



ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ/ STUDENT

Σοφία Παυλάκη (ΑΜ: 19684074)

Sofia Pavlaki

ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ/ SUPERVISOR

Ευσταθία Τσάκαλη

Επίκουρη Καθηγήτρια

Efstathia Tsakali

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ
ΝΟΘΕΙΑΣ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ**

**DETECTION OF MILK
ADUTERATION WITH
CRYSCOPE**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΑΘΗΝΑ 2024

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Σοφία Παυλάκη του Παναγιώτη, με αριθμό μητρώου 19684074 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».



Η Δηλούσα

Σοφία Παυλάκη

Η πτυχιακή εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι εξεταστική επιτροπή:

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

1. Επιβλέπουσα καθηγήτρια

Ευσταθία Τσάκαλη

2. Μέλος επιτροπή

Μυρτώ Τριάντη

3. Μέλος επιτροπής

Διονύσιος Αντωνόπουλος

Ευχαριστίες

Ως συγγραφέας της παρούσης πτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτρια κ. Ευσταθία Τσάκαλη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την υπομονή της. Ακόμη ένα ευχαριστώ στη κ. Μυρτώ Τριάντη και τον κ. Διονύση Αντωνόπουλο, όχι μόνο ως καθηγητές επιτροπής, αλλά και για την ενεργή στήριξη και βοήθειά τους στα εργαστηριακά μαθήματα σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Ακόμη θα ήθελα να δηλώσω την εκτίμησή μου στον τον κ. Αντωνόπουλο για την εύρεση των δειγμάτων της φάρμας Τρικάλων. Επίσης, επιθυμώ να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους καθηγητές του τμήματος του ελληνικού και του ισπανικού πανεπιστημίου, μεταξύ εκείνων και η καθηγήτρια στο μάθημα του γάλακτος κ. Μαρία Mercedes López Fernández, οι οποίοι έθεσαν τις βάσεις μου ως τεχνολόγος τροφίμων και πάνω απ' όλα σε εκείνους τους καθηγητές που διδάσκουν εμπνέοντας τον φοιτητή να εμβαθύνει πραγματικά τις γνώσεις του. Ευχαριστώ επίσης ιδιαίτερα, το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών για την παραχώρηση του εργαστηρίου γαλακτοκομίας και την προσφορά των δειγμάτων νωπού γάλακτος από τα ζώα που φροντίζουν. Τέλος ένα ακόμη ευχαριστώ στο φίλο μου Θανάση Αλεξόπουλο για τη βοήθεια του και σε όλους που συνέβαλαν στην εκπόνηση της εργασίας μου.

Στη μητέρα μου,

Αγγελική

Περίληψη

Το γάλα αποτελεί παγκοσμίως ένα από κυριότερα στοιχεία της διατροφής του ανθρώπου λόγω της υψηλής θρεπτικής του αξίας, της προσιτής τιμής του και κυρίως της πεποίθησης ότι το γάλα συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη των παιδιών, τα οποία ως ενήλικες συνεχίζουν να το καταναλώνουν. Το ανθρώπινο είδος είναι το μοναδικό στο ζωικό βασίλειο που καταναλώνει γάλα ακόμη και έπειτα από την ολοκλήρωση του σχηματισμού του πεπτικού του συστήματος και μάλιστα γάλα διαφορετικής προέλευσης από το δικό του. Από την άλλη πλευρά, οι παραγωγοί και οι βιομηχανίες εκμεταλλευόμενοι τη μεγάλη ζήτηση του γάλακτος και με πρωταρχικό σκοπό να αυξήσουν το κέρδος με το μικρότερο δυνατό κόστος παραγωγής, καταφεύγουν στην νοθεία. Το φαινόμενο της νοθείας άρχισε να γίνεται πιο έντονο και πολύ πιο σοβαρό με τη διαθεσιμότητα συνθετικού γάλακτος στα καταστήματα λιανικής πώλησης. Με την παγκοσμιοποίηση και τα ολοένα και περισσότερο πολύπλοκα συστήματα παραγωγής και διακίνησης των τροφίμων, η νοθεία μπορεί να προκύψει σε ποικίλα σημεία της τροφικής αλυσίδας και να έχει μακρόπνοες επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένων δυσμενών συνεπειών για την ανθρώπινη υγεία, ακόμη και θάνατο. Η πιο συχνή μορφή νοθείας που απαντάται στο γάλα, αλλά συνάμα και η πιο «ανώδυνη» ως προς στην επίπτωση που έχει στην υγεία του καταναλωτή είναι η ανάμειξη του γάλακτος με νερό. Αυτό το είδος νοθείας, καθώς και η παραπλανητική ενέργεια ανάμειξης γαλάτων από διαφορετικά γαλακτοφόρα ζώα πρόκειται να μελετηθούν εκτενώς στην παρούσα πτυχιακή εργασία. [1, 2, 22, 34]

Λέξεις κλειδιά: Νοθεία, Νερό, Γάλα, Κρυσκόπιο, Σημείο Πήξεως

Abstract

Milk is one of the main elements of the human diet worldwide due to its high nutritional value, its affordable price and, above all, the perception that milk is directly linked to the development of children, which as adults continue to consume it. The human species is the only one in the animal kingdom that consumes milk even after the completion of the formation of its digestive system, and in fact milk of a different origin from its own. On the other hand, the producers and the industry, taking advantage of the high demand for milk and primarily aiming to increase profit at the lowest possible cost of production, are resorting to adulteration. The phenomenon of adulteration has become more intense and much more significant with the availability of synthetic milk in retail markets. With globalization and the increasingly complex systems of food production and distribution, adulteration can arise at various points in the food chain and have far-reaching consequences, including adverse effects on human health and may even be fatal. The most common form of adulteration found in milk, yet the most 'harmless' in terms of its impact on consumer health, is the mixing of milk with water. This type of adulteration, as well as the deceptive action of mixing milk from different milk-producing animals, will be studied in detail in this thesis.

Keywords: Aduteration, Water, Milk, Cryoscope, Freezing Point

Πίνακας Περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	11
1.1. Ορισμός της νοθείας στα τρόφιμα	11
1.2. Ορισμός γάλακτος.....	11
1.3. Νοθεία στο γάλα	12
1.3.1. Είδη νοθείας που απαντώνται στο γάλα.....	13
1.3.2. Προσθήκη νερού ή/και αφαίρεση λίπους.....	13
1.3.3. Νόθευση με υποκατάσταση ειδών	14
1.3.4. Προσθήκη μη εγκεκριμένων και βλαβερών ουσιών	15
1.4. Επιπτώσεις κατανάλωσης νοθευμένου γάλακτος	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	17
2.1. Κύρια και δευτερεύοντα συστατικά γάλακτος	17
2.1.1. Λιπίδια.....	18
2.1.2. Υδατάνθρακες	19
2.1.3. Αζωτούχες ενώσεις πρωτεϊνικής προέλευσης.....	21
2.1.4. Αζωτούχες ενώσεις μη πρωτεϊνικής φύσεως	23
2.1.5. Άλατα	24
2.1.6. Αέρια και οργανικά οξέα.....	25
2.1.7. Ένζυμα	26
2.1.8. Βιταμίνες	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	29

3.1. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του γάλακτος	29
3.1.1. Τιτλοδοτούμενη οξύτητα	30
3.1.2. Προσδιορισμός της οξύτητας	30
3.2. Μέτρηση του pH	31
3.3. Προσδιορισμός του ειδικού βάρους.....	32
3.3.1. Έλεγχος με γαλακτοαραιώμετρο και περιορισμοί χρήσης του	33
3.3.2. Απαραίτητες διορθώσεις στο ειδικό βάρος	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	36
4.1. Μέθοδοι ανίχνευσης νοθείας στο γάλα.....	36
4.1.1. Μέθοδοι ανίχνευσης νοθείας με ανάμιξη γάλακτος από διαφορετικά είδη	36
4.1.2. Αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης	37
4.1.3. Χρωματογραφικές μέθοδοι ανίχνευσης	38
4.1.4. Μέθοδοι ηλεκτρομετανάστευσης.....	39
4.2. Οργανοληπτικός έλεγχος	39
4.3. Μέθοδοι φασματοσκοπίας	40
4.3.1. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου	41
4.3.2 Ολική ανάκλαση και ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων.....	43
4.3.3. Μέθοδοι φασματοσκοπίας και χημειομετρίας	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	46
5.1. Ανίχνευση νοθείας στο γάλα με τη χρήση κρυσκοπίου.....	46
5.1.1. Λειτουργία του κρυσκοπίου.....	46

5.1.2. Χρήσεις κρυσκοπίου	47
5.1.3. Βασικά μέρη κρυσκοπικής συσκευής	48
5.2. Συσχετισμός σημείου πήξεως νερού-γάλακτος	49
5.3. Παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο πήξεως του γάλακτος.....	50
5.3.1. Ο ρόλος των υδατοδιαλυτών συστατικών.....	50
5.3.2 Τεχνολογικοί χειρισμοί και εποχικότητα	52
5.3.3. Ο σχηματισμός του γαλακτικού οξέος	53
5.4. Παράγοντες που δεν επενεργούν στο σημείο πήξεως του γάλακτος.....	54
5.5. Σημείο πήξεως αγελαδινού γάλακτος	54
5.6. Σημείο πήξεως πρόβειου και κατσικίσιου γάλακτος	55
5.7. Μονάδα μέτρησης του σημείου πήξης.	56
5.8. Υπολογισμός ποσοστού νοθείας.....	56
5.9. Κανονιστικές διατάξεις για τον προσδιορισμό του σημείου πήξεως	56
5.9.1. Προδιαγραφές για τον προσδιορισμό σύμφωνα με ISO5764:2002	57
5.10. Έλεγχος ορθότητας αποτελεσμάτων.....	58
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	59
Σκοπός.....	59
Εξοπλισμός.....	59
Πειραματική πορεία	63
Σημαντικά σημεία-παρατηρήσεις ερευνητικής διαδικασίας.....	64
Μετρήσεις	65

Αποτελέσματα	69
Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	74
Συμπεράσματα.....	77
Πρόταση εναλλακτικής διεξαγωγής πειραματικής μεθόδου.....	77
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ, ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ, ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	78
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	80
ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Ορισμός της νοθείας στα τρόφιμα

Η νοθεία των τροφίμων χαρακτηρίζει ένα μεγάλο εύρος αθέμιτων και απατηλών ενεργειών όπου σε αυτή ενδέχεται να εμπλέκονται όλοι ή μερικοί από τους συνδετικούς κρίκους που διακινούν τα τρόφιμα, δηλαδή από τον παραγωγό έως τον τελευταίο μεταποιητή ή πωλητή. Ο όρος της νοθείας δεν αφορά αποκλειστικά το τρόφιμο κάθε αυτό, αλλά συνάμα περικλείει την παραποίηση ή πλαστογράφηση των παραστατικών που αφορούν και συνοδεύουν τα προϊόντα κατά την εμπορευματοποίηση τους, τη χρήση απαγορευμένων μεθόδων παραγωγής, την αφαίρεση ή την αντικατάσταση ενός συστατικού που αλλοιώνει εσκεμμένα τη σύνθεση του τροφίμου και οδηγεί σε παραπλανητική επισήμανση. Σύμφωνα με την εκάστοτε ισχύουσα Εθνική Ελληνική Νομοθεσία (Ν. 4235/2014), τα νοθευμένα τρόφιμα χαρακτηρίζονται εκείνα στα οποία έχουν προστεθεί ουσίες συνήθως κατώτερης αξίας με σκοπό την αισχροκέρδεια ή τη βελτίωση της εμφάνισης των προϊόντων, τα οποία δεν αντιστοιχούν στην πραγματικότητα. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν έχει διατυπωθεί κάποιος επίσης επίσημος παγκόσμιος ορισμός που να αφορά τη νοθεία (Tsimidou et al., 2016), ενώ κατά καιρούς δημοσιεύονται ποικίλοι προσδιορισμοί που τη χαρακτηρίζουν. Τέλος, οι πιο συνηθισμένοι στόχοι νοθείας περιλαμβάνουν το γάλα, το λάδι, το μέλι, το σαφράν τον καφέ, που όπως γίνεται αντιληπτό αποτελούν προϊόντα μεγάλης ζήτησης ή/και κοστολόγησης. [7]

1.2. Ορισμός γάλακτος

Το γάλα είναι το προϊόν της έκκρισης των αδένων των θηλυκών θηλαστικών, των οποίων η φυσική λειτουργία είναι η διατροφή των νεογέννητων. Το γάλα ποικίλλει ανάλογα με το είδος ως προς τη σύνθεσή του, ώστε να είναι το καταλληλότερο για να καλύψει τις ανάγκες του νεογνού του συγκεκριμένου είδους. Σύμφωνα με τον παλαιότερο ορισμό του γάλακτος που

θεσπίστηκε το 1908 από το πρώτο συνέδριο της Γενεύης για την αντιμετώπιση της νοθείας του, αυτό ορίζεται ως το σύνολο προϊόντος που λαμβάνεται από μία ολοκληρωμένη και μη διακοπτόμενη άμελξη ενός υγιούς καλοθρεμμένου ζώου. Κατά τον Codex Alimentarius του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), το γάλα είναι το φυσιολογικό μαστικό έκκριμα που λαμβάνεται ύστερα από μία ή περισσότερες αμέλξεις και καταναλώνεται ως πόσιμο γάλα ή επεξεργάζεται περαιτέρω. Κατά τον Ελληνικό Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (2003), το γάλα δεν πρέπει να περιέχει πρωτόγαλα, δηλαδή γάλα τοκετού, ενώ επιβάλλεται να προέρχεται από την πλήρη και συνεχή συστηματική και υγιεινή άμελξη υγιών και καλοθρεμμένων θηλαστικών. Όταν γίνεται αναφορά στο γάλα χωρίς κάποιον ιδιαίτερο προσδιορισμό έχει συμφωνηθεί να εννοείται γάλα φρέσκο πλήρες αγελαδινό. Από την άλλη πλευρά, το νωπό γάλα θα μπορούσε να εκκρίνεται ή από οποιοδήποτε γαλακτοφόρο ζώο, το οποίο ωστόσο δεν έχει θερμανθεί πάνω από τους 40 °C ή δεν έχει υποστεί επεξεργασία με ισοδύναμο αποτέλεσμα. Το πρωτόγαλα είναι το γάλα που λαμβάνεται από το ζώο αμέσως μετά τον τοκετό. [1,3,4,56]

1.3. Νοθεία στο γάλα

Τις τελευταίες δεκαετίες, η παραγωγή και η κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων έχουν αυξηθεί παγκοσμίως. Δεδομένης της αυξημένης διατροφικής τους αξίας, τα γαλακτοκομικά προϊόντα με τη μορφή νωπού γάλακτος ή παραγώγων είναι εξαιρετικά ευάλωτα σε δραστηριότητες παραποίησης και απάτης. Η διαδικασία της νοθείας στο γάλα συνήθως περιλαμβάνει την προσθήκη υποκατάστατων χαμηλής ποιότητας ή κόστους με συνέπεια την αύξηση του βάρους ή του όγκου του προϊόντος με την ανάμειξη μη δηλωθέντων ουσιών. Το οικονομικό κέρδος θεωρείται ένας τα κυριότερα αίτια νοθεία τους γάλακτος, ωστόσο ο ανεπαρκής εφοδιασμός του ολοένα αυξανόμενου πληθυσμού, αποτελεί ένα ακόμη λόγο για την εσκεμμένη απάτη της συγκεκριμένης υπερτροφής. Η κατανάλωση νοθευμένου γάλακτος

μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, ιδιαίτερα των παιδιών, δεδομένου ότι ενδέχεται να προκαλέσει ανεπιθύμητες μεταβολές στη φυσιολογία τους κατά την ανάπτυξη τους. Συνεπώς, προβάλλεται επιτακτική η ανάγκη για αυστηρή εποπτεία της τροφικής αλυσίδας, μέσω της εξέτασης των μεταβολών στα συστατικά και τις ιδιότητες του γάλακτος και την εφαρμογή νομικών μέτρων για την προστασία της δημόσιας υγείας. [1,2,21]

1.3.1. Είδη νοθείας που απαντώνται στο γάλα

Το φαινόμενο της νοθείας στο γάλα είναι μία πολύ συνήθης πρακτική που εφαρμόζεται στο συγκεκριμένο τρόφιμο διότι η φυσικοχημική του σύσταση είναι τέτοια η οποία επιτρέπει την εύκολη απόκρυψη οποιασδήποτε τροποποίησης της. Ένα τα είδη νοθείας που απαντώνται συχνά στο γάλα είναι η προσθήκη ευτελέστερων ουσιών, όπως το νερό, το αποβουτυρωμένο γάλα, ή γάλα προερχόμενο από διαφορετικό είδος ζώου, όπως στην περίπτωση της προσθήκης αγελαδινού σε κατσικίσιο γάλα. Η επίτευξη μεγαλύτερου κέρδους μπορεί να γίνει παράλληλα με την αφαίρεση συστατικών με μεγάλη οικονομική αξία, όπως είναι το λίπος και οι πρωτεΐνες γάλακτος. Σε αυτό το σημείο γίνεται αντιληπτό ότι προκειμένου να αντισταθμιστούν οι αλλαγές που επιφέρουν οι παραπάνω τροποποιήσεις προστίθενται μεταξύ άλλων, συντηρητικά, φυτικά έλαια, γλυκόζη, χρωστικές και πηκτικές ουσίες. Παρά τις προαναφερθείσες <<ακίνδυνες>> ουσίες, η απύθμενη ασυδοσία και απληστία επιτρέπει την προσθήκη ουσιών όπως η μελαμίνη, η ουρία, η φορμόλη, τα απορρυπαντικά, το θεικό αμμώνιο, το βορικό οξύ, οξέα όπως το βενζοϊκό και το σαλικυλικό οξύ, το υπεροξείδιο του υδρογόνου κ.α. [1,2,11,23,24]

1.3.2. Προσθήκη νερού ή/και αφαίρεση λίπους

Η προσθήκη νερού είναι ένας από τους κοινότερους τύπους νοθείας του γάλακτος. Η πρακτική αυτή εφαρμόζεται για να αυξηθεί ο όγκος του προϊόντος και να μειωθεί το κόστος παραγωγής. Όταν προστίθεται νερό στο γάλα, το σημείο πήξεως του αυξάνεται, ενώ μειώνεται η οξύτητα

και η περιεκτικότητα του σε λίπος, όπως και σε στερεο και άνευ λίπους υπόλειμμα. Παράλληλα, παρατηρείται μείωση του ειδικού βάρους ενώ το λίπος επί ξηρού δηλαδή η έκφραση της λιποπεριεκτικότητας ως ποσοστό επί ξηράς ουσίας παραμένει σταθερή. Παρ' όλο που η αραίωση του γάλακτος με πόσιμο νερό δεν είναι επιβλαβής, έχει αντίκτυπο στη θρεπτική του αξία. Προκειμένου να ανιχνευτεί η νοθεία της αραίωσης του γάλακτος με νερό εξετάζεται το σημείο πήξης του γάλακτος, το ειδικό του βάρος ή το στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους (ΣΥΑΛ). Ταυτόχρονα με την προσθήκη νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί αφαίρεση του λίπους η οποία επιτυγχάνεται με αποκορύφωση του γάλακτος ή με ανάμειξη αποβουτυρωμένο γάλακτος με πλήρες. Πρακτικά η σκόπιμη αραίωση του γάλακτος με νερό, μπορεί να γίνει αντιληπτή, λόγω της μεταβολής της εμφάνισής του γάλακτος και ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων όπως η πυκνότητα και το ιζώδες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προστίθενται και άλλες ξένες ουσίες, οι οποίες συνήθως έχουν αρνητικό αντίκτυπο στην υγεία του καταναλωτή για τη ρύθμιση τη χημικής σύνθεσης του νοθεύματος. [1,5,23,31,32]

1.3.3. Νόθευση με υποκατάσταση ειδών

Μεταξύ των συνηθέστερων τροφικών αλλεργιών συγκαταλέγεται η υπερευαισθησία στις πρωτεΐνες του αγελαδινού γάλακτος, η οποία επηρεάζει κυρίως τα βρέφη, αλλά ενδέχεται να εκδηλωθεί και σε ενήλικες και να προκαλέσει εξαιρετικά σοβαρές αλλεργίες. Ως εκ τούτου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή (ΕΚ) έχει ορίσει ως μέγιστη αποδεκτή περιεκτικότητα αγελαδινού γάλακτος σε γαλακτοκομικά προϊόντα άλλων ειδών το 1% (v/v). Περισσότερες από 20 πρωτεΐνες, δηλαδή αλλεργιογόνα, έχουν βρεθεί στο αγελαδινό γάλα, μεταξύ των οποίων, τα πιο διαδεδομένα αποτελούν τα κλάσματα καζεΐνης και η β-λακτοσφαιρίνη (β-Ig). Το ανθρώπινο γάλα, όπως και το γάλα καμήλας, δεν περιέχει β-Ig. Ωστόσο, η συγκεκριμένη ένωση αποτελεί την κύρια πρωτεΐνη του ορού γάλακτος στο αγελαδινό, το πρόβειο και το κατσικίσιο γάλα. Διαφορετικές διαδικασίες (θερμικές ή ενζυμικές) μπορούν να εφαρμοστούν

για τη μείωση της αλλεργικής δράσης των πρωτεϊνών του αγελαδινού γάλακτος έως έναν συγκεκριμένο βαθμό. Η εκδήλωση αλλεργικών αντιδράσεων οφείλεται επίσης σε γενετικούς πολυμορφισμούς των πρωτεϊνών του γάλακτος. Για παράδειγμα, κατσικίσιο γάλα με έλλειψη α-s1-καζεΐνης που αποτελεί την κύρια καζεΐνη του αγελαδινού γάλακτος, είναι λιγότερο αλλεργιογόνο γάλα κατσίκας που διαθέτει α-s2-καζεΐνη και η οποία είναι χαρακτηριστικότερη για πολλές φυλές αιγών. Αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει οφέλη από τη χρήση κατσικίσιου γάλακτος ως εναλλακτική λύση με θεραπευτικά οφέλη που ποικίλλουν ανάλογα με τη σοβαρότητα της αλλεργίας. [38,39,40]

1.3.4. Προσθήκη μη εγκεκριμένων και βλαβερών ουσιών

Η προσθήκη ξένων ή και βλαβερών ουσιών πραγματοποιείται ώστε να μεταβάλλουν τη χημική σύσταση του γάλακτος με τέτοιο τρόπο ώστε οι τροποποιήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που επέρχονται μέσω της νοθείας να καλυφθούν. Παραδείγματος χάριν για την αντιστάθμιση της μεταβολής του χρώματος και της αφρώδους μορφής του γάλακτος κατά την προσθήκη νερού προστίθενται χρωστικές και απορρυπαντικά αντίστοιχα. Τα απορρυπαντικά χρησιμοποιούνται επίσης ως γαλακτωματοποιητές για την ενσωμάτωση φθινών λιπαρών υλών στο γάλα (Singuluri & Sukumaran, 2014). Για την αύξηση του στερεού υπολείμματος άνευ λίπους όπως επίσης και της περιεκτικότητας σε μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ενώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ουρία και η μελαμίνη (Sharma et al., 2012; Liu et al., 2012). Για τον ίδιο σκοπό δηλαδή για την αύξηση σε στερεά άνευ λίπους αξιοποιούνται γλυκόζη, σουκρόζη, άμυλο και άλατα όπως τα θειικά ή ακόμη γάλα σε σκόνη. Παράλληλα, οι ουσίες αυτές συμπεριλαμβανομένης της ουρίας μπορούν να ρυθμίσουν το ειδικό βάρος, επαναφέροντας το σε φυσιολογικές τιμές. Ουσίες όπως το σαλικυλικό και βενζοϊκό οξύ, το υπεροξειδίο του υδρογόνου, η φορμαλδεΰδη, η καυστική σόδα και η μεθανόλη είναι ουσίες απαγορευμένες που προστίθενται για αυξήσουν τη διάρκεια

ζωής το προϊόντος. [1,5,23,27] Οι οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας και άλλων αρμόδιων αρχών για την προστασία των τροφίμων έχουν θεσπίσει το όριο ασφαλούς πρόσληψης αυτών των χημικών ουσιών. Ενδεικτικά, η μέγιστη αποδεκτή ποσότητα ουρίας στο γάλα είναι 70 mg/100 ml. Σχετικά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το άμυλο, το μέγιστο επιτρεπτό όριο υπολειμμάτων (MRL) είναι 0,05% v/v και 0,15% v/v, αντίστοιχα. Στα απορρυπαντικά και το σαπούνι, το μέγιστο όριο ασφάλειας είναι κατώτερο του 0,002 mg/kg. [27]

1.4. Επιπτώσεις κατανάλωσης νοθευμένου γάλακτος

Πολλές από τις ουσίες που προστίθενται παράνομα στο γάλα έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, μερικές φορές μακροπρόθεσμα. Για παράδειγμα, τα υψηλά επίπεδα κατανάλωσης μελαμίνης δύνανται να οδηγήσουν σε νεφρική ανεπάρκεια και θάνατο σε βρέφη. (Domingo, Tirelli, Nunes, Guerreiro, & Pinto, 2014). Αμφότερα τα υπεροξείδια και τα απορρυπαντικά ενδέχεται να προξενήσουν γαστρεντερικές δυσλειτουργίες, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν γαστρίτιδα και φλεγμονή του εντέρου. Η περίσσεια αμύλου στο γάλα μπορεί να οδηγήσει σε διάρροια λόγω των παράπλευρων επιδράσεων του μη πέπτοντος αμύλου στο παχύ έντερο, εντούτοις, το συσσωρευμένο άμυλο στο σώμα μπορεί να επιφέρει πολύ σοβαρές παθήσεις στους διαβητικούς ασθενείς. (Singuluri & Sukumaran, 2014). Η ουρία στο γάλα προκαλεί υπερφόρτωση των νεφρών, οι οποίοι αναγκάζονται να φιλτράρουν επιπλέον ποσότητα ουρίας από το σώμα. (Kandpal, Srivastava, & Negi, 2012). Επιπροσθέτως, τα ανθρακικά και τα διττανθρακικά μπορούν να διαταράξουν τη σηματοδότηση των ορμονών που ελέγχουν την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. [11]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Κύρια και δευτερεύοντα συστατικά γάλακτος

Το αγελαδινό γάλα που διατίθεται στο εμπόριο αναμένεται να παρουσιάσει μικρή μεταβολή κατά τη γαλακτοπαραγωγική περίοδο, λόγω της εκτροφής καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Το γεγονός αυτό είναι πολύ διαφοροποιημένο σε σχέση με το κατσικίσιο και το πρόβειο γάλα, τα οποία προέρχονται κατά κύριο λόγο από την εποχιακή εκτροφή των συγκεκριμένων γαλακτοπαραγωγών ζώων. (Haenlein and Wendorff, 2006). Παρ'όλα αυτά, κατά περιόδους παρατηρούνται αλλαγές στη σύνθεση του γάλακτος τους, διότι προς το τέλος της γαλουχίας αυξάνεται η περιεκτικότητα σε λίπος, πρωτεΐνες, στερεά και ανόργανα άλατα, καθώς και σε λακτόζη (Brozos et al., 1998, Haenlein, 2001, Haenlein, 2004). Το νερό, η λακτόζη, το λίπος, οι πρωτεΐνες και τα ανόργανα άλατα αποτελούν τα πέντε κύρια συστατικά του γάλακτος όλων των ειδών με μικρές διαφοροποιήσεις στη σύνθεση ανάλογα με το είδος του γαλακτοφόρου ζώου, τη φυλή στην οποία ανήκει, τις συνθήκες διαβίωσης και άλλους παράγοντες μεταξύ των οποίων είναι η ηλικία του ζώου η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και κατ' επέκταση η περίοδος κατά την οποία συλλέγεται το γάλα. Το αγελαδινό γάλα περιέχει κατά μέσο όρο 3,6% λιπαρά, 3,2% πρωτεΐνες και 4,7% λακτόζη, ενώ η περιεκτικότητα σε νερό όλων των εμπορικά διαθέσιμων γαλάτων κυμαίνεται μεταξύ 83-87%. Γενικά, το κατσικίσιο γάλα σε σύγκριση με το αγελαδινό και το ανθρώπινο, παρουσιάζει καλύτερη αλκαλικότητα, ρυθμιστική ικανότητα και ορισμένες θεραπευτικές ιδιότητες ενώ παράλληλα είναι ευκολότερα αφομοιώσιμο (Haenlein and Caccese, 1984, Park and Chukwu, 1989, Park 1994). Σχετικά με το αγελαδινό γάλα το πρόβειο διαθέτει μεγαλύτερο ειδικό βάρος, ιξώδες, δείκτη διάθλασης, τιτλοδοτούμενη οξύτητα και χαμηλότερο σημείο πήξης (Haenlein and Wendorff, 2006). [22,26,28,36]

2.1.1. Λιπίδια

Η περιεκτικότητα σε λίπος είναι εκείνη που διαφέρει περισσότερο όχι μόνο μεταξύ των διαφορετικών ειδών γάλακτος, αλλά συνάμα είναι το συστατικό του γάλακτος που παρουσιάζει τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις. Το γάλα όλων των ειδών γαλακτοπαραγωγών ζώων αποτελείται κυρίως από τριγλυκερίδια ($\approx 98\%$). Η δομή των τριγλυκεριδίων του γάλακτος συσχετίζεται με τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του λίπους του γάλακτος και με τα φαινόμενα τήξης και κρυστάλλωσής του. Τις πλείστες των περιπτώσεων, τα τριγλυκερίδια είναι συνδεδεμένα με μικρές ποσότητες μόνο- και δι-γλυκεριδίων, κυρίως στις θέσεις 1 και 2, τα οποία είναι ενδεχομένως ενδιάμεσα προϊόντα βιοσύνθεσης των τριγλυκεριδίων. Επιπλέον, μέσω της σύνθεσής των τριγλυκεριδίων μπορεί να ελεγχθεί η προέλευση του λίπους του γάλακτος. Το ασαπωνοποιητό κλάσμα του κατσικίσιου και του αγελαδινού γάλακτος δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση. Εντούτοις, το κατσικίσιο γάλα διαθέτει μικρότερο αριθμό ιωδίου και κατά συνέπεια μεγαλύτερη ποσότητά σε ακόρεστα λιπαρά (Park, 2006a). Ο αριθμός σαπωνοποίησης και ο δείκτης διάθλασης του αγελαδινού γάλακτος είναι ελαφρώς μεγαλύτερος από το κατσικίσιο γάλα, γεγονός που σχετίζεται με ανθρακικές αλυσίδες μεγαλύτερου μεγέθους (Park, 2006a). Τα περισσότερα οξέα μικρής αλυσίδας (C4-C8) των τριγλυκεριδίων του κατσικίσιου γάλακτος είναι εστεροποιημένα στη θέση sn-3 του σκέλους της γλυκερόλης, ενώ οι μακρύτερες αλυσίδες που διαθέτουν περισσότερα από δέκα άτομα άνθρακα, βρίσκονται στη θέση sn-2 και τα τριγλυκερίδια απαρτίζονται από μακριές αλυσίδες 1,2-διγλυκεριδίων. (Tziboula-Clarke, 2003). Το χρωματογραφικό προφίλ TAG του πρόβειου γάλακτος εμφανίζει κοινά χαρακτηριστικά με εκείνο του αγελαδινού γάλακτος (Precht, 1992). [22,28]

- **Δευτερεύοντα λιπίδια**

Εκτός από τα τριγλυκερίδια που αποτελούν περίπου το 98% συνόλου των λιπιδίων, το γάλα περιέχει επίσης φωσφολιπίδια σε ποσοστό μόλις 1%, με τη λεκιθίνη, την κεφαλίνη και τη σφιγγομυελίνη να είναι τα πιο χαρακτηριστικά φωσφολιπίδια. Το τρίτο αναλογικά είδος λιπιδίων είναι στερόλες που αποτελούν περίπου το 0,35% του συνόλου των λιπιδίων οι οποίες απαρτίζονται από τη χοληστερόλη και τους εστέρες της. Σε μικρότερος αναλογίες υπάρχουν κερεβροζίδες (γλυκολιπίδια), ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα καροτενοειδή. Γενικά τα λιπαρά οξέα του γάλακτος είναι κορεσμένα κατά τα δύο τρίτα τα πιο άφθονα εκ των οποίων είναι το παλμιτικό οξύ (25-30%), το στεατικό (7%), το μυριστικό (7-11%), το βουτυρικό (5-6%) και τέλος το καπρυλικό και το λαυρικό. Το υπόλοιπο ένα τρίτο αποτελείται από ακόρεστα, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι το ελαϊκό (25%), το λινελαϊκό, το λινολενικό και το αραχιδονικό. Μολονότι υπάρχουν ποικίλες τιμές στη βιβλιογραφία για τα συγκρινόμενα είδη γάλακτος (Anjaneyulu et al., 1985, Juárez and Ramos, 1986), το κατσικίσιο γάλα έχει ενδεχομένως χαμηλότερες τιμές Reichert Meissl και μεγαλύτερες τιμές Polenske συγκριτικά με το αγελαδινό, γεγονός που φανερώνει ότι το λίπος του κατσικίσιου γάλακτος περιέχει λιγότερα διαλυτά και περισσότερα αδιάλυτα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ) από αυτά του αγελαδινού γάλακτος (Park, 2006a). [28,44,47]

2.1.2. Υδατάνθρακες

Η λακτόζη είναι ο υδατάνθρακας που απαντάται στη μεγαλύτερη αναλογία στο γάλα. Συντίθεται στο μαστικό αδένα των θηλαστικών και αποτελεί έναν δισακχαρίτη αποτελούμενο από ένα μόριο γλυκόζης και ένα γαλακτόζης συνδεδεμένων με α -1,4 γλυκοζιτικό δεσμό. Στη λακτόζη βασίζεται η διατήρηση της οσμωτικής ισορροπίας μεταξύ της κυκλοφορίας του αίματος και των κυψελιδικών κυττάρων του μαστικού αδένα (Larson and Smith, 1974). Η σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε λακτόζη και του μοριακού αθροίσματος της

περιεκτικότητας σε Na και K στα υπό μελέτη και άλλα είδη γάλακτος είναι αντιστρόφως ανάλογη (Konar et al., 1971, Park and Chukwu, 1988). Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι το χλώριο συσχετίζεται ανάλογα με το κάλιο και αντιστρόφως ανάλογα με τη λακτόζη. Ακόμη, ο συγκεκριμένος υδατάνθρακας ενισχύει την εντερική απορρόφηση του ασβεστίου, του μαγνησίου και του φωσφόρου και παράλληλα συμβάλλει στην εκμετάλλευση της βιταμίνης D από τον οργανισμό (Campbell and Marshall, 1975). Το ποσοστό λακτόζης του αγελαδινού γάλακτος σε είναι κατά προσέγγιση 0,2-0,5% υψηλότερο του κατσικίσιου (Haenlein and Caccese, 1984, Chandan et al., 1992), ενώ συγκριτικά με το πρόβειο κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα. [22,28]

- **Λοιποί Υδατάνθρακες**

Εκτός από τη λακτόζη, στο γάλα εμπεριέχονται πληθώρα υδατανθράκων όπως μονοσακχαρίτες, ελεύθερη γλυκόζη και γαλακτόζη, μυο-ινοσιτόλη (σακχαρούχος αλκοόλη), φωσφορικά και νουκλεοτιδικά σάκχαρα, ελεύθεροι ουδέτεροι και όξινοι ολιγοσακχαρίτες και γλυκοζυλικές ομάδες πεπτιδίων και πρωτεϊνών. Οι ολιγοσακχαρίτες του γάλακτος έχουν εξαιρετικές αντιγονικές ιδιότητες, ενώ συμβάλλουν στην ανάπτυξη της εντερικής χλωρίδας του νεογέννητου. Τα νουκλεοτιδικά σάκχαρα του γάλακτος εμφανίζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς αποτελούν δότες γλυκοσυλίων για τη γλυκοζυλοτρανσφεράση, δηλαδή ενός ενζυμικού μηχανισμού που λαμβάνει χώρα στο μαστικού αδένου επηρεάζοντας όχι μόνο τη δομή και τη λειτουργία των πρωτεϊνών, αλλά και τη σύνθεση μιας πληθώρας ουσιών. Με άλλα λόγια, τα νουκλεοτιδικά σάκχαρα αποτελούν πρόδρομες ουσίες των ολιγοσακχαριτών, των γλυκολιπιδίων, των γλυκοπρωτεϊνών και συμβάλλουν στη βιοσύνθεση του γάλακτος. Σύμφωνα με τον Johke (1974), το κατσικίσιο γάλα διαθέτει μία ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε τέτοιου είδους σάκχαρα ($\approx 154 \mu\text{mol}/100 \text{ ml}$), που ακολουθείται από το πρόβειο ($93 \mu\text{mol}/100 \text{ ml}$) και το αγελαδινό γάλα ($\approx 68 \mu\text{mol}/100 \text{ ml}$). Συγκριτικά αναφέρεται ότι το ανθρώπινο γάλα περιέχει μόλις ($\approx 5 \mu\text{mol}/100 \text{ ml}$). [22,28].

2.1.3. Αζωτούχες ενώσεις πρωτεϊνικής προέλευσης

- Καζεΐνες

Η μέση περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες στο πρόβειο γάλα (5,8% w/w) είναι υψηλότερη από ότι στο κατσικίσιο (4,6%) και το αγελαδινό (3,3%). Οι καζεΐνες είναι ποσοτικά και ποιοτικά το σημαντικότερο πρωτεϊνικό κλάσμα, που απαντάται αποκλειστικά στο γάλα, έχουν υψηλή βιολογική αξία και σχηματίζουν μικκύλια σε κολλοειδές εναιώρημα. Το μικκύλιο καζεΐνης είναι περίπου σφαιρικό, αν και δεν έχει λεία επιφάνεια και αποτελείται από υπό-μικκύλια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες φωσφορικού ασβεστίου και μικρές ποσότητες μαγνησίου, νατρίου, καλίου και κιτρικών αλάτων, τα οποία διαχέουν το φως και προσδίδουν στο γάλα την αδιαφανή λευκή του εμφάνιση. Το κατσικίσιο γάλα περιέχει χαμηλότερο ποσοστό καζεϊνικού αζώτου και υψηλότερο επίπεδο μη πρωτεϊνικού αζώτου από το πρόβειο και το αγελαδινό γάλα. Αυτό δικαιολογεί τη χαμηλή απόδοση σε τυρί και την ασθενή δομή και υφή του γιαουρτιού (Guo, 2003). Οι βασικές πρωτεΐνες του πρόβειου και του κατσικίσιου γάλακτος είναι κατά κύριο λόγο οι ίδιες με εκείνες του αγελαδινού γάλακτος. Το πρόβειο γάλα είναι παρόμοιο με το κατσικίσιο όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των μικκυλίων ωστόσο, οι δομές των μικκυλίων του κατσικίσιου και του πρόβειου γάλακτος διαφέρουν από το αγελαδινό ως προς τη μέση διάμετρο, την ενυδάτωση και την ανοργανοποίηση. Τα καζεϊνικά μικκύλια του κατσικίσιου γάλακτος είναι περισσότερο εμπλουτισμένα σε ασβέστιο, ανόργανο φώσφορο και μη φυγοκεντρική καζεΐνη, παρουσιάζουν μικρότερη σταθερότητα στη θερμότητα και χάνουν τη β-καζεΐνη πιο εύκολα από τα καζεϊνικά μικκύλια του αγελαδινού γάλακτος (Jenness, 1980, Remeuf and Lenoir, 1986). Η ποσότητα των ανόργανων συστατικών των μικκυλίων, κατά μέσο όρο, στο κατσικίσιο και στο πρόβειο γάλα είναι ανώτερη από ότι στο αγελαδινό γάλα. Όμως, εφόσον η σχέση μεταξύ της ανοργανοποίησης των μικκυλίων και της ενυδάτωσής τους είναι αντιστρόφως ανάλογη, συνάγεται το συμπέρασμα ότι το κατσικίσιο γάλα είναι

λιγότερο ενυδατωμένο από το αγελαδινό (Soods et al., 1979, Remeuf and Lenoir, 1986).
[18,22]

- **Πρωτεΐνες του ορού γάλακτος**

Γενικά οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος και οι αζωτούχες ενώσεις μη πρωτεϊνικής φύσεως παραμένουν στο διάλειμμα ύστερα της πτώσης του pH κοντά στο 4,6, σε αντίθεση με τις καζεΐνες (αζωτούχες ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως) οι οποίες στις ίδιες συνθήκες καθιζάνουν. Ωστόσο, οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος διαφοροποιούνται από τις αζωτούχες ενώσεις μη πρωτεϊνικής φύσεως, εφόσον οι πρώτες ιζηματοποιούνται σε κορεσμένο διάλυμα θειικού αμμωνίου. Αναφέρονται κάποιες πρωτεΐνες του ορού γάλακτος και ενδεικτικά ορισμένα χαρακτηριστικά τους: [18,22,47]

β-λακτοσφαιρίνη:

- Αποτελεί το 50% των πρωτεϊνών του ορού (3 g/l).
- Συντίθεται στο μαστό.
- Διαθέτει μοριακή μάζα 17.000 Da.
- Σχηματίζει σύμπλοκα με κ-καζεΐνη αποτρέποντας την πήξη του γάλακτος .
- Είναι κύριος φορέας ομάδων SH (γεύση μαγειρεμένου κατά τη θερμική επεξεργασία).

α-λακταλβουμίνη:

- Αποτελεί το 20% των πρωτεϊνών του ορού (3 g/l).
- Συντίθεται στο μαστό.
- Δεν περιέχει θείο.
- Αποτελεί μέρος του ενζυμικού συστήματος για τη σύνθεση της λακτόζης.

Οροαλβουμίνη:

- Δε συντίθεται στο μαστό.
- Φιλτράρεται από το αίμα.

Ανοσοσφαιρίνες (IgA, IgG, IgM):

- Διαθέτει μοριακή μάζα που κυμαίνεται μεταξύ 180.000 Da - 900.000 Da.
- Αποτελεί το 10% των πρωτεϊνών του ορού και πιο άφθονες στο πρωτόγαλα.
- Βιολογική τους λειτουργία είναι η μετάδοση ανοσίας.

Κλάσμα πρωτεόζης-πεπτόνης:

- Αποτελεί το 10% των πρωτεϊνών του ορού.

Αποτελείται από

- Γλυκοπρωτεΐνες.
- Μεταλλοπρωτεΐνάσες.
- Λακτοφερρίνη.
- Τρανσφερρίνη.
- Σερουλοπλασμίνη.

2.1.4. Αζωτούχες ενώσεις μη πρωτεϊνικής φύσεως

Οι αζωτούχες ενώσεις μη πρωτεϊνικής φύσεως του γάλακτος αντιπροσωπεύουν περίπου το 5% του συνόλου των αζωτούχων ενώσεων. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Ουρία
- Κρεατίνη

- Κρεατινίνη
- Αμμωνία και αμίνες
- Νουκλεοτίδια, νουκλεϊκές βάσεις και νουκλεϊκά οξέα.
- Αζωτούχες βάσεις
- Οροτικό οξύ (Βιταμίνη Β13)
- Ελεύθερα αμινοξέα: (γλουταμινικό οξύ, γλυκίνη). [44,47]

2.1.5. Άλατα

Τα άλατα του γάλακτος είναι είτε απλά είτε σύμπλοκα. Αυτά απαντώνται ως ιόντα ή βρίσκονται σε ισορροπία με ιόντα εκτός από H^+ και OH^- , λόγω του μικρού τους μοριακού βάρους. Ανήκουν στις κατηγορίες των φωσφορικών, κιτρικών, χλωριούχων, θεικών, ανθρακικών, και δισσάνθρακικών αλάτων των μεταλλικών ιόντων όπως το κάλιο, το νάτριο, το ασβέστιο, και το μαγνήσιο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτά τα άλατα δεν περιγράφονται αποκλειστικά ως "μεταλλικά" ή "ανόργανα" συστατικά, καθώς ορισμένα από αυτά είναι οργανικά, όπως τα κιτρικά άλατα. Εκτός από τα προαναφερθέντα, που είναι τα κύρια, το γάλα περιέχει επίσης δευτερεύοντα άλατα ή ιχνοστοιχεία, στα οποία εντάσσονται ακόμη είκοσι ανόργανα στοιχεία σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Αυτά τα ιχνοστοιχεία περιλαμβάνουν τον ψευδάργυρο, το χαλκό, το σίδηρο, το μόλυβδο, το μαγγάνιο, το βρώμιο, το ιώδιο, και άλλα. Τα άλατα του γάλακτος προέρχονται από το αίμα, όμως όταν μεταφέρονται στο γάλα οι αναλογίες αυτών μεταβάλλονται. Προσδιορίζονται κατά προσέγγιση μετά την αποτέφρωση του γάλακτος στους $500-550\text{ }^\circ\text{C}$. Η τέφρα του αγελαδινού γάλακτος είναι περίπου 0,7%, ενώ η περιεκτικότητα του ίδιου γάλακτος σε άλατα είναι περίπου 0,9%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης οργανικά άλατα όπως τα κιτρικά και τα οξικά άλατα χάνονται και στοιχεία όπως το Na και το K μπορούν να εξαερωθούν. Παρόλο που η περιεκτικότητα του γάλακτος σε άλατα

είναι χαμηλότερη του 1% των συνολικών συστατικών του, διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο σε τεχνολογικούς χειρισμούς όπως επίσης και στη διατροφή του ανθρώπου. Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο είναι ουσιαστική για την πήξη του γάλακτος με πυτιά, κρίσιμη για την παραγωγή τυριού. Πιο συγκεκριμένα, το ασβέστιο βρίσκεται σε δύο μορφές στο γάλα. Περίπου 30% σε διάλυμα και το υπόλοιπο 70% σε κολλοειδή μορφή. Το φωσφορικό ασβέστιο είναι μέρος του συμπλέγματος καζεΐνης που παράγεται κατά την πήξη του γάλακτος, κατά την παρασκευή τυριού, συμβάλλοντας στην αύξηση του μεγέθους των μικκυλίων καζεΐνης. Το ασβέστιο μεταξύ άλλων λειτουργιών στον ανθρώπινο οργανισμό είναι υπεύθυνο για τη δομική σταθερότητα του σκελετού, για τη μεταφορά μηνυμάτων μέσω νευρομυϊκής συστολής, την έκκριση ορμονών και ενζυμικές λειτουργίες. Μαζί με το ασβέστιο, ο φώσφορος, διατηρεί τα οστά σε καλή κατάσταση, συμμετέχει στην παραγωγή ενέργειας (ATP), ενώ αποτελεί βασικό υλικό του DNA και του RNA. [43,44,45,46]

2.1.6. Αέρια και οργανικά οξέα

Συνοπτικά τα δευτερεύοντα συστατικά του γάλακτος στα οποία έχει γίνει αναφορά είναι τα λιπίδια διαφορετικά των τριγλυκεριδίων, οι υδατάνθρακες με εξαίρεση τη λακτόζη, αζωτούχες ενώσεις μη πρωτεϊνικής φύσεως και ορισμένα ιχνοστοιχεία. Ακόμη, στα δευτερεύοντα συστατικά συγκαταλέγονται κάποια οργανικά οξέα όπως το μυρμηκικό που προκύπτει από θέρμανση του γάλακτος για περισσότερο από μία ώρα και το γαλακτικό οξύ από βακτηριακή δραστηριότητα. Επίσης, υπάρχουν αέρια που κυμαίνονται σε ποσοστά (4,5-6 %) και σε αυτά συμπεριλαμβάνεται το O₂ (≈0,1%), το N₂ (≈1 %) και το CO₂ (3,5-4,9 %). Ο λόγος που το διοξείδιο του άνθρακα υπάρχει σε μεγαλύτερη αναλογία οφείλεται στο ότι αιμοσφαιρίνη μεταφέρει μεγάλες ποσότητες του συγκεκριμένου αερίου από τα κύτταρα στους πνεύμονες. Αέρας ενσωματώνεται επίσης κατά την άμελξη του γάλακτος, ο οποίος παραμένει σε αυτό είτε σε διασπορά, είτε διαλυμένος ή προσκολλημένος στο λιποσφαιρίδια και μπορεί να προκαλέσει

πρόβλημα όταν απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες του κατά τη θερμική επεξεργασία.
[44,50,51]

2.1.7. Ένζυμα

Τα ένζυμα του γάλακτος είναι κυρίως υδρολάσες και οξειδοαναγωγάσες. Στα πρώτα συμπεριλαμβάνονται λιπάσες, εστεράσες, πρωτεάσες και οι φωσφατάσες, ενώ οι οξειδοαναγωγάσες είναι ένζυμα όπως η οξειδάση της ξανθίνης, η δισμουτάση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, οι υπεροξειδάσες, η καταλάση και η σουλφυδρυλική οξειδάση. Οι λιπάσες που εμπεριέχονται φυσικά στο γάλα απενεργοποιούνται κατά τη θερμική επεξεργασία, συνάμα εξαιτίας του χαμηλού pH γάλακτος παραμένουν αδρανείς. Ωστόσο, οι λιπάσες μικροβιακής προέλευσης (κατά βάση ψυχρότροφων βακτηρίων) είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στη θερμική επεξεργασία και μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό πρόβλημα δηλαδή να προκαλέσουν τάγγιση, ειδικά στο γάλα UHT (Jensen, 2002). Επίσης τεχνολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλκαλική φωσφατάση η οποία απενεργοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία και έτσι είναι καλός δείκτης της επαρκούς θερμικής επεξεργασίας (Veissyre, 1995). Η υπεροξειδάση αναστέλλει την μικροβιακή ανάπτυξη σε περίπτωση νόσου του ζώου, ενώ η καταλάση είναι έμμεσος δείκτης της καλής υγειονομικής ποιότητας του γάλακτος, διότι αγγελάδες που υποφέρουν από μαστίτιδα παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες καταλάσης (Vinhol, 1995). [47,52]

2.1.8. Βιταμίνες

Οι βιταμίνες του γάλακτος είναι υδατοδιαλυτές (B, C) και βρίσκονται στον ορό και λιποδιαλυτές (A, D, E, K), οι οποίες είναι συνδεδεμένες με τα λιποσφαιρίδια. (Marco, 1993). Η βιταμίνη A είναι ιδιαίτερα θερμοανθεκτική αλλά παράλληλα αρκετά φωτοευαίσθητη και στο γάλα βρίσκεται με τη μορφή εστέρα του παλμιτικού οξέος. Η βιταμίνη D ή αλλιώς καλσιφερόλη συμβάλλει στην εναπόθεση του ασβεστίου και του φωσφόρου οστά, είναι

ανθεκτική στη θερμότητα αλλά παράλληλα και στην οξείδωση. Η βιταμίνη E ή τοκοφερόλη, παρόλο της θερμανθεκτικότητας της, οξειδώνεται εύκολα προστατεύοντας το λίπος του γάλακτος από την οξείδωση, γεγονός που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ωρίμανση των τυριών. Τέλος, η βιταμίνη K είναι αρκετά ανθεκτική στη θερμική επεξεργασία αλλά οξειδώνεται επίσης πολύ εύκολα (Vinhol, 2000). Όσον αφορά τις βιταμίνες του συμπλέγματος B, οι B1, B2 και B12 παρουσιάζονται σε μεγαλύτερη αναλογία. [47,52,53]

Παρακάτω συγκρίνονται συνοπτικά τα υπό μελέτη γάλατα σε άλατα και βιταμίνες.

Αγελαδινό Γάλα:

- Υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, μαγγάνιο και ιώδιο.
- Λιγότερη βιταμίνη A, D και C.
- Υψηλή περιεκτικότητα σε παντοθενικό οξύ (B5).

Κατσικίσιο Γάλα:

- Πλούσιο σε βιταμίνες A και D.
- Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ιώδιο και βιταμίνη E.
- Εντυπωσιακά χαμηλή περιεκτικότητα σε διαιτητικά ισοδύναμα φυλλικού οξέος (B9).

Πρόβειο Γάλα:

- Υψηλή περιεκτικότητά σε ασβέστιο και φώσφορο.
- Υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο, ψευδάργυρο και κυανοκοβαλαμίνη (B12).
- Περισσότερη νιασίνη (B3) και ριβοφλαβίνη (B2) σε σύγκριση με τα άλλα γάλατα. [45]

Ακολουθεί εικόνα στην οποία παρουσιάζονται μερικά από τα κύρια συστατικά διαφόρων ειδών γαλάτων (λιπίδια, πρωτεΐνες), καθώς και ορισμένες χαρακτηριστικές αναλύσεις (στερεού υπολείμματος άνευ λίπους και σημείου πήξεως) που αφορούν νωπά δείγματα.

Αριστερά αναγράφεται το είδος γάλακτος που αναλύεται. Στο επάνω μέρος, κάτω από κάθε

παράμετρο που αναλύεται, στην πρώτη στήλη φαίνεται με έντονο χρώμα ο μέσος όρος των μετρήσεων, στη δεύτερη στήλη η ποσότητα του συνολικού δείγματος που αξιοποιήθηκε και στην τρίτη το σύνολο των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για την εξαγωγή του αποτελέσματος.

ΕΙΔΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	ΛΙΠΟΣ % g/100g			ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ % g/100g			ΛΑΚΤΟΖΗ % g/100g			Σ.Υ.Α.Λ. % g/100g			ΣΗΜΕΙΟ ΠΗΞΕΩΣ (°C)		
	ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ Μ.Σ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (kg)	ΑΝΑΛΥ	ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ Μ.Σ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (kg)	ΑΝΑΛΥ	ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ Μ.Σ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (kg)	ΑΝΑΛΥ	ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ Μ.Σ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (kg)	ΑΝΑΛΥ	ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ Μ.Σ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (kg)	ΑΝΑΛΥ
Αγελαδινό	3,98	86.777.334	47.063	3,32	64.122.706	38.864	4,77	83.218.092	44.232	8,89	69.367.213	37.341	-0,526	63.662.974	33.558
Γίδινο	4,78	16.919.091	98.015	3,68	18.861.709	101.145	4,44	19.980.365	109.325	9,27	6.618.316	40.341	-0,550	18.020.324	100.407
Πρόβειο	6,74	66.536.336	342.615	5,58	83.020.857	414.031	4,68	83.711.695	395.625	11,03	85.115.791	413.673	-0,563	77.591.085	388.747
Αγελαδινό	4,11	9.992.202	5.467	3,37	5.339.374	3.254	4,76	9.819.902	5.046	8,95	8.378.147	4.423	-0,525	6.260.767	3.444
Γίδινο	5,16	1.116.012	6.943	3,81	1.050.523	6.379	4,61	1.206.670	7.506	9,32	692.504	4.271	-0,550	1.027.512	6.312
Πρόβειο	6,75	7.775.596	37.793	5,58	9.509.166	44.684	4,74	9.431.257	44.003	11,10	9.841.234	45.420	-0,564	8.495.634	40.303
Αγελαδινό	4,15	9.827.003	5.483	3,37	4.588.516	3.200	4,77	9.410.124	5.046	8,94	7.241.247	4.151	-0,525	6.463.674	3.657
Γίδινο	5,07	1.538.419	9.145	3,80	1.515.704	8.587	4,60	1.689.800	10.054	9,32	1.019.466	5.977	-0,550	1.421.451	8.341
Πρόβειο	6,72	8.978.926	42.752	5,62	11.471.921	53.336	4,73	11.664.779	53.569	11,11	11.885.508	54.298	-0,564	10.299.637	47.805
Αγελαδινό	4,05	9.915.033	5.394	3,34	6.285.156	4.101	4,77	9.539.848	4.837	8,91	8.007.488	4.275	-0,525	7.097.037	3.688

Εικόνα 1: Χημικές αναλύσεις νοπού γάλακτος. (2023). Elgo.gr.

Στην εικόνα 2, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά συστατικά του γάλακτος (κατσικίσιου, πρόβειου, αγελαδινού και ανθρώπινου), τα οποία εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις, σε σύγκριση με τα στοιχεία της εικόνας 1. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σύσταση μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη διατροφή του ζώου, τη φυλή στην οποία ανήκει, την ηλικία του, την εποχικότητα, τον τόπο διαβίωσης του, ενώ αποκλίσεις μπορούν να εμφανιστούν σε μεμονωμένα γαλακτοπαραγωγικά ζώα. Επεξηγηματικά αναφέρονται: fat (λίπος), solids-not-fat (στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους), lactose (λακτόζη), protein (πρωτεΐνη), casein (καζεΐνη), albumin, globulin (αλβουμίνη σφαιρίνη), non-protein nitrogen (μη πρωτεϊνικό άζωτο), ash (τέφρα) και calories (θερμίδες).

Composition	Goat	Sheep^a	Cow	Human
Fat (%)	3.8	7.9	3.6	4.0
Solids-not-fat (%)	8.9	12.0	9.0	8.9
Lactose (%)	4.1	4.9	4.7	6.9
Protein (%)	3.4	6.2	3.2	1.2
Casein (%)	2.4	4.2	2.6	0.4
Albumin, globulin (%)	0.6	1.0	0.6	0.7
Non-protein N (%)	0.4	0.8	0.2	0.5
Ash (%)	0.8	0.9	0.7	0.3
Calories/100ml	70	105	69	68

Εικόνα 2: Μέση σύσταση των κυριότερων συστατικών στο γίδινο, το πρόβειο, το αγελαδινό και το ανθρώπινο γάλα [Posati and Orr \(1976\)](#), [Jenness \(1980\)](#), [Larson and Smith \(1974\)](#) and [Haenlein and Caccese \(1984\)](#), [Anifantakis et al. \(1980\)](#).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1. Κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του γάλακτος.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του γάλακτος πρέπει να λαμβάνονται σημαντικά υπόψη κατά τον σχεδιασμό των διαδικασιών επεξεργασίας στην παραγωγική διαδικασία όχι μόνο του γάλακτος, αλλά και για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για την παραγωγή ενός οποιουδήποτε γαλακτοκομικού προϊόντος ανάλογα τα χαρακτηριστικά της διαθέσιμης πρώτης ύλης. Για παράδειγμα, η εκτίμηση του ιξώδους συντελεί στην επιλογή του κατάλληλου εξοπλισμού άντλησης του γάλακτος και στην αποφυγή εναπόθεσης υπολειμμάτων στις σωληνώσεις, ειδικά στην περίπτωση παραγωγής γάλακτος σε σκόνη. (Archana Bista et al.,2021). Επίσης, οι φυσικοχημικές ιδιότητες (ειδικό βάρος, σημείο πήξεως) είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την ανίχνευση της νοθείας του γάλακτος με νερό. Σε αυτό το κεφάλαιο θα δοθεί

ιδιαίτερη έμφαση στην ανάλυση ιδιοτήτων όπως το pH και η τιτλοδοτούμενη οξύτητα, τα οποία καθορίζουν αν το γάλα είναι κατάλληλο για θερμική επεξεργασία, καθώς και αν έχει υποστεί μικροβιολογική αλλοίωση. [58]

3.1.1. Τιτλοδοτούμενη οξύτητα

Η τιτλοδοτούμενη οξύτητα που μετράται σε ένα γάλα νωπό φρέσκο οφείλεται εν μέρει στον όξινο χαρακτήρα των καζεϊνών και σε ανόργανα άλατα όπως τα φωσφορικά και σε μικρότερο βαθμό τα κιτρικά που αποτελούν παράλληλα ρυθμιστικές ουσίες. Η τιτλοδοτούμενη οξύτητα οφείλεται επίσης στο μέτρο του βαθμού μικροβιακής ανάπτυξης από μικροοργανισμούς που υπάρχουν φυσικά στο γάλα ή από πιθανές επιμολύνσεις του και αποδίδεται στην παραγωγή γαλακτικού οξέος από τη ζύμωση της λακτόζης, που μπορεί να παραχθεί σε περίπτωση όπου δε διατηρήθηκε η αλυσίδα ψύξης κατά τη μεταφορά του από τη φάρμα στη μονάδα επεξεργασίας. Το pH και η τιτλοδοτούμενη οξύτητα είναι έννοιες ισοδύναμες αποκλειστικά σε καθαρά διαλύματα. Το γεγονός αυτό δεν παρατηρείται στο γάλα, εφόσον διαθέτει πληθώρα ρυθμιστικών ουσιών (πρωτεϊνών και αλάτων) οι οποίες μπορούν αποκρύψουν τη μεταβολή του pH, δηλαδή να το διατηρούν πρακτικά σταθερό. Συνεπώς, η λήψη του pH θα πρέπει να προσδιορίζεται παράλληλα με τη μέτρηση της οξύτητας διότι υπάρχει το ενδεχόμενο ένα γάλα στο οποίο η μικροβιακή δράση είναι μικρή και που είναι φτωχό σε στέρεο υπόλειμμα και πρωτεΐνες, δηλαδή που διαθέτει μειωμένη ρυθμιστική ικανότητα, να δώσει ένα pH πιο χαμηλό, συγκριτικά με ένα διαφορετικό γάλα το οποίο έχει καλύτερη ρυθμιστική ικανότητα και περισσότερους αναπτυχθέντες μικροοργανισμούς. [47,48]

3.1.2. Προσδιορισμός της οξύτητας

Η τιτλοδοτούμενη οξύτητα καθορίζει την ποσότητα αλκαλίου (συνήθως καυστικού νατρίου) που απαιτείται για εξουδετέρωση των οξέων του γάλακτος και την αύξηση του pH στο 8,4 που

είναι και τελικό σημείο του δείκτη φαινολοφθαλεΐνης που χρησιμοποιείται. Το αποτέλεσμα της μέτρησης αναγράφεται τις περισσότερες φορές ως ποσοστό γαλακτικού οξέος. Μολονότι το γάλα περιέχει μία ποικιλία οξέων, η έκφραση του αριθμού οξύτητας ως γαλακτικό οξύ συμβαίνει με σκοπό την απλοποίηση της διαδικασίας και τη διευκόλυνση της σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων. Η τιμή αυτή αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό το στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους στο γάλα, καθώς όσο περισσότερα φωσφορικά άλατα, πρωτεΐνες και άλλα ασθενή οξέα υπάρχουν, τόσο περισσότερο αλκάλιο απαιτείται για να ξεπεραστεί η ρυθμιστική ικανότητα του γάλακτος στην περιοχή από pH 6,6 έως 8,4. Η τιτλοδοτούμενη οξύτητα του φρέσκου κανονικού γάλακτος θα πρέπει να είναι κατά προσέγγιση 0,12-0,14% σε γαλακτικό οξύ (14-16°D). Αντίθετα, το γάλα από ζώα με μαστίτιδα, μολυσμένα με *St. agalactiae*, έχει οξύτητα 0,1 % σε γαλακτικό οξύ ή λιγότερο (10-12 °D) και pH μεγαλύτερο από 7. Όταν η οξύτητα είναι μεγαλύτερη από 0,18% σε γαλακτικό οξύ (18 °D) το γάλα είναι ακατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία. Για παράδειγμα, γάλα με οξύτητα 25 °D πήζει στους 40 °C. Οι βαθμοί Dornic (°D) με τους οποίους εκφράζεται η οξύτητα του γάλακτος αντιστοιχούν στα mL καυστικού νατρίου κανονικότητας N/9 που καταναλώνονται για εξουδετέρωση 100 mL γάλακτος. Εκτός από την προαναφερθείσα τιτλοδότηση με καυστικό νάτριο διατίθενται και έμμεσοι τρόποι αξιολόγησης της οξύτητας, όπως για παράδειγμα η δοκιμή βρασμού, η δοκιμή αλκοόλης και η δοκιμή με χρωματομετρικούς δείκτες όπως η αλιζαρόλη και η βρωμοθυμόλη. [5,6,48,49]

3.2. Μέτρηση του pH

Το pH αναφέρεται στα ιόντα του υδρογόνου και αποτελεί μέτρο του ιοντισμού ενός διαλύματος, στην προκειμένη περίπτωση του γάλακτος. Από το pH του γάλακτος εξαρτάται το πόσο σταθερό θα είναι κατά τη θερμική επεξεργασία, καθώς ένα γάλα με χαμηλό pH είναι πολύ πιθανό να πήξει κατά την άνοδο της θερμοκρασίας στις διάφορες επεξεργασίες του. Σε

αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι για κάθε βαθμό Κελσίου που αυξάνει η θερμοκρασία αυτό συνεπάγεται μείωση του pH κατά 0,01 μονάδες, γεγονός που οφείλεται στην απελευθέρωση πρωτονίων από τα άλατα ασβεστίου. Το pH του γάλακτος κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 6,6 και 6,75 με συνηθέστερη τιμή το 6,65 όταν το pH είναι χαμηλότερο από 6,5 το γάλα χαρακτηρίζεται ως όξινο και τις περισσότερες φορές απορρίπτεται από τις βιομηχανίες. Όταν το pH μειώνεται, η απώλεια της ηλεκτροστατικής απόθησης των καζεϊνών και η μείωση του φωσφορικού ασβεστίου προκαλούν αποσταθεροποίηση και πήξη του γάλακτος, γι αυτό δεν μπορεί να επεξεργαστεί θερμικά και απορρίπτεται. Το pH του γάλακτος παρουσιάζεται ιδιαίτερα αυξημένο (> 6,8) κατά το τέλος της γαλακτικής περιόδου ή όταν το ζώο υποφέρει από μαστίτιδα και οι τιμές του είναι μειωμένες στο πρωτόγαλα. Ο υπολογισμός του pH μπορεί να πραγματοποιηθεί χρωματομετρικά και ηλεκτρομετρικά. [5,6]

3.3. Προσδιορισμός του ειδικού βάρους

Ο υπολογισμός του ειδικού βάρους του γάλακτος έχει πολύ μεγάλη πρακτική σπουδαιότητα για τις βιομηχανίες, διότι σε συνδυασμό με τη λιποπεριεκτικότητα του καθιστά δυνατό τον υπολογισμό των στερεών συστατικών του γάλακτος και σε αρκετές περιπτώσεις εξάγει συμπεράσματα ως προς τη νοθεία του. Όταν γίνεται αναφορά στο ειδικό βάρος του γάλακτος, κατά κανόνα αναφέρεται σε θερμοκρασία 15°C. Το ειδικό βάρος είναι η μάζα ενός όγκου γάλακτος διαιρεμένη με τη μάζα του ίδιου όγκου νερού στην ίδια θερμοκρασία. Διαιρώντας με τον όγκο της κάθε ουσίας, το ειδικό βάρος θα μπορούσε να εκφραστεί επίσης ως λόγος της πυκνότητας του γάλακτος προς την πυκνότητα του νερού. Εξαιτίας αυτού, δε διαθέτει μονάδα μέτρησης, δηλαδή είναι μία αδιάστατη σταθερά. Το ειδικό βάρος καθορίζεται από το νερό, το στερεό υπόλειμμα χωρίς λίπος και τη φυσική κατάσταση των συστατικών του, όπως ο βαθμός κρυστάλλωσης του λίπους ή η ενυδάτωση των πρωτεϊνών. Υπάρχουν τρεις τρόποι

προσδιορισμού του ειδικού βάρους, δηλαδή η μέθοδος ζύγισης με τη βοήθεια του σβάλου, ο ζυγός Westphal και η μέθοδος του γαλακτόμετρου. [5,42]

Στον πίνακα 1 φαίνονται τα όρια στα οποία διακυμαίνεται το ειδικό βάρος του αγελαδινού, του γίδινου και του πρόβειου γάλακτος, καθώς και τα κατώτερα όρια των τιμών που συνήθως αυτά τα γάλατα εμφανίζουν.

Πίνακας 1: Μέσος όρος ειδικών βαρών και κατώτατα όρια [37]

Γάλα	Μέσος όρος	Κατώτατο όριο (ΚΤΠ)
Αγελαδινό	1,030-1,032	1,028
Γίδινο	1,032-1,035	1,032
Πρόβειο	1,036-1,037	1,035

3.3.1. Έλεγχος με γαλακτοαραιώμετρο και περιορισμοί χρήσης του

Η μέθοδος του γαλακτομέτρου λόγω της απλότητας και της ταχύτητας που διεξάγεται χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά από τις γαλακτοβιομηχανίες. Το γαλακτόμετρο είναι ένα ειδικά διαμορφωμένο πυκνόμετρο για τον υπολογισμό του ειδικού βάρους του γάλακτος και διαθέτει ένα βαθμολογημένο στέλεχος από το 20 έως το 40. Η κλίμακα αυτή αντιστοιχεί σε ειδικά βάρη 1,020-1,040. Για τη μέτρηση του ειδικού βάρους ενός δείγματος νωπού γάλακτος θα πρέπει λίγο πριν από την εξέταση να γίνεται θέρμανση του στους 40°C και καλή ανάδευση, ώστε το λίπος να διασκορπίζεται ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα του δείγματος. Έπειτα, η θερμοκρασία θα πρέπει να ρυθμίζεται όσο το δυνατόν εγγύτερα στους 15°C, εφόσον αυτή είναι η θερμοκρασία αναφοράς του οργάνου. Επίσης, όταν το δείγμα εισάγεται στο γυάλινο κύλινδρο δε θα πρέπει να ενσωματώνεται αέρας στη μάζα του γάλακτος ή/και να

σχηματίζονται φυσαλίδες στην επιφάνεια του, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία σφαλμάτων. Μόλις ισορροπήσει το γαλακτόμετρο, λαμβάνεται η ένδειξη του κατώτερου σημείου του μηνίσκου που σχηματίζει το γάλα. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι όταν το γάλα λαμβάνεται από μαστό της αγελάδας με θερμοκρασία 38 °C, το λίπος του βρίσκεται σε υγρή κατάσταση με σημαντική ποσότητα αερίων, κυρίως διοξειδίου του άνθρακα, υπό μορφή μικρών φυσαλίδων μέχρι 10% κατ' όγκο και έτσι το ειδικό βάρος φαίνεται να είναι μικρότερο. Κατά την πτώση της θερμοκρασίας του γάλακτος, τα λιποσφαιρίδια αρχίζουν να στερεοποιούνται με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα και το ειδικό βάρος αρχίζει να αυξάνεται. Η προοδευτική αυτή μεταβολή του ειδικού βάρους διαρκεί λίγες ώρες και παρατηρείται πάντοτε στο γάλα πρόσφατης αλμέξεως. Παρά το γεγονός ότι η αύξηση αυτή του ειδικού βάρους είναι της τάξεως του 0,001, στην πράξη η μέτρηση πραγματοποιείται εφόσον έχει παρέλθει μία ώρα από την άμελξη. [5]

3.3.2. Απαραίτητες διορθώσεις στο ειδικό βάρος

Η κλίμακα του γαλακτόμετρου φέρει συνήθως μόνο τα δύο τελευταία ψηφία του ειδικού βάρους. Πρακτικά, επειδή είναι δύσκολο να προσαρμόζεται η θερμοκρασία του δείγματος στους 15 °C, θα πρέπει να γίνεται διόρθωση της ένδειξης ώστε η μέτρηση να αναφέρεται πάντοτε στη θερμοκρασία των 15 °C. Η θερμοκρασία του γάλακτος ελέγχεται αμέσως μετά τη λήψη της τιμής του ειδικού βάρους και για κάθε βαθμό πάνω τους 15°C προστίθεται 0,0002 μονάδες στην ευρεθείσα τιμή για το ειδικό βάρος. Η αύξηση αυτή του ειδικού βάρους κατά την άνοδο της θερμοκρασίας οφείλεται στο νερό που συνδέεται με τις πρωτεΐνες και τις μεμβράνες των λιπαρών σφαιριδίων, στην καθίζηση αλάτων καθώς και σε αλλαγές στην κατάσταση του λίπους που συμβαίνουν όταν το γάλα θερμαίνεται. Στη βιομηχανία του γάλακτος οι διορθώσεις αυτές γίνονται πιο γρήγορα με τη χρησιμοποίηση ειδικών πινάκων.

Το ειδικό βάρος του αγελαδινού γάλακτος κυμαίνεται γύρω από το 1.032. Κατά τη νοθεία του γάλακτος με νερό ειδικό βάρος μειώνεται, ωστόσο μπορεί να προσαρμοστεί με την προσθήκη άλλων ξένων ουσιών, για το λόