1,8601
46	3PDL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6753	ΜΙΓΜΑ	1,6707
47	3PDL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5946	ΜΙΓΜΑ	1,707
48	3PDL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0754	ΜΙΓΜΑ	1,9974
49	4PAC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7139	ΜΙΓΜΑ	2,338
50	4PAC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7468	ΜΙΓΜΑ	1,6788
51	4PAC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9606	ΜΙΓΜΑ	1,84
52	4PAL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,389	ΜΙΓΜΑ	2,0668
53	4PAL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6497	ΜΙΓΜΑ	1,7978
54	4PAL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,8473	ΜΙΓΜΑ	1,6164
55	4PBC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9376	ΜΙΓΜΑ	1,911
56	4PBC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6497	ΜΙΓΜΑ	1,6896
57	4PBC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,1597	ΜΙΓΜΑ	1,8069
58	4PBL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7307	ΜΙΓΜΑ	1,5152
59	4PBL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,4938	ΜΙΓΜΑ	1,731
60	4PBL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,7001	ΜΙΓΜΑ	1,855
61	4PCC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5551	ΜΙΓΜΑ	1,5774

62	4PCC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6845	ΜΙΓΜΑ	1,4949
63	4PCC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6074	ΜΙΓΜΑ	1,6211
64	4PCL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6177	ΜΙΓΜΑ	1,658
65	4PCL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6761	ΜΙΓΜΑ	1,6671
66	4PCL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6484	ΜΙΓΜΑ	1,4312
67	4PDC7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5784	ΜΙΓΜΑ	1,6741
68	4PDC30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,716	ΜΙΓΜΑ	1,739
69	4PDC60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,5719	ΜΙΓΜΑ	1,9306
70	4PDL7	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9832	ΜΙΓΜΑ	2,2103
71	4PDL30	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,9199	ΜΙΓΜΑ	2,1145
72	4PDL60	ΠΡΟΒΕΙΟ	ΠΡΟΒΕΙΟ	0,6078	ΜΙΓΜΑ	1,9482
73	5MAC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0203	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5048
74	5MAC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0983	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7116
75	5MAC60	ΜΙΓΜΑ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2295	ΜΙΓΜΑ	1,2818
76	5MAL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8222	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2578
77	5MAL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1216	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5468
78	5MAL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0706	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3644
79	5MBC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9706	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0701
80	5MBC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7098	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3471
81	5MBC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,355	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4135
82	5MBL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0672	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3528
83	5MBL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,934	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5589
84	5MBL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,174	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8553
85	5MCC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8545	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5506
86	5MCC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6535	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7124
87	5MCC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9236	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9424
88	5MCL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8056	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,771
89	5MCL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6677	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8565
90	5MCL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8398	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7899
91	5MDC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7867	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3761
92	5MDC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,5176	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5383
93	5MDC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8002	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6555
94	5MDL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6954	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3545
95	5MDL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8278	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0757
96	5MDL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8147	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0805
97	6MAC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8871	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,352
98	6MAC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9788	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8041
99	6MAC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8695	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5197
100	6MAL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9973	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3675
101	6MAL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1358	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0731
102	6MAL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8354	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6905
103	6MBC7	ΜΙΓΜΑ	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,0447	ΜΙΓΜΑ	1,0519
104	6MBC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,2313	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9224
105	6MBC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8908	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,2917

106	6MBL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7631	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,3478
107	6MBL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7551	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7472
108	6MBL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8404	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,824
109	6MCC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1416	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9906
110	6MCC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7417	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,1314
111	6MCC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,8201	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,667
112	6MCL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9503	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8152
113	6MCL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0367	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3825
114	6MCL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1748	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,1242
115	6MDC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1386	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8489
116	6MDC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8403	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9404
117	6MDC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,7933	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9226
118	6MDL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,8372	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4625
119	6MDL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,6641	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,8625
120	6MDL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,75	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9505
121	7MAC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9526	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,704
122	7MAC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,5378	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,2803
123	7MAC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1885	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,527
124	7MAL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0654	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9285
125	7MAL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,2343	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,1312
126	7MAL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9925	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6569
127	7MBC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0943	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,9591
128	7MBC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,2179	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0181
129	7MBC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9563	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,6604
130	7MBL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1098	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,7742
131	7MBL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0925	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,5797
132	7MBL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0155	ΠΡΟΒΕΙΟ	1,4851
133	7MCC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9644	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,1022
134	7MCC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0412	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,2523
135	7MCC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9675	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,2466
136	7MCL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9785	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0745
137	7MCL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	0,9347	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3162
138	7MCL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,6153	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,5488
139	7MDC7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,2268	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3289
140	7MDC30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,1577	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,3512
141	7MDC60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0092	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,0813
142	7MDL7	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,0612	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,1533
143	7MDL30	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,021	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,4257
144	7MDL60	ΜΙΓΜΑ	ΜΙΓΜΑ	1,3155	ΠΡΟΒΕΙΟ	2,2409



Εικόνα 5.4.6 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 1B για την περιοχή 1200-850cm⁻¹

5.4.2 Ηλικία (στάδιο ωρίμασης) των Πρόβειων Τυριών

Μοντέλο 2A. Μελετήθηκαν ταυτόχρονα οι περιοχές 1750-1450 cm⁻¹ και 3000-1280 cm⁻¹ λαμβάνοντας υπόψη ότι κατά τη διάρκεια της ωρίμασης των τυριών συμβαίνουν μεταβολές των πρωτεϊνών και λιπαρών οξέων, αντίστοιχα, Χρησιμοποιήθηκε ο Πίνακας 5.4.1 για την κατάταξη των κλάσεων και τοποθετήθηκαν στα πρότυπα (standards) όλα τα φάσματα FT-IR πρόβειου γάλακτος όλων των ηλικιών. Θεωρήθηκε πιο ικανοποιητική η μέθοδος με την τρέχουσα φασματική περιοχή. Οι διαφορές που παρουσιάζουν τα φάσματα FT-IR των κύριων συνιστωσών κατά την διάρκεια της ωρίμανσης βρίσκονται στις περιοχές κυρίως των 1700 και 2900 cm⁻¹. Η πρώτη περιοχή οφείλεται κυρίως στην ομάδα -C=O των πρωτεϊνών ενώ η δεύτερη περιοχή αντιστοιχεί στην περιοχή των -C-H των λιπαρών οξέων. Συνεπώς οι κύριες συνιστώσες αποδίδουν την φασματική πληροφορία που έχουν λάβει από τα φάσματα FT-IR των πρότυπων δειγμάτων και αφορούν κυρίως σε πρωτεΐνες και λιπαρά οξέα. Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε είχαν ποσοστό επιτυχίας 91,7 % και χαρακτηρίζεται ως πολύ ικανοποιητικό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.5.

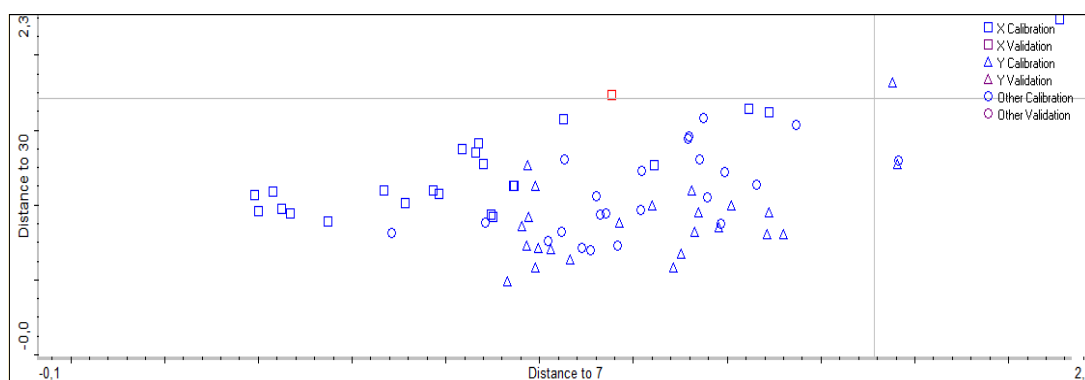
Πίνακας 5.4.5 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 2A.

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	2PAC7	7	7	1,1534	60	1,5282
2	2PAC30	30	30	0,9514	60	1,0769
3	2PAC60	60	60	0,92	30	1,3086
4	2PAL7	7	7	1,0515	30	1,5696
5	2PAL30	30	30	1,2725	60	1,3928
6	2PAL60	60	60	0,6781	7	0,8833
7	2PBC7	7	7	0,8344	60	1,2446
8	2PBC30	30	7	0,991	30	1,1246
9	2PBC60	60	60	0,9051	7	1,3154

10	2PBL7	7	7	2,1098	30	2,2413
11	2PBL30	30	60	0,8219	30	0,9957
12	2PBL60	60	60	1,0697	7	1,3193
13	2PCC7	7	7	0,8635	60	1,3164
14	2PCC30	30	30	0,7124	7	0,9973
15	2PCC60	60	60	0,8673	7	1,0531
16	2PCL7	7	7	0,8688	60	1,4104
17	2PCL30	30	30	0,8542	60	1,2764
18	2PCL60	60	60	2,4301	7	2,5728
19	2PDC7	7	7	0,431	30	1,0895
20	2PDC30	30	30	0,9518	60	1,2391
21	2PDC60	60	60	1,0447	7	1,2185
22	2PDL7	7	7	0,879	30	1,2748
23	2PDL30	30	30	0,6789	60	1,0587
24	2PDL60	60	60	1,2688	7	1,3485
25	3PAC7	7	60	0,7349	7	0,8959
26	3PAC30	30	7	1,7523	30	1,8172
27	3PAC60	60	30	0,9409	60	0,9413
28	3PAL7	7	7	0,9009	30	0,9195
29	3PAL30	30	30	0,9179	7	0,9772
30	3PAL60	60	30	0,7316	60	0,8878
31	3PBC7	7	60	0,8755	7	0,9442
32	3PBC30	30	60	0,6857	30	1,1007
33	3PBC60	60	60	0,6218	30	0,9702
34	3PBL7	7	7	0,5481	30	0,8942
35	3PBL30	30	30	0,8863	7	1,1706
36	3PBL60	60	60	0,8537	30	1,2225
37	3PCC7	7	7	0,4687	30	0,9442
38	3PCC30	30	30	0,8183	60	1,1946
39	3PCC60	60	60	0,7484	30	0,8784
40	3PCL7	7	7	0,4502	30	0,9718
41	3PCL30	30	30	0,9989	7	1,4085
42	3PCL60	60	60	0,6824	30	0,7022
43	3PDC7	7	7	0,4011	60	0,9171
44	3PDC30	30	30	0,8077	60	1,1435
45	3PDC60	60	60	0,7515	30	1,1357
46	3PDL7	7	7	0,7855	30	1,0782
47	3PDL30	30	30	0,5798	60	0,944
48	3PDL60	60	60	1,0675	30	1,2996
49	4PAC7	7	7	1,4465	60	1,5518
50	4PAC30	30	30	0,8602	7	0,9616
51	4PAC60	60	60	1,0266	30	1,0504
52	4PAL7	7	7	1,4888	60	1,5763
53	4PAL30	30	7	0,9743	30	1,268
54	4PAL60	60	30	0,761	60	0,9056
55	4PBC7	7	7	0,7726	30	1,0939
56	4PBC30	30	30	0,7292	60	0,8484
57	4PBC60	60	60	1,343	30	1,5387
58	4PBL7	7	7	0,3922	60	1,0372
59	4PBL30	30	30	0,4914	60	0,8209
60	4PBL60	60	60	1,0488	30	1,0628
61	4PCC7	7	7	0,713	60	0,9453

62	4PCC30	30	60	0,6482	30	0,7098
63	4PCC60	60	60	0,671	7	0,685
64	4PCL7	7	7	0,9449	60	1,0789
65	4PCL30	30	30	0,6337	60	0,7178
66	4PCL60	60	60	0,6704	30	0,8233
67	4PDC7	7	7	0,6687	30	1,0955
68	4PDC30	30	30	0,8045	60	1,0765
69	4PDC60	60	30	0,7121	60	0,7887
70	4PDL7	7	7	1,2439	30	1,2673
71	4PDL30	30	30	0,5867	7	0,9913
72	4PDL60	60	60	0,9212	30	0,9337

Στην *Εικόνα 5.4.7* παρουσιάζονται οι αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση.



Εικόνα 5.4.7 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 2A.

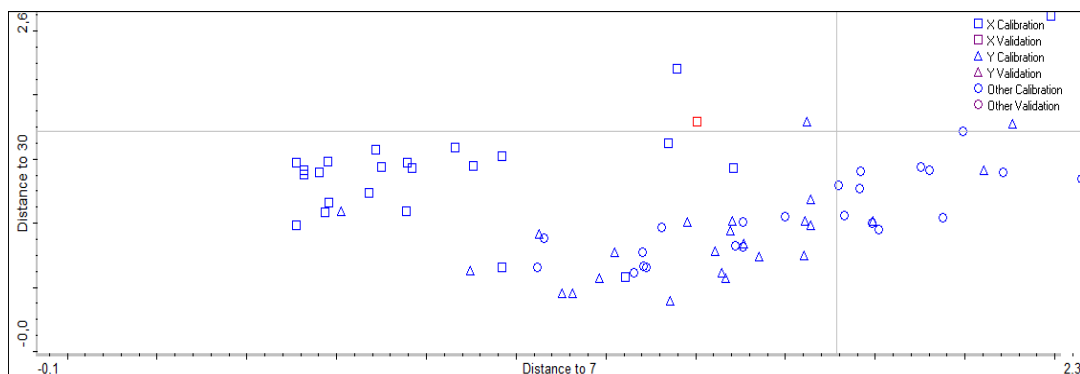
Μοντέλο 2B. Στο μοντέλο αυτό μελετάται μόνο η περιοχή του φωσφόρου $1200-850\text{ cm}^{-1}$. Οι κλάσεις έγιναν σύμφωνα με την ηλικία των τυριών (*Πίνακας 5.4.1*). Σε αυτό το μοντέλο τοποθετούνται στα πρότυπα (standards) όλα τα φάσματα FT-IR που προέρχονται από πρόβειο γάλα. Στον *Πίνακα 5.4.6* φαίνονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης και ακολουθεί η αντίστοιχη *Εικόνα 5.4.8*. Το ποσοστό επιτυχούς διαχωρισμού ήταν 75 % και κρίνεται ως ικανοποιητικό.

Πίνακας 5.4.6 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 2B για την περιοχή $1200-850\text{ cm}^{-1}$

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	2PAC7	7	7	1,4025	30	1,795
2	2PAC30	30	30	1,7764	60	1,9143
3	2PAC60	60	30	0,8851	60	0,8924
4	2PAL7	7	7	0,9045	30	1,4433
5	2PAL30	30	30	1,4143	60	1,8076
6	2PAL60	60	30	0,7721	60	0,8048
7	2PBC7	7	7	1,358	30	2,2041
8	2PBC30	30	60	1,0013	30	1,0182
9	2PBC60	60	60	1,3883	30	1,7169
10	2PBL7	7	7	2,1922	30	2,6171

11	2PBL30	30	7	0,6113	30	1,0907
12	2PBL60	60	60	0,6178	30	1,0056
13	2PCC7	7	7	0,9692	30	1,5209
14	2PCC30	30	30	0,4564	60	0,9467
15	2PCC60	60	60	0,9337	30	1,2949
16	2PCL7	7	7	0,7683	30	1,4298
17	2PCL30	30	30	0,6288	60	0,7266
18	2PCL60	60	60	1,71	30	1,9149
19	2PDC7	7	7	0,5606	30	1,3948
20	2PDC30	30	30	0,5701	60	0,8473
21	2PDC60	60	60	1,0901	30	1,2704
22	2PDL7	7	7	0,8629	30	1,5917
23	2PDL30	30	30	1,0133	60	1,269
24	2PDL60	60	60	1,1561	30	1,4139
25	3PAC7	7	30	0,6544	60	0,8277
26	3PAC30	30	7	1,648	30	1,7944
27	3PAC60	60	60	1,0576	30	1,0615
28	3PAL7	7	30	0,5785	60	0,8603
29	3PAL30	30	30	0,7728	60	1,1556
30	3PAL60	60	30	0,6577	60	0,8884
31	3PBC7	7	7	0,6994	30	1,4424
32	3PBC30	30	60	0,8477	30	1,1829
33	3PBC60	60	60	0,7304	30	1,0489
34	3PBL7	7	7	0,5273	30	1,4099
35	3PBL30	30	30	0,7502	60	1,1178
36	3PBL60	60	60	1,0753	30	1,4005
37	3PCC7	7	7	0,5738	30	1,0886
38	3PCC30	30	30	1,0212	60	1,1519
39	3PCC60	60	60	0,7791	30	0,9545
40	3PCL7	7	7	0,7561	30	1,0978
41	3PCL30	30	30	0,3924	60	0,78
42	3PCL60	60	30	1,04	60	1,0654
43	3PDC7	7	7	0,5106	30	0,9862
44	3PDC30	30	30	0,5683	60	0,6614
45	3PDC60	60	60	1,0439	30	1,4384
46	3PDL7	7	7	0,5821	30	1,1635
47	3PDL30	30	60	0,4678	30	0,6107
48	3PDL60	60	60	1,0294	30	1,3434
49	4PAC7	7	7	1,3383	30	1,6267
50	4PAC30	30	30	0,9813	60	1,2946
51	4PAC60	60	30	0,8188	60	0,9245
52	4PAL7	7	60	1,3789	30	1,4308
53	4PAL30	30	30	1,0175	60	1,3489
54	4PAL60	60	30	0,6657	60	0,9217
55	4PBC7	7	7	0,6725	30	1,237
56	4PBC30	30	60	0,8185	30	0,8394
57	4PBC60	60	60	1,1187	30	1,4018
58	4PBL7	7	7	0,5105	30	1,469
59	4PBL30	30	30	0,4534	60	0,5631
60	4PBL60	60	60	0,7786	30	1,0014
61	4PCC7	7	7	0,5801	30	1,4798
62	4PCC30	30	30	0,7799	60	0,8375

63	4PCC60	60	60	0,6454	30	0,8209
64	4PCL7	7	7	0,6865	30	1,5758
65	4PCL30	30	60	0,8519	30	0,943
66	4PCL60	60	60	0,7211	30	0,9651
67	4PDC7	7	7	0,5263	30	1,3797
68	4PDC30	30	30	0,7374	60	0,7527
69	4PDC60	60	30	0,6519	60	0,7151
70	4PDL7	7	7	0,7576	30	1,4767
71	4PDL30	30	30	0,9173	7	1,0513
72	4PDL60	60	30	0,6171	60	0,6971



Εικόνα 5.4.8 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 2B.

5.4.3 Ηλικία (στάδιο ωρίμασης) των Αίγειων/Αγελαδινών Τυριών

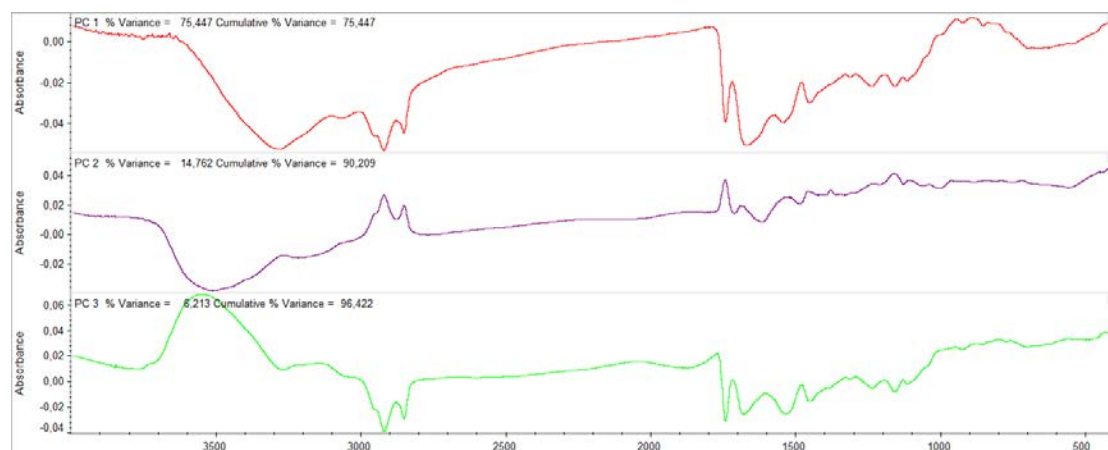
Μοντέλο 3Α. Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε όπως το αντίστοιχο της προηγούμενης Ενότητας (5.4.2) με βάση τις περιοχές των $1750\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ και των $3000\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ και στον Πίνακα 5.4.7 παρουσιάζονται οι κύριες συνιστώσες που αναπτύχθηκαν.

Πίνακας 5.4.7 Κύριες Συνιστώσες μοντέλου 3Α.

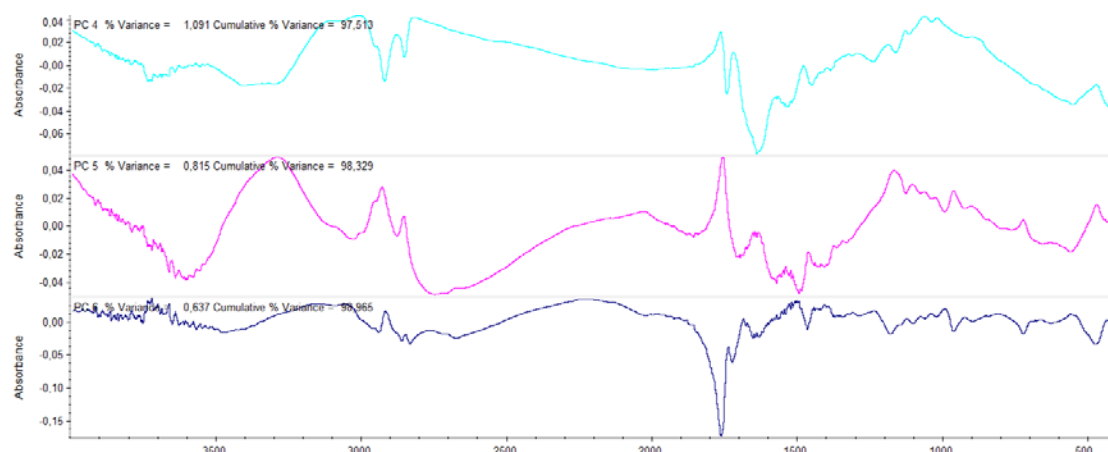
Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	75,4472	91,9861
2	90,2093	95,9858
3	96,4224	98,5240
4	97,5133	99,0433
5	98,3286	99,5036
6	98,9655	99,7304
7	99,2662	99,8222
8	99,5157	99,8698
9	99,7008	99,9006

Παρατηρούμε ότι οι περισσότερες κύριες συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής τόσο στο σύνολο του φάσματος FT-IR του δείγματος όσο και στις περιοχές των $1750\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ και των $3000\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ που ήταν οι

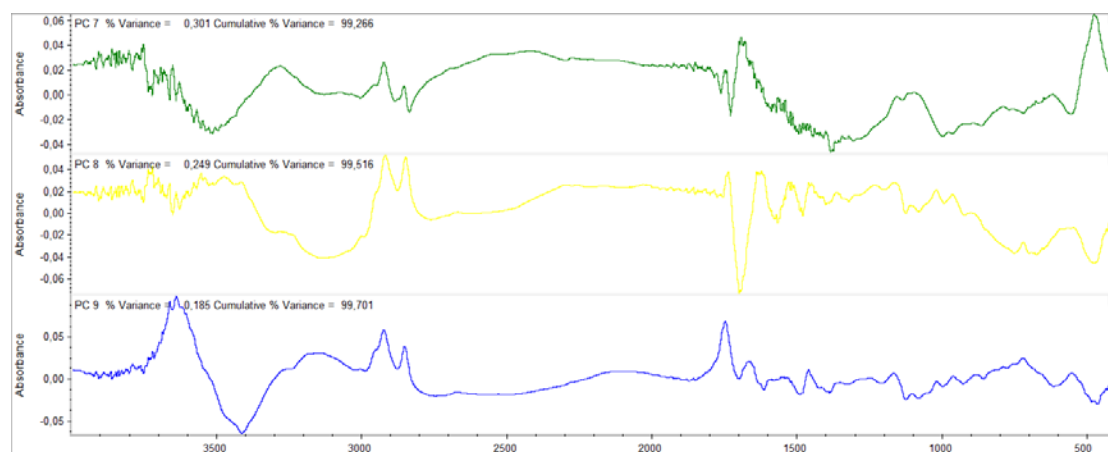
περιοχές που επιλέχθηκαν. Στη συνέχεια, παραθέτονται τα φάσματα FT-IR των κύριων συνιστωσών ώστε να διαπιστωθεί πως η περιοχή του φάσματος που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σημαντικές φασματικές πληροφορίες και για αυτό το λόγο οι κύριες συνιστώσες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής (Εικόνες 5.4.9-5.4.12).



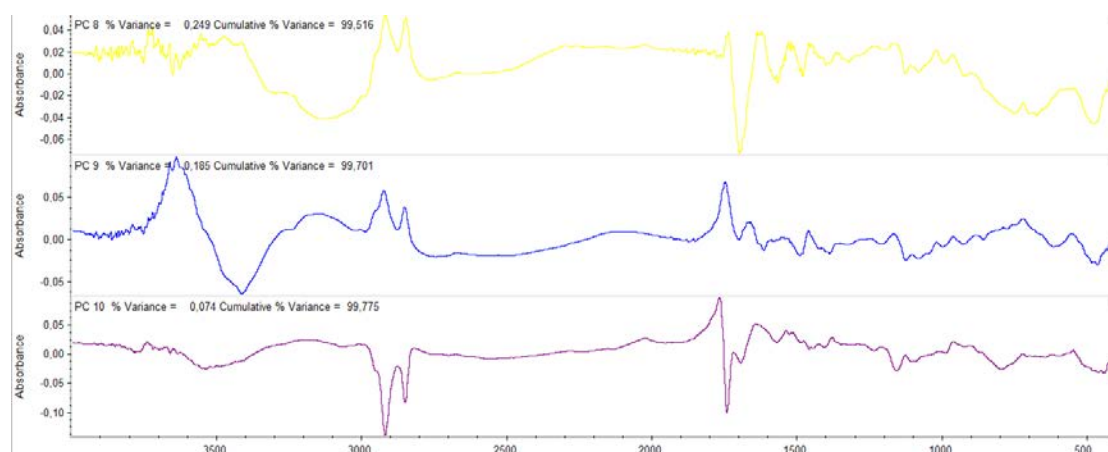
Εικόνα 5.4.9 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 1,2,3 του Πίνακα 5.4.7.



Εικόνα 5.4.10 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 4,5,6 του Πίνακα 5.4.7.



Εικόνα 5.4.11 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 7,8,9 του Πίνακα 5.4.7.



Εικόνα 5.4.12 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 8,9,10 του Πίνακα 5.4.7.

Οι παραπάνω εικόνες δείχνουν έντονα τις διαφορές που παρουσιάζουν τα φάσματα FT-IR των κύριων συνιστωσών στις περιοχές κυρίως των 1700 και 2900 cm^{-1} κατά την διάρκεια της ωρίμασης. Η πρώτη περιοχή οφείλεται κυρίως στην ομάδα -C=O των πρωτεϊνών ενώ η δεύτερη περιοχή αντιστοιχεί στην περιοχή των -C-H των λιπαρών οξέων. Συνεπώς οι κύριες συνιστώσες αποδίδουν την φασματική πληροφορία που έχουν λάβει από τα φάσματα FT-IR των πρότυπων δειγμάτων και αφορά κυρίως σε πρωτεΐνες και λιπαρά οξέα.

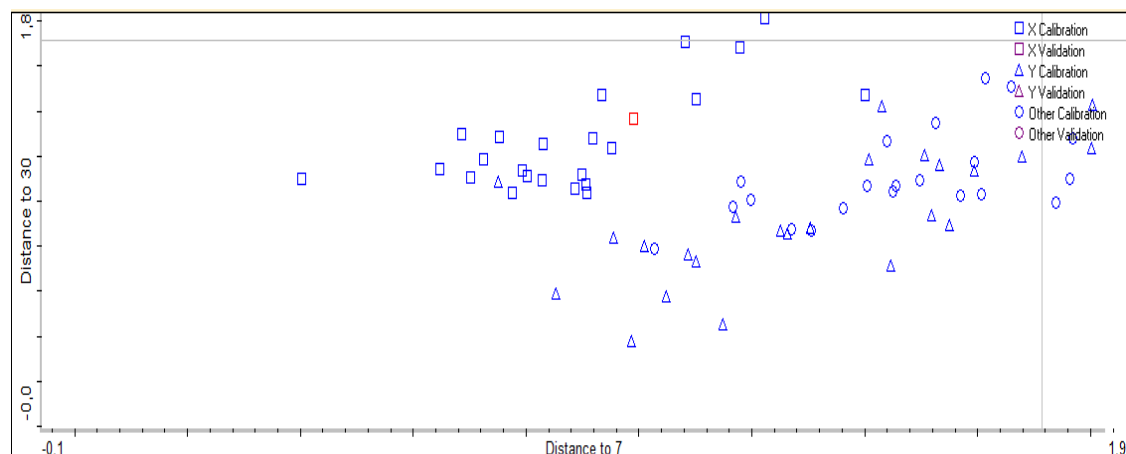
Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε είχαν ποσοστό επιτυχίας 84,7 % με έντεκα λανθασμένα δείγματα τα οποία φαίνονται με κίτρινο γέμισμα σε όλη τη σειρά τους στον Πίνακα 5.4.8 όπου και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης. Το αποτέλεσμα κρίνεται ικανοποιητικό.

Πίνακας 5.4.8 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 3A.

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	5MAC7	7	7	0,9903	30	1,3656
2	5MAC30	30	60	1,1158	30	1,2029
3	5MAC60	60	60	1,1334	30	1,5109
4	5MAL7	7	7	0,7024	30	1,1047
5	5MAL30	30	30	1,1885	60	1,2344
6	5MAL60	60	60	1,2677	30	1,5492
7	5MBC7	7	7	0,8293	30	1,2538
8	5MBC30	30	7	0,7514	30	1,0896
9	5MBC60	60	60	1,1893	30	1,3461
10	5MBL7	7	7	0,7253	30	1,1841
11	5MBL30	30	30	0,8025	60	0,9467
12	5MBL60	60	30	0,7880	60	0,7947
13	5MCC7	7	7	0,4016	30	1,0992
14	5MCC30	30	30	0,7352	60	0,9336
15	5MCC60	60	60	0,8250	30	1,0439
16	5MCL7	7	7	0,7754	30	1,0352
17	5MCL30	30	30	0,8388	7	0,9548
18	5MCL60	60	60	0,7850	30	1,0068
19	5MDC7	7	7	0,6464	30	1,1416

20	5MDC30	30	30	0,7642	60	0,8585
21	5MDC60	60	60	0,8973	30	1,0701
22	5MDL7	7	60	0,8733	7	0,9062
23	5MDL30	30	30	0,4524	60	0,5634
24	5MDL60	60	60	0,8501	30	0,9682
25	6MAC7	7	7	0,9082	60	0,9562
26	6MAC30	30	30	1,1343	60	1,2104
27	6MAC60	60	60	0,8646	30	1,1745
28	6MAL7	7	7	1,1796	30	1,6856
29	6MAL30	30	30	1,4233	7	1,4308
30	6MAL60	60	30	0,8692	60	0,8872
31	6MBC7	7	7	0,9333	30	1,4734
32	6MBC30	30	30	0,8802	60	1,0319
33	6MBC60	60	30	0,9744	60	1,0894
34	6MBL7	7	7	0,7532	30	1,2885
35	6MBL30	30	30	0,8711	60	1,1708
36	6MBL60	60	60	0,8829	30	1,0654
37	6MCC7	7	7	1,0815	30	1,7110
38	6MCC30	30	30	0,3800	60	0,6410
39	6MCC60	60	60	1,9936	30	2,0012
40	6MCL7	7	7	1,2228	30	1,8138
41	6MCL30	30	30	0,5932	7	0,8524
42	6MCL60	60	60	0,8321	30	1,0886
43	6MDC7	7	7	0,6865	30	1,2996
44	6MDC30	30	60	0,7185	30	0,8923
45	6MDC60	60	60	0,9386	30	1,2814
46	6MDL7	7	7	0,9187	30	1,2813
47	6MDL30	30	30	0,5748	60	0,7235
48	6MDL60	60	60	0,6985	30	1,0927
49	7MAC7	7	7	0,8024	30	1,1149
50	7MAC30	30	30	1,4294	60	1,5870
51	7MAC60	60	30	1,2671	60	1,3560
52	7MAL7	7	7	1,1019	30	1,4506
53	7MAL30	30	30	1,2007	60	1,4855
54	7MAL60	60	30	1,0229	60	1,0468
55	7MBC7	7	7	1,4006	30	1,4730
56	7MBC30	30	30	0,9341	7	1,1720
57	7MBC60	60	60	0,8585	30	1,0306
58	7MBL7	7	7	0,8284	30	1,0924
59	7MBL30	30	30	1,1601	60	1,3405
60	7MBL60	60	30	0,8754	60	0,9612
61	7MCC7	7	7	0,8996	30	1,1166
62	7MCC30	30	30	0,8566	60	0,9478
63	7MCC60	60	60	0,8433	30	0,9944
64	7MCL7	7	7	0,7933	30	1,1394
65	7MCL30	30	30	0,9366	60	0,9838
66	7MCL60	60	60	1,0886	30	1,0999
67	7MDC7	7	7	0,8861	30	1,0548
68	7MDC30	30	30	1,2351	60	1,2436
69	7MDC60	60	60	1,0973	30	1,3075
70	7MDL7	7	7	0,9511	30	1,2361
71	7MDL30	30	60	0,7050	30	0,7113
72	7MDL60	60	60	1,2282	30	1,2986

Στην *Εικόνα 5.4.13* φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ μερικών δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση:



Εικόνα 5.4.13 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου A3.

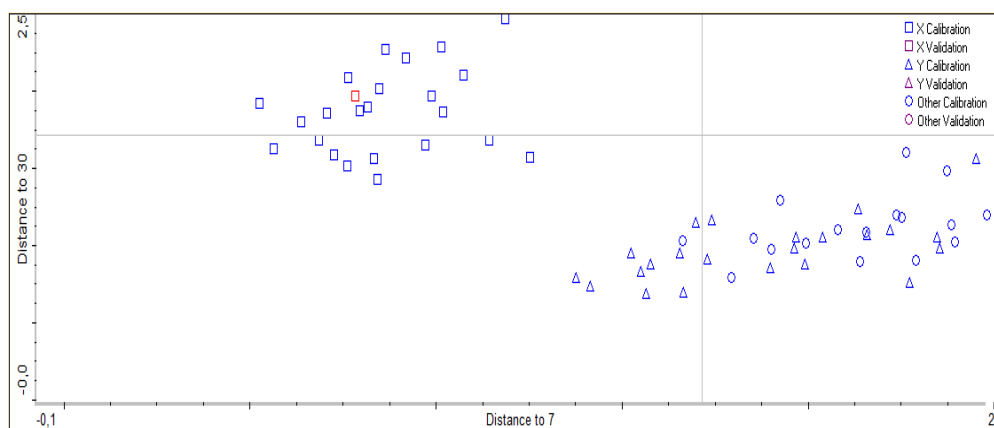
Μοντέλο 3B. Το μοντέλο αναπτύχθηκε όπως το αντίστοιχο της προηγούμενης Ενότητας (5.4.2) και μελετήθηκε μόνο η περιοχή του φωσφόρου $1200-850 \text{ cm}^{-1}$. Σε αυτό το μοντέλο τοποθετήθηκαν στα πρότυπα (standards) όλα τα φάσματα FT-IR που προέρχονται από μίγμα αίγιου και αγελαδινού γάλακτος. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης (*Πίνακας 5.4.9*) και ακολουθεί η αντίστοιχη *Εικόνα 5.4.14*. Το ποσοστό επιτυχούς διαχωρισμού ήταν 90,3 % και χαρακτηρίζεται ως πάρα πολύ ικανοποιητικό.

Πίνακας 5.4.9 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 3B για την περιοχή $1200-850 \text{ cm}^{-1}$

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	5MAC7	7	7	0,7826	30	1,9685
2	5MAC30	30	30	1,1669	60	1,2217
3	5MAC60	60	60	1,1687	30	1,6016
4	5MAL7	7	7	0,762	30	1,5192
5	5MAL30	30	30	1,1489	60	1,3296
6	5MAL60	60	60	1,0339	30	1,4836
7	5MBC7	7	7	0,7264	30	1,5873
8	5MBC30	30	30	0,7364	60	1,2374
9	5MBC60	60	60	0,9932	30	1,5142
10	5MBL7	7	7	0,9702	30	1,6555
11	5MBL30	30	30	0,9515	60	1,3439
12	5MBL60	60	60	1,033	30	1,1833
13	5MCC7	7	7	0,8417	30	1,4307
14	5MCC30	30	30	0,836	60	1,0711
15	5MCC60	60	60	0,7307	30	1,1066
16	5MCL7	7	7	0,6363	30	1,803
17	5MCL30	30	30	0,6973	60	0,9421

18	5MCL60	60	60	0,8434	30	1,0322
19	5MDC7	7	7	0,8467	30	2,0207
20	5MDC30	30	30	0,7961	60	1,1368
21	5MDC60	60	60	0,7526	30	1,0844
22	5MDL7	7	7	0,8336	30	1,568
23	5MDL30	30	30	0,9528	60	1,2765
24	5MDL60	60	60	1,057	30	1,1967
25	6MAC7	7	7	1,2528	30	1,57
26	6MAC30	30	60	1,0516	30	1,0587
27	6MAC60	60	60	0,8283	30	1,0464
28	6MAL7	7	7	1,0188	30	1,8677
29	6MAL30	30	30	1,0595	60	1,3871
30	6MAL60	60	30	0,7966	60	0,8257
31	6MBC7	7	7	0,7058	30	1,8582
32	6MBC30	30	30	1,1012	60	1,4853
33	6MBC60	60	30	1,0193	60	1,1899
34	6MBL7	7	7	0,5256	30	1,9248
35	6MBL30	30	30	0,7657	60	0,9564
36	6MBL60	60	60	0,786	30	0,8939
37	6MCC7	7	7	0,8156	30	1,8965
38	6MCC30	30	30	0,8811	60	1,1246
39	6MCC60	60	60	1,6802	30	1,898
40	6MCL7	7	7	0,763	30	2,092
41	6MCL30	30	30	0,9106	60	1,2934
42	6MCL60	60	60	1,0123	30	1,2909
43	6MDC7	7	7	0,9873	30	1,9655
44	6MDC30	30	30	0,8609	60	1,0862
45	6MDC60	60	60	0,6456	30	1,1392
46	6MDL7	7	7	0,564	30	1,6284
47	6MDL30	30	30	0,6867	60	1,0366
48	6MDL60	60	60	0,7059	30	0,9801
49	7MAC7	7	7	0,6842	30	1,6831
50	7MAC30	30	30	1,5664	60	1,6881
51	7MAC60	60	60	1,1556	30	1,196
52	7MAL7	7	7	1,1421	30	1,6866
53	7MAL30	30	30	1,2424	60	1,5481
54	7MAL60	60	30	0,9084	60	0,9539
55	7MBC7	7	7	0,9194	30	2,2148
56	7MBC30	30	30	1,054	60	1,3342
57	7MBC60	60	60	0,9334	30	1,0273
58	7MBL7	7	7	1,0729	30	2,1067
59	7MBL30	30	30	0,8807	60	1,1099
60	7MBL60	60	60	0,9929	30	1,1306
61	7MCC7	7	7	0,8637	30	2,2706

62	7MCC30	30	60	0,9863	30	1,0699
63	7MCC60	60	60	1,1042	30	1,3116
64	7MCL7	7	7	0,795	30	1,8734
65	7MCL30	30	60	0,7718	30	0,9819
66	7MCL60	60	60	1,5303	30	1,6814
67	7MDC7	7	7	1,1866	30	2,4691
68	7MDC30	30	60	1,1207	30	1,2918
69	7MDC60	60	60	1,0203	30	1,1426
70	7MDL7	7	7	1,0134	30	2,285
71	7MDL30	30	30	0,9837	60	1,1999
72	7MDL60	60	60	1,2948	30	1,464



Εικόνα 5.4.14 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 3B για την περιοχή 1200-850cm⁻¹

5.4.4 Λίπος των Πρόβειων Τυριών

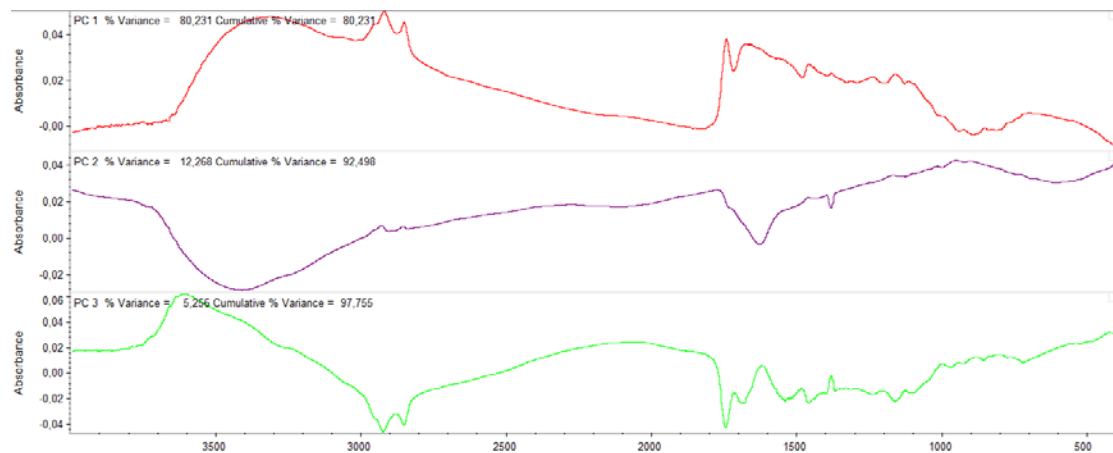
Μοντέλο 4A. Το μοντέλο αυτό έχει σκοπό να προσδιορίσει εάν το τυρί που προέρχεται από πρόβειο γάλα είναι μειωμένων λιπαρών. Μελετήθηκαν ταυτόχρονα οι περιοχές 1750-1450 cm⁻¹ και 3000-1280 cm⁻¹. Είναι προφανής ο λόγος που μελετήθηκαν οι συγκεκριμένες περιοχές καθώς υπάρχει διαφορά μεταξύ των τυριών ως προς το λίπος και τις πρωτεΐνες. Συγκεκριμένα, η κατηγοριοποίηση των τυριών γίνεται έτσι ώστε το Α τυρί να περιγράφεται ως μία μόνη κατηγορία Α επειδή προέρχεται από πλήρες γάλα ενώ τα υπόλοιπα 3 τυριά ως μία δεύτερη κατηγορία Ε προέρχονται από γάλα χαμηλών λιπαρών ως μία δεύτερη κατηγορία Ε (Πίνακας 5.4.1). Σε αυτό το μοντέλο θεωρούνται ως πρότυπα (standards) όλα τα φάσματα FT-IR που προέρχονται από πρόβειο γάλα όλων των ηλικιών και χρησιμοποιήθηκε η τρέχουσα φασματική περιοχή. Στον Πίνακα 5.4.10 παρουσιάζονται οι κύριες συνιστώσες που αναπτύχθηκαν. Στην στήλη Full Spectrum Contribution φαίνεται η συμβολή του φάσματος FT-IR των κύριων συνιστωσών στη μέθοδο, δηλαδή το ποσοστό του συνόλου της φασματικής μεταβολής που

περιγράφει, ενώ στην στήλη Analysis Region Contribution φαίνεται το ποσοστό της φασματικής μεταβολής που περιγράφει μόνο τις περιοχές που επιλέχθηκαν.

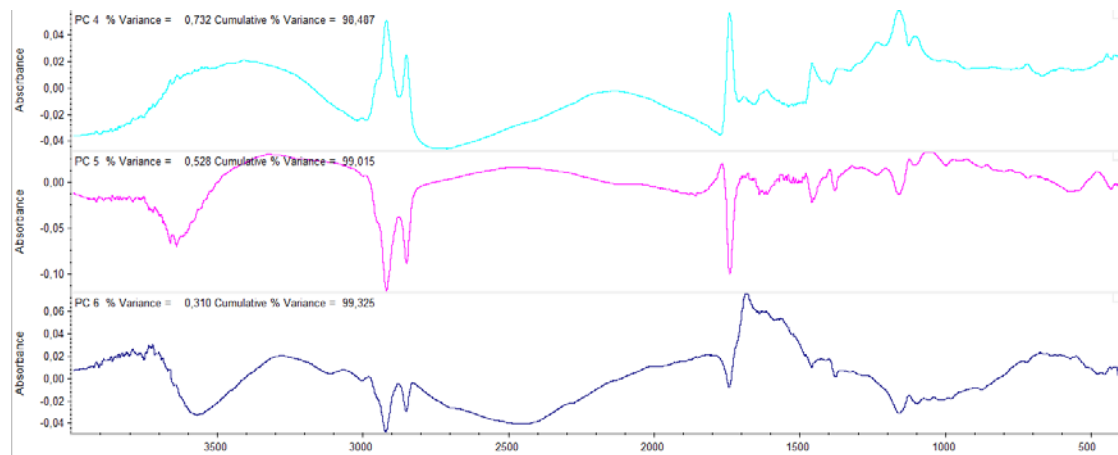
Πίνακας 5.4.10 Κύριες Συνιστώσες μοντέλου 4A.

Principal Component	Full Spectrum Contribution	Analysis Region Contribution
1	80,2307	97,4636
2	92,4983	98,7738
3	97,7547	99,5006
4	98,4869	99,7370
5	99,0151	99,8687
6	99,3247	99,9193
7	99,5746	99,9587
8	99,6909	99,9763
9	99,7767	99,9882

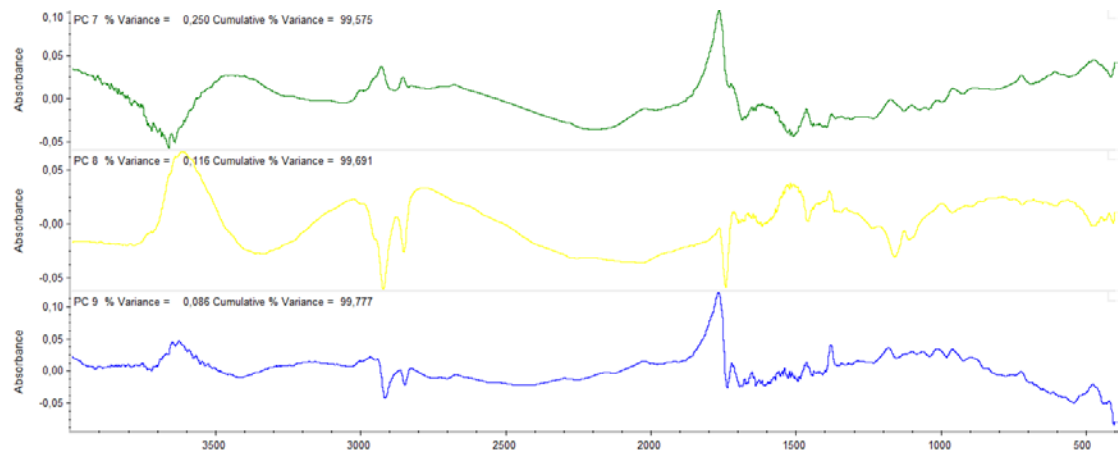
Παρατηρούμε ότι οι περισσότερες κύριες συνιστώσες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής τόσο στο σύνολο του φάσματος FT-IR του δείγματος όσο και στις περιοχές των $1750-1450\text{ cm}^{-1}$ και των $3000-1280\text{ cm}^{-1}$ που ήταν οι περιοχές που επιλέχθηκαν. Στη συνέχεια, παραθέτονται τα φάσματα FT-IR των κύριων συνιστωσών ώστε να διαπιστωθεί πως η περιοχή του φάσματος που χρησιμοποιήθηκε περιέχει σημαντικές φασματικές πληροφορίες και για αυτό το λόγο οι κύριες συνιστώσες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής (Εικόνες 5.4.15-5.4.18).



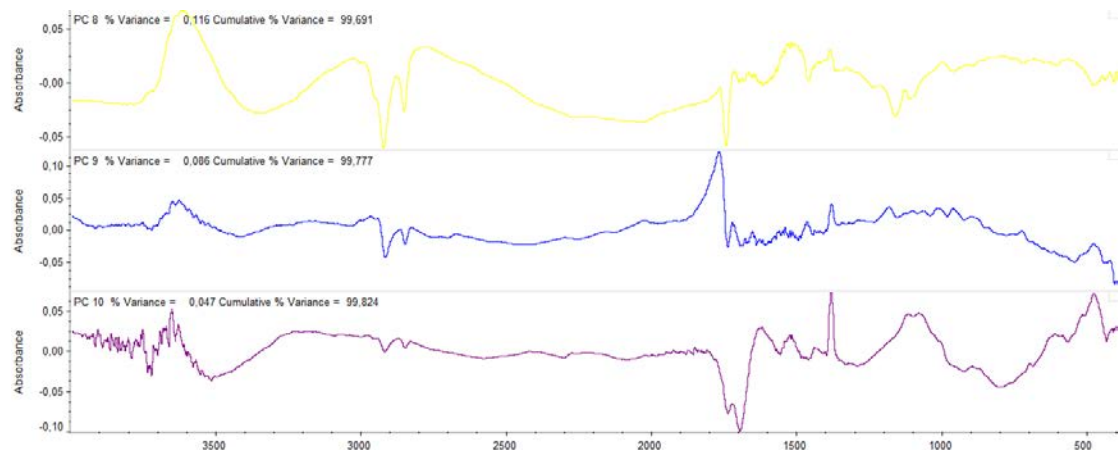
Εικόνα 5.4.15 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 1,2,3 του Πίνακα 5.4.10



Εικόνα 5.4.16 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 4,5,6 του Πίνακα 5.4.10



Εικόνα 5.4.17 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 7,8,9 του Πίνακα 5.4.10



Εικόνα 5.4.18 Φάσματα FT-IR κύριων συνιστωσών 8,9,10 του Πίνακα 5.4.10

Οι παραπάνω εικόνες δείχνουν έντονα τις διαφορές που παρουσιάζουν τα φάσματα FT-IR των κύριων συνιστωσών στις περιοχές κυρίως των 1700 και 2900 cm^{-1} . Η πρώτη περιοχή οφείλεται κυρίως στην ομάδα -C=O των πρωτεϊνών ενώ η δεύτερη περιοχή αντιστοιχεί στην περιοχή των -C-H των λιπαρών οξέων. Συνεπώς οι κύριες συνιστώσες αποδίδουν την

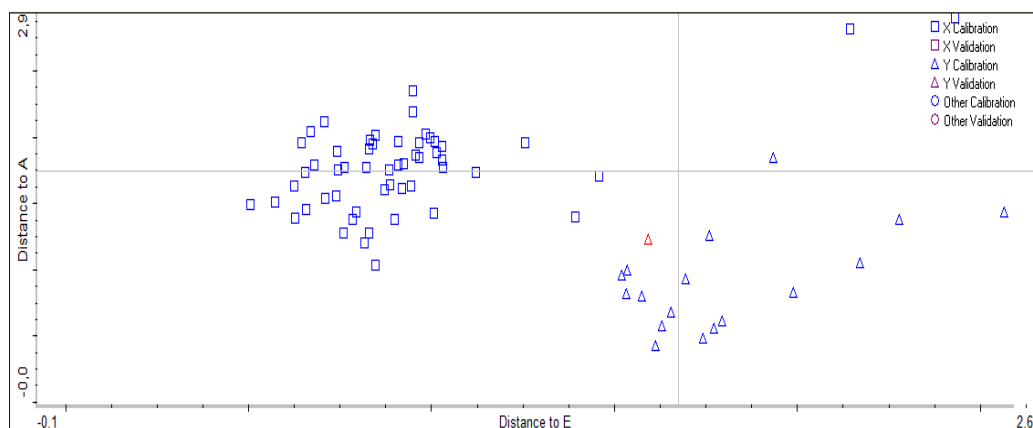
φασματική πληροφορία που έχουν λάβει από τα φάσματα FT-IR των πρότυπων δειγμάτων και αφορά κυρίως σε πρωτεΐνες και λιπαρά οξέα.

Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης που αναπτύχθηκε είχαν ποσοστό επιτυχίας 100% με κανένα λανθασμένο δείγμα. Στον Πίνακα 5.4.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης και στην Εικόνα 5.4.19 φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση.

Πίνακας 5.4.11 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 4A.

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	2PAC7	A	A	1,228	E	1,5924
2	2PAC30	A	A	0,9631	E	1,5204
3	2PAC60	A	A	0,8336	E	1,99
4	2PAL7	A	A	1,055	E	2,1704
5	2PAL30	A	A	1,2568	E	1,7597
6	2PAL60	A	A	0,4311	E	1,612
7	2PBC7	E	E	0,9088	A	1,971
8	2PBC30	E	E	0,9849	A	2,0278
9	2PBC60	E	E	0,9958	A	1,9981
10	2PBL7	E	E	2,1427	A	2,8175
11	2PBL30	E	E	0,9479	A	2,1918
12	2PBL60	E	E	1,1198	A	1,7374
13	2PCC7	E	E	0,9654	A	1,9565
14	2PCC30	E	E	0,7448	A	1,7572
15	2PCC60	E	E	0,8727	A	1,602
16	2PCL7	E	E	0,9655	A	1,8493
17	2PCL30	E	E	0,9574	A	1,8655
18	2PCL60	E	E	2,431	A	2,8995
19	2PDC7	E	E	0,6569	A	1,4587
20	2PDC30	E	E	1,0148	A	1,879
21	2PDC60	E	E	1,0294	A	1,826
22	2PDL7	E	E	0,9448	A	1,6363
23	2PDL30	E	E	0,762	A	1,7704
24	2PDL60	E	E	1,2545	A	1,9599
25	3PAC7	A	A	0,4887	E	1,7412
26	3PAC30	A	A	1,8424	E	1,9351
27	3PAC60	A	A	0,7992	E	1,5751
28	3PAL7	A	A	0,618	E	1,7947
29	3PAL30	A	A	0,8179	E	1,5329
30	3PAL60	A	A	0,5819	E	1,6295
31	3PBC7	E	E	0,8323	A	1,9808
32	3PBC30	E	E	0,8991	A	1,3796
33	3PBC60	E	E	0,9483	A	2,3493

34	3PBL7	E	E	0,6447	A	1,9591
35	3PBL30	E	E	0,9188	A	1,6153
36	3PBL60	E	E	0,9083	A	1,7918
37	3PCC7	E	E	0,6701	A	2,0467
38	3PCC30	E	E	0,8838	A	1,7525
39	3PCC60	E	E	0,7429	A	1,8932
40	3PCL7	E	E	0,7073	A	2,1129
41	3PCL30	E	E	1,0311	A	1,7711
42	3PCL60	E	E	0,6254	A	1,6362
43	3PDC7	E	E	0,5049	A	1,4928
44	3PDC30	E	E	0,8875	A	1,6451
45	3PDC60	E	E	0,8288	A	1,9081
46	3PDL7	E	E	0,8392	A	1,9508
47	3PDL30	E	E	0,7852	A	1,3831
48	3PDL60	E	E	1,0293	A	1,9328
49	4PAC7	A	A	1,3768	E	2,2788
50	4PAC30	A	A	0,6817	E	1,6538
51	4PAC60	A	A	0,936	E	1,695
52	4PAL7	A	A	1,4379	E	2,5663
53	4PAL30	A	A	0,9943	E	1,5339
54	4PAL60	A	A	0,5573	E	1,771
55	4PBC7	E	E	0,8456	A	2,0108
56	4PBC30	E	E	0,7406	A	1,5549
57	4PBC60	E	E	1,4587	A	1,7065
58	4PBL7	E	E	0,6259	A	1,3908
59	4PBL30	E	E	0,5725	A	1,514
60	4PBL60	E	E	1,0099	A	1,9686
61	4PCC7	E	E	0,8304	A	1,2762
62	4PCC30	E	E	0,7602	A	1,2811
63	4PCC60	E	E	0,8478	A	1,0379
64	4PCL7	E	E	1,0052	A	1,4296
65	4PCL30	E	E	0,816	A	1,2036
66	4PCL60	E	E	0,6799	A	1,7858
67	4PDC7	E	E	0,7936	A	1,4372
68	4PDC30	E	E	0,8222	A	1,7747
69	4PDC60	E	E	0,7105	A	1,5407
70	4PDL7	E	E	1,3924	A	1,3977
71	4PDL30	E	E	0,6552	A	1,7304
72	4PDL60	E	E	0,9239	A	1,8013



Εικόνα 5.4.19 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 4A.

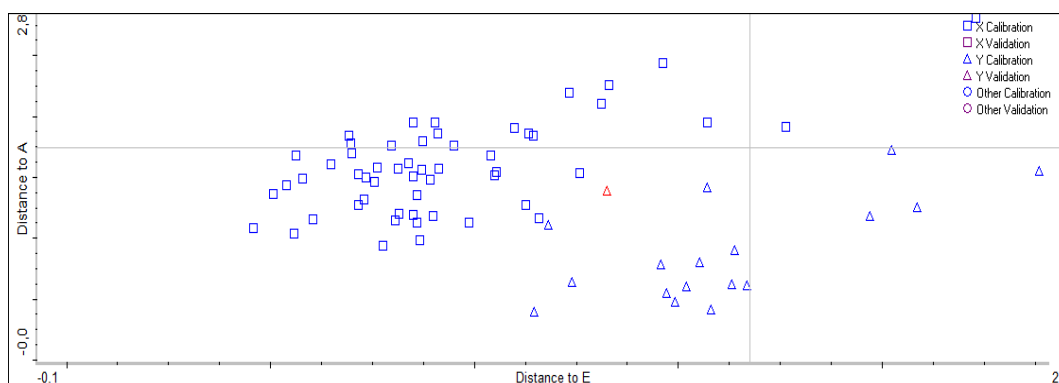
Μοντέλο 4B. Μελετήθηκε μόνο η περιοχή του φωσφόρου $1200-850\text{ cm}^{-1}$ και οι κλάσεις ήταν η Α για τα τυριά από μίγμα γάλακτος με πλήρη λιποπεριεκτικότητα και η Ε για τα αντίστοιχά τους με χαμηλά λιπαρά. Και σε αυτό το μοντέλο τοποθετήθηκαν στα πρότυπα (standards) όλα τα φάσματα FT-IR που προέρχονται από πρόβειο γάλα. Στον Πίνακα 5.4.12 φαίνονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης και ακολουθεί η αντίστοιχη Εικόνα 5.4.20. Το ποσοστό επιτυχούς διαχωρισμού ήταν 98,6 % και χαρακτηρίζεται ως πάρα πολύ ικανοποιητικό.

Πίνακας 5.4.12 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 4B για την περιοχή $1200-850\text{ cm}^{-1}$

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	2PAC7	A	E	1,3259	A	1,3887
2	2PAC30	A	A	1,7255	E	2,0225
3	2PAC60	A	A	0,4741	E	1,4921
4	2PAL7	A	A	0,7856	E	1,4576
5	2PAL30	A	A	1,4191	E	1,5713
6	2PAL60	A	A	0,5484	E	1,4719
7	2PBC7	E	E	1,3108	A	2,1061
8	2PBC30	E	E	0,9123	A	1,5741
9	2PBC60	E	E	1,5708	A	1,9501
10	2PBL7	E	E	2,2287	A	2,8078
11	2PBL30	E	E	0,5401	A	1,4367
12	2PBL60	E	E	0,8147	A	1,2038
13	2PCC7	E	E	1,0986	A	1,9053
14	2PCC30	E	E	0,7152	A	1,2739
15	2PCC60	E	E	1,0549	A	1,5484
16	2PCL7	E	E	0,8734	A	1,7991
17	2PCL30	E	E	0,7765	A	0,9425
18	2PCL60	E	E	1,7644	A	1,9186
19	2PDC7	E	E	0,6958	A	1,7774

20	2PDC30	E	E	0,5793	A	1,4886
21	2PDC60	E	E	1,1444	A	1,8382
22	2PDL7	E	E	0,9028	A	1,9516
23	2PDL30	E	E	1,0393	A	1,6819
24	2PDL60	E	E	1,3297	A	2,2585
25	3PAC7	A	A	0,3993	E	1,1472
26	3PAC30	A	A	1,5572	E	2,3861
27	3PAC60	A	A	0,906	E	1,6393
28	3PAL7	A	A	0,6379	E	1,2406
29	3PAL30	A	A	0,6039	E	1,5208
30	3PAL60	A	A	0,6172	E	1,6688
31	3PBC7	E	E	0,8909	A	1,4803
32	3PBC30	E	E	1,1589	A	1,1631
33	3PBC60	E	E	0,9099	A	1,863
34	3PBL7	E	E	0,7614	A	1,5772
35	3PBL30	E	E	0,8705	A	1,5601
36	3PBL60	E	E	1,4631	A	2,4341
37	3PCC7	E	E	0,6929	A	1,845
38	3PCC30	E	E	1,0488	A	1,5134
39	3PCC60	E	E	0,796	A	1,7592
40	3PCL7	E	E	0,8487	A	1,9542
41	3PCL30	E	E	0,8975	A	1,1851
42	3PCL60	E	E	1,2318	A	2,1949
43	3PDC7	E	E	0,5612	A	1,6783
44	3PDC30	E	E	0,8062	A	1,1438
45	3PDC60	E	E	1,1333	A	1,8607
46	3PDL7	E	E	0,6484	A	1,6077
47	3PDL30	E	E	0,6041	A	1,1565
48	3PDL60	E	E	0,9494	A	1,7588
49	4PAC7	A	A	1,2585	E	2,0862
50	4PAC30	A	A	0,8068	E	1,5514
51	4PAC60	A	A	0,6219	E	1,6316
52	4PAL7	A	A	1,1797	E	1,9709
53	4PAL30	A	A	1,114	E	1,1806
54	4PAL60	A	A	0,4149	E	1,5794
55	4PBC7	E	E	0,7546	A	1,4627
56	4PBC30	E	E	0,9872	A	1,1262
57	4PBC60	E	E	1,2588	A	1,5373
58	4PBL7	E	E	0,6981	A	1,6943
59	4PBL30	E	E	0,4585	A	1,0833
60	4PBL60	E	E	0,8389	A	1,6189
61	4PCC7	E	E	0,7337	A	1,4972
62	4PCC30	E	E	0,8494	A	1,19
63	4PCC60	E	E	0,8592	A	1,1307

64	4PCL7	E	E	0,8594	A	1,3547
65	4PCL30	E	E	0,8651	A	0,9863
66	4PCL60	E	E	0,8117	A	1,5707
67	4PDC7	E	E	0,7147	A	1,5243
68	4PDC30	E	E	0,73	A	1,3142
69	4PDC60	E	E	0,5572	A	1,0395
70	4PDL7	E	E	1,1268	A	1,2773
71	4PDL30	E	E	0,8497	A	1,5071
72	4PDL60	E	E	0,5058	A	1,3667



Εικόνα 5.4.20 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 4B για την περιοχή 1200-850cm⁻¹

5.4.5 Λίπος των Αίγειων/Αγελαδινών Τυριών

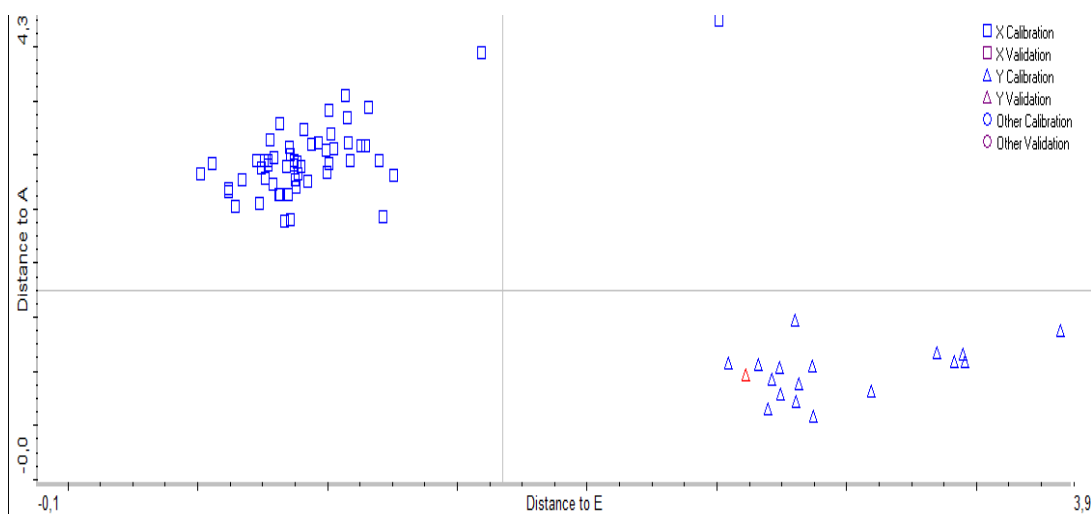
Μοντέλο 5A. Το μοντέλο αυτό είναι αντίστοιχο αυτού της προηγούμενης Ενότητας 5.4.4, αφορά στις περιοχές 1750-1450 cm⁻¹ και 3000-1280 cm⁻¹ και οι κλάσεις είναι οι A και E. Στον Πίνακα 5.4.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης και στην η αντίστοιχη Εικόνα 5.4.21 οι αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων. Το ποσοστό επιτυχούς διαχωρισμού ήταν 100 % και χαρακτηρίζεται ως άριστο.

Πίνακας 5.4.13 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 5A.

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	5MAC7	A	A	0,9693	E	2,6119
2	5MAC30	A	A	1,0845	E	3,4555
3	5MAC60	A	A	1,0488	E	2,869
4	5MAL7	A	A	0,7839	E	2,7455
5	5MAL30	A	A	1,0874	E	3,4134
6	5MAL60	A	A	1,0344	E	2,7424
7	5MBC7	E	E	0,8435	A	2,8865
8	5MBC30	E	E	0,644	A	2,5265
9	5MBC60	E	E	1,0779	A	3,3422

10	5MBL7	E	E	0,8733	A	2,9429
11	5MBL30	E	E	0,7724	A	2,9456
12	5MBL60	E	E	1,0676	A	3,5507
13	5MCC7	E	E	0,6176	A	2,6856
14	5MCC30	E	E	0,7282	A	2,9536
15	5MCC60	E	E	0,9092	A	3,2297
16	5MCL7	E	E	0,8166	A	2,6354
17	5MCL30	E	E	0,7607	A	2,7808
18	5MCL60	E	E	0,7724	A	2,9031
19	5MDC7	E	E	0,8562	A	2,3979
20	5MDC30	E	E	0,8118	A	2,6395
21	5MDC60	E	E	0,8557	A	2,9961
22	5MDL7	E	E	0,7386	A	2,5548
23	5MDL30	E	E	0,6726	A	2,7656
24	5MDL60	E	E	0,9401	A	3,0924
25	6MAC7	A	A	0,5866	E	2,8715
26	6MAC30	A	A	0,8136	E	3,096
27	6MAC60	A	A	0,9213	E	2,7108
28	6MAL7	A	A	1,3713	E	3,8255
29	6MAL30	A	A	1,1741	E	3,3472
30	6MAL60	A	A	0,655	E	2,6971
31	6MBC7	E	E	0,7468	A	2,8729
32	6MBC30	E	E	0,9637	A	3,1074
33	6MBC60	E	E	1,0146	A	3,1969
34	6MBL7	E	E	0,7804	A	3,1413
35	6MBL30	E	E	0,8155	A	3,2865
36	6MBL60	E	E	0,5118	A	2,8248
37	6MCC7	E	E	1,089	A	2,9518
38	6MCC30	E	E	0,5573	A	2,9193
39	6MCC60	E	E	2,5066	A	4,2427
40	6MCL7	E	E	1,1999	A	2,9415
41	6MCL30	E	E	0,7945	A	2,9718
42	6MCL60	E	E	0,7581	A	2,9499
43	6MDC7	E	E	0,8508	A	2,63
44	6MDC30	E	E	0,8788	A	2,7054
45	6MDC60	E	E	0,9239	A	2,7591
46	6MDL7	E	E	0,8714	A	2,9077
47	6MDL30	E	E	0,6202	A	2,666
48	6MDL60	E	E	0,8739	A	2,7701
49	7MAC7	A	A	0,7179	E	2,8056
50	7MAC30	A	A	1,474	E	2,8013
51	7MAC60	A	A	1,0808	E	2,5461
52	7MAL7	A	A	1,1624	E	3,4467
53	7MAL30	A	A	1,0632	E	2,6598

54	7MAL60	A	A	0,8858	E	2,8161
55	7MBC7	E	E	1,5915	A	3,9441
56	7MBC30	E	E	1,1576	A	3,4387
57	7MBC60	E	E	0,8836	A	2,929
58	7MBL7	E	E	1,0053	A	3,4164
59	7MBL30	E	E	1,1459	A	3,0831
60	7MBL60	E	E	0,8849	A	2,8206
61	7MCC7	E	E	1,0238	A	3,0523
62	7MCC30	E	E	0,8526	A	3,0649
63	7MCC60	E	E	0,7904	A	2,7338
64	7MCL7	E	E	0,9963	A	2,8446
65	7MCL30	E	E	0,9927	A	3,0366
66	7MCL60	E	E	1,1298	A	3,0878
67	7MDC7	E	E	1,0817	A	3,1108
68	7MDC30	E	E	1,2538	A	2,8106
69	7MDC60	E	E	1,2151	A	2,4339
70	7MDL7	E	E	1,0065	A	2,9189
71	7MDL30	E	E	0,8334	A	2,394
72	7MDL60	E	E	0,8961	A	2,8908



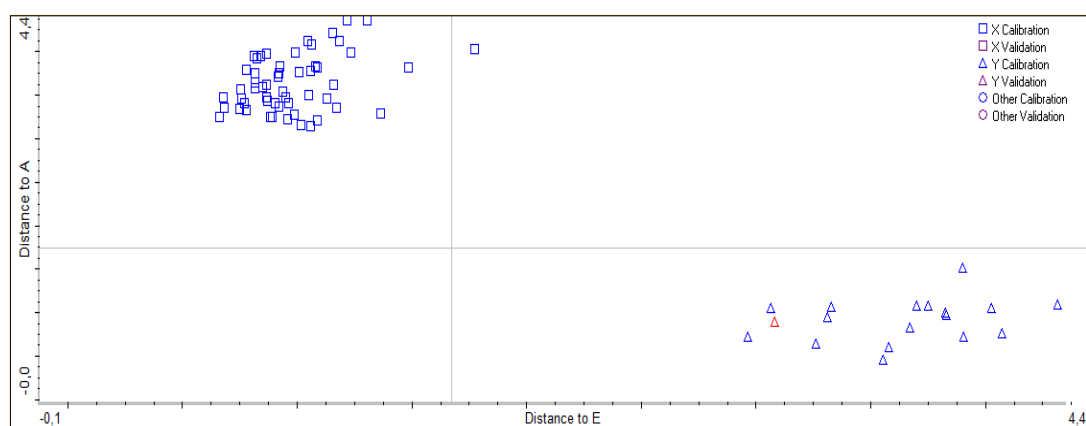
Εικόνα 5.4.21 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 5A.

Μοντέλο 5B. Όμοια με το αντίστοιχο μοντέλο της Ενότητας 5.4.4 και σε αυτή την περίπτωση για την ταξινόμηση των τυριών από μίγμα αίγιου και αγελαδινού γάλακτος σε σχέση με το λίπος τους (κλάσεις A και E, Πίνακας 5.4.1) μελετήθηκε η περιοχή του φωσφόρου $1200-850\text{ cm}^{-1}$. Στον Πίνακα 5.4.14 φαίνονται τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης και ακολουθεί η αντίστοιχη Εικόνα 5.4.22. Το ποσοστό επιτυχούς διαχωρισμού ήταν 100 % και χαρακτηρίζεται άριστο.

Πίνακας 5.4.14 Αποτελέσματα διαχωριστικής ανάλυσης μοντέλου 5B για την περιοχή 1200-850cm⁻¹

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	5MAC7	A	A	0,895	E	3,0813
2	5MAC30	A	A	1,0984	E	4,3157
3	5MAC60	A	A	1,0827	E	3,7519
4	5MAL7	A	A	0,725	E	2,9666
5	5MAL30	A	A	1,0073	E	3,8269
6	5MAL60	A	A	0,9526	E	3,3117
7	5MBC7	E	E	0,8167	A	3,7476
8	5MBC30	E	E	0,6815	A	3,3535
9	5MBC60	E	E	1,1704	A	3,3561
10	5MBL7	E	E	0,9203	A	3,3717
11	5MBL30	E	E	0,8914	A	3,2544
12	5MBL60	E	E	1,088	A	3,8187
13	5MCC7	E	E	0,7499	A	3,3416
14	5MCC30	E	E	0,8699	A	3,4361
15	5MCC60	E	E	0,9161	A	3,7089
16	5MCL7	E	E	0,7584	A	3,458
17	5MCL30	E	E	0,9031	A	3,4114
18	5MCL60	E	E	0,7776	A	3,3248
19	5MDC7	E	E	0,815	A	3,5823
20	5MDC30	E	E	0,6597	A	3,2511
21	5MDC60	E	E	0,8496	A	3,5888
22	5MDL7	E	E	0,8655	A	3,6213
23	5MDL30	E	E	0,8152	A	3,6476
24	5MDL60	E	E	1,0452	A	4,1198
25	6MAC7	A	A	1,0523	E	3,0633
26	6MAC30	A	A	0,7222	E	3,9056
27	6MAC60	A	A	0,6103	E	3,5799
28	6MAL7	A	A	1,0733	E	3,3298
29	6MAL30	A	A	0,9805	E	3,8288
30	6MAL60	A	A	0,4542	E	3,5541
31	6MBC7	E	E	1,0873	A	3,2093
32	6MBC30	E	E	1,2347	A	3,9953
33	6MBC60	E	E	1,0567	A	3,7838
34	6MBL7	E	E	0,7681	A	3,4057
35	6MBL30	E	E	0,7774	A	3,7985
36	6MBL60	E	E	0,8252	A	3,9266
37	6MCC7	E	E	0,9353	A	3,537
38	6MCC30	E	E	0,8641	A	3,9835
39	6MCC60	E	E	1,7725	A	4,0314
40	6MCL7	E	E	0,8657	A	3,4705
41	6MCL30	E	E	1,1546	A	4,2184
42	6MCL60	E	E	1,0774	A	3,8291

43	6MDC7	E	E	1,1276	A	3,4593
44	6MDC30	E	E	0,9254	A	3,8298
45	6MDC60	E	E	0,8431	A	3,9496
46	6MDL7	E	E	0,8826	A	3,255
47	6MDL30	E	E	0,6793	A	3,471
48	6MDL60	E	E	0,7512	A	3,5676
49	7MAC7	A	A	0,6501	E	3,2622
50	7MAC30	A	A	1,5154	E	3,8997
51	7MAC60	A	A	1,0524	E	4,0277
52	7MAL7	A	A	0,8317	E	3,6694
53	7MAL30	A	A	1,0864	E	3,6986
54	7MAL60	A	A	0,7609	E	4,0743
55	7MBC7	E	E	1,2157	A	4,3566
56	7MBC30	E	E	1,3064	A	4,358
57	7MBC60	E	E	0,9575	A	3,2217
58	7MBL7	E	E	1,1822	A	4,1179
59	7MBL30	E	E	0,922	A	3,7582
60	7MBL60	E	E	1,018	A	3,1627
61	7MCC7	E	E	0,9612	A	3,414
62	7MCC30	E	E	1,0607	A	4,0796
63	7MCC60	E	E	0,9492	A	3,4768
64	7MCL7	E	E	0,9855	A	3,2721
65	7MCL30	E	E	0,8133	A	3,9527
66	7MCL60	E	E	1,4864	A	3,8198
67	7MDC7	E	E	1,1582	A	3,6167
68	7MDC30	E	E	0,9935	A	3,9931
69	7MDC60	E	E	1,0605	A	3,1437
70	7MDL7	E	E	1,0498	A	3,5076
71	7MDL30	E	E	1,0102	A	3,7693
72	7MDL60	E	E	1,3655	A	3,2861



Εικόνα 5.4.22 Αποστάσεις μεταξύ των δειγμάτων στην διαχωριστική ανάλυση του μοντέλου 5B για την περιοχή 1200-850cm⁻¹

6. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της 1^{ης} σειράς πειραμάτων έδειξαν ότι:

- Με την εφαρμογή της μερικής αντικατάστασης του τυρογάλακτος με νερό, είναι δυνατή η παραγωγή πρόβειων τυριών με μειωμένα λιπαρά, μειωμένο αλάτι και αντικατάσταση της μισής ποσότητας του νατρίου με κάλιο.
- Η μέση σύσταση των τριών τυριών χαμηλών λιπαρών που παρασκευάστηκαν (B, C, D) μετά από 60 ημέρες ωρίμασης, ήταν: υγρασία $46,85 \pm 0,841\%$, υγρασία επί των μη-λιπαρών συστατικών (MNFS) $56,57 \pm 0,532\%$, λίπος $17,19 \pm 1,131$, λίπος επί ξηρού (FDM) $32,32 \pm 1,717$, πρωτεΐνη $28,90 \pm 0,809$, αλάτι $1,31 \pm 0,118$, αλάτι στην υγρή φάση (S/M) $2,71 \pm 0,228\%$ και pH $5,02 \pm 0,064$.
- Είναι δυνατή η παραγωγή τυριών χαμηλών λιπαρών από πρόβειο γάλα, το οποίο έχει υποστεί περιορισμένη μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού (D). Η σύσταση των τυριών αυτών παρουσίασε στατιστικά σημαντικά ($P < 0,05$) υψηλότερη υγρασία, πρωτεΐνη και pH από τα υπόλοιπα τυριά των πειραμάτων.
- Το αλάτισμα σε άλμη NaCl/KCl $\approx 1:1$ (άλμη L) δεν επηρέασε ουσιαστικά τη σύσταση των τυριών και την εξέλιξή της κατά τη διάρκεια της ωρίμασης.
- Οι κυριότερες μεταβολές της σύστασης των τυριών της 1^{ης} σειράς των πειραμάτων παρατηρήθηκαν μεταξύ της 7^{ης} και της 30^{ης} ημέρας ωρίμασης.

Τα αποτελέσματα της 2^{ης} σειράς πειραμάτων έδειξαν ότι:

- Με την εφαρμογή της μερικής αντικατάστασης του τυρογάλακτος με νερό, είναι δυνατή η παραγωγή τυριών από μίγμα αίγειου και αγελαδινού γάλακτος με μειωμένα λιπαρά, και αντικατάσταση της μισής ποσότητας του νατρίου με κάλιο.
- Η μέση σύσταση των τριών τυριών χαμηλών λιπαρών που παρασκευάστηκαν (B1, C1, D1) μετά από 60 ημέρες ωρίμασης, ήταν: υγρασία $48,33 \pm 0,856\%$, υγρασία επί των μη-λιπαρών συστατικών (MNFS) $59,70 \pm 1,902\%$, λίπος $16,66 \pm 0,733$, λίπος επί ξηρού (FDM) $32,15 \pm 1,363$, πρωτεΐνη $26,35 \pm 0,700$, αλάτι $2,02 \pm 0,122$, αλάτι στην υγρή φάση (S/M) $4,00 \pm 0,228\%$ και pH $4,85 \pm 0,056$.
- Η υψηλή υγρασία και το χαμηλό pH αυτής της σειράς των πειραμάτων είχε ως αποτέλεσμα την εντονότερη πρόσληψη αλατιού από την άλμη με αποτέλεσμα τα τυρια αυτά να μην μπορούν να χαρακτηρισθούν ως μειωμένου νατρίου.
- Το αλάτισμα σε άλμη NaCl/KCl $\approx 1:1$ (άλμη L) δεν επηρέασε ουσιαστικά τη σύσταση των τυριών και την εξέλιξή της κατά τη διάρκεια της ωρίμασης.

Τελικά, το είδος γάλακτος της τυροκόμησης είναι καθοριστικό για τον σχεδιασμό της τυροκόμησης. Τα αποτελέσματα προτείνουν παρεμβάσεις στις συνθήκες στράγγισης και

συσκευασίας της 2^{ης} σειράς πειραμάτων προκειμένου να επιτευχθεί σύσταση παρόμοια με αυτή των πρόβειων τυριών.

Η επεξεργασία των FTIR φασμάτων των τυριών οδήγησε στην ανάπτυξη μοντέλων TQ Analyst με την μέθοδο της διαχωριστικής ανάλυσης (Discriminant Analysis) που βασίζονταν στις περιοχές 1750-1450 cm^{-1} , 3000-2800 cm^{-1} και 1250-850 cm^{-1} , οι οποίες αφορούν στις πρωτεΐνες, στα λιπαρά οξέα και στον φώσφορο αντίστοιχα. Με τη χρήση των μοντέλων αυτών, τα τυριά των πειραματικών τυροκομήσεων ταξινομήθηκαν ως προς:

- Το είδος γάλακτος της τυροκόμησης (πρόβειο/μη-πρόβειο) ανεξάρτητα από την περιεκτικότητά τους σε λίπος και πρωτεΐνη. Το ποσοστό επιτυχίας ήταν 100% για τις περιοχές των πρωτεϊνών και των λιπαρών οξέων και σχεδόν άριστο (97,9%) για την περιοχή του φωσφόρου.
- Την ηλικία τους (στάδιο ωρίμασης). Για τις περιοχές των πρωτεϊνών και των λιπαρών οξέων, τα ποσοστά επιτυχίας ήταν 91,7% και 84,7% για τα πρόβεια και τα αίγεια/αγελαδινά τυριά αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα ποσοστά για την περιοχή του φωσφόρου ήταν 75% και 90,3%.
- Την αναλογία πρωτεΐνη/λίπος. Για τις περιοχές των πρωτεϊνών και των λιπαρών οξέων τα ποσοστά επιτυχίας ήταν 100%, είτε τα τυριά προέρχονταν από πρόβειο είτε από μίγμα αίγειου/αγελαδινού γάλακτος. Τα αντίστοιχα ποσοστά για την περιοχή του φωσφόρου ήταν 98,6% και 100%.

Τα αποτελέσματα της FTIR ανάλυσης των τυριών και της επεξεργασίας των φασμάτων τους ήταν πολύ ενθαρυντικά και υποδεικνύουν ότι η ερευνητική αυτή προσπάθεια παρουσιάζει αξιολογη δυναμική.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ανυφαντάκης Ε., (2004). Τυροκομία, Χημεία – Φυσικοχημεία – Μικροβιολογία. Β' έκδοση Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
- Alichanidis E., Moatsou G., Polychroniadou A. (2016) The Composition and the Properties of non-Cow Milks and Products. In: Non-Bovine Milk and Milk Products. E. Tsakalidou & K. Papadimitriou (Editors), Academic Press (Eds). pp 81-116.
- Banks J. M. (2004). The technology of low-fat cheese manufacture. *International Journal of Dairy Technology*, 57, 199-207.
- Choisy C., Desmazeaud M., Gripon J.C., Lamberet G., Lenoir J., Tourneur C. (1986). Microbiological and biochemical aspects of ripening. In: A. Eck (Ed.) *Cheesemaking- Science and Technology*, 2nd Edition translated by C.D. Thomson. Lavoisier Publishing Inc. New York USA, pp. 62-96.
- Cruz AG, Faria JAF, Pollonio MAR, Bolini HMA, Celeghini RMS, Granato D, Shah NP (2011) Review: Cheeses with reduced sodium content: Effects on functionality, public health benefits and sensory properties. *Trends in Food Science and Technology*, 22, 276-291.
- Grummer J., Bobowski N., Karalus M., Vickers Z., Schoenfuss, T. (2013). Use of potassium chloride and flavor enhancers in low sodium Cheddar cheese. *Journal of Dairy Science*, 96, 1401-1418.
- Grummer J., Karalus M., Zhang K., Vickers Z., Schoenfuss T.C. (2012). Manufacture of reduced-sodium Cheddar-style with mineral salt replacers. *Journal of Dairy Science*, 95, 2830-2839.
- Guinee T.P. (2004). Salting and the role of salt in cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 57, 99-109.
- Guinee T.P., McSweeney P.L.H. (2006). Significance of Milk Fat in Cheese. In: P. F. Fox & P. L. H. McSweeney (Ed), *Advanced Dairy Chemistry, Volume 2 Lipids*, 3rd edition, Springer, NY, USA, pp. 377-440.
- Guinee TP, Fox PF (2004) Salt in Cheese: Physical, Chemical and Biological 651 Aspects. In P. F. Fox (ed.) *Cheese: Chemistry, physics and microbiology*, 3rd 652 edn., Vol. 1, p 207-259). Chapman & Hall, London.
- Guyomarc'h, F. (2006). Formation of heat-induced protein aggregates in milk as a means to recover the whey protein fraction in cheese manufacture, and potential of heat-treating milk at alkaline pH values in order to keep its rennet coagulation properties. A review. *Lait*, 86, 1-20.

- Hardy J. (1986). Water activity and the salting of cheese. In: A. Eck (Ed.) *Cheesemaking- Science and Technology*, 2nd Edition translated by C.D. Thomson. Lavoisier Publishing Inc. New York USA, pp. 37-61.
- Harris D.C. (2010) Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Τόμος II. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης 2010.
- Hickey C.D, Auty M.A.E., Wilkinson M.G., Sheehan J.J. (2015). The influence of cheese manufacture parameters on cheese microstructure, microbial localization and their interactions during ripening: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 41, 135-148.
- Καβουτσάκης Π. Γεώργιος 2013, Γεωγραφική Ταξινόμηση Οσπρίων Φακής (*Lens culinaris* L.) με Χρήση της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Συνδυασμένης με Χημειομετρικές Μεθόδους, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Καμιναρίδης Σ. & Μοάτσου Γ. (2009). Γαλακτοκομία. Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα.
- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1924/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20 Δεκεμβρίου 2006 σχετικά με τους ισχυρισμούς διατροφής και υγείας που διατυπώνονται στα τρόφιμα. Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 30.12.2016, L404, 9-25.
- Karoui R., Dufour E., Pillonel I., Picque D., Cattenoz T., Bosset J.O. (2004). Determining the geographic origin of Emmental cheeses produced during winter and summer using a technique based on the concatenation of MIR and fluorescence spectroscopic data. *European Food Research and Technology*, 219, 184-189.
- Katsiari M.C., Alichanidis E., Voutsinas L.P., Roussis I.G. (2001b). Proteolysis in reduced sodium Kefalograviera cheese made by partial substitution of NaCl by KCl. *Food Chemistry*, 73, 31-43.
- Katsiari M.C., Voutsinas L.P., Alichanidis E., Roussis I.G. (1997). Reduction of sodium content in Feta cheese by partial substitution of NaCl by KCl. *International Dairy Journal*, 7, 465-472.
- Katsiari M.C., Voutsinas L.P., Alichanidis E., Roussis I.G. (2001a). Lipolysis in reduced sodium Kefalograviera cheese made by partial replacement of NaCl with KCl. *Food Chemistry* 72 (2001) 193-197.
- Katsiari M.C., Voutsinas L.P., Alichanidis E., Roussis I.G. (1998). Manufacture of Kefalograviera cheese with less sodium by partial replacement of NaCl with KCl. *Food Chemistry*, 61, 63-70.
- Katsiari, M.C., Alichanidis E., Voutsinas, L.P. Roussis I.G. (2000b). Proteolysis in reduced sodium Feta cheese made by partial substitution of NaCl by KCl. *International Dairy Journal*, 10, 635-646.

- Katsiari, M.C., Voutsinas L.P., Alichanidis E., Roussis, I.G. (2000a). Lipolysis in reduced sodium Feta cheese made by partial substitution of NaCl by KCl. *International Dairy Journal*, 10, 369-373.
- Kelly, A.L., Huppertz, T. & Sheehan, J.J. (2008). Pre-treatment of cheese milk: principles and developments. *Dairy Science and Technology*, 88, 549-572.
- Lawrence R.C., Creamer L.K., Gilles J. (1987). Texture development during cheese ripening. *Journal of Dairy Science*, 70, 1748-1760.
- McSweeney P.L.H. (2004). Biochemistry of cheese ripening. *International Journal of Dairy Technology*, 57, 127-144.
- Mistry V.V. (2001). Low fat cheese technology. *International Dairy Journal*, 11, 413-422.
- Μοάτσου, Γ. (2009). Πανεπιστημιακές παραδόσεις για τους φοιτητές του βου εξαμήνου: Γεωργικές Βιομηχανίες – Γαλακτοκομία.
- Moatsou G., Hatzinaki A., Samolada M. & Anifantakis E. (2005). Major whey proteins in ovine and caprine acid wheys from indigenous Greek breeds. *International Dairy Journal*, 15, 123-131.
- Moatsou G., Moschopoulou E., Mollé D., Gagnaire V., Kandarakis I., Léonil J. (2007). Comparative study of the protein fraction from the Indigenous Greek breed and from international breeds. *Food Chemistry*, 106, 509-520.
- Møller K.K., Rattray F.P., Høier E., Ardö Y. (2012). Manufacture and biochemical characteristics during ripening of Cheddar cheese with variable NaCl and equal moisture content. *Dairy Science & Technology*, 92, 515-540.
- Pappas C.S., Tarantilis P.A., Moschopoulou E., Moatsou G., Kandarakis I. & Polissiou M.J. (2008). Identification and differentiation of goat and sheep milk based on diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) using cluster analysis. *Food Chemistry*, 106, 1271-1277.
- Παππά Χρήστος, 2000. Φασματοσκοπική μελέτη συστατικών του φυτού κενάφ (*Hibiscus cannabinus* L.). Διαδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Rulikowska A., Kilcawley K.N., Doolan I.A., Alonso-Gomez M., Nongonierma A.B., Hannon J.A., Wilkinson M.G. (2013). The impact of reduced sodium chloride content on Cheddar cheese quality. *International Dairy Journal*, 28, 45-55.
- Sakkas L., Moutafi A., Moschopoulou E., Moatsou G. (2014). Assessment of heat treatment of various types of milk. *Food Chemistry*, 159, 293-301.
- Schenkel P., Samudrala R., Hinrichs J. (2013). The effect of adding whey protein particles as inert filler on thermophysical properties of fat-reduced semihard cheese type Gouda. *International Journal of Dairy Technology*, 66, 220-230.

- Skeie S., Alseth G.M., Østlie H., Abrahamsen R.K., Johansen A.G, Øyaas J. (2013). Improvement of the quality of low-fat cheese using a two-step strategy. *International Dairy Journal*, 33, 153-162.
- Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*, 6th Edition. Thomson, Brooks/Cole Editions.
- Soares, C., Fernando, A.L., Alvarenga, N., Martins, A.P.L. (2016). Substitution of sodium chloride by potassium chloride in São João cheese of Pico Island. *Dairy Science & Technology*, 96, 637-655.
- Standard Method IDF 88/ISO 5943 (2006). *Cheese and Processed Cheese Products - Determination of Chloride Content - Potentiometric Titration Method*. IDF Standard 88:2006. Brussels: IDF.
- Ταραντίλης Πέτρος (2004). Τεχνικές εκχύλισης και απόσταξης, χρωματογραφικές τεχνικές ενόργανης ανάλυσης – Παραλαβή, διαχωρισμός απομόνωση, καθαρισμός και ταυτοποίηση φυσικών προϊόντων. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Τμήμα Αγροτικής Στατιστικής, Υπουργείο Γεωργίας, 2006.
- Walstra P., Noomen A, Guerts T.J. (1993). Dutch-Type varieties. In : P.F. Fox (Ed), *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, Vol. 2 Major Cheese Groups, 2nd Edn. Aspen Publishers Inc, Gaithersburg, Maryland 20878, USA, pp 39-82.
- Wemmenhove E., Wells-Bennik M.H.J., Stara A., van Hooijdonk A.C.M., Zwietering M.H. (2016). How NaCl and water content determine water activity during ripening of Gouda cheese, and the predicted effect on inhibition of *Listeria monocytogenes*. *Journal of Dairy Science*, 99, 5192–5201.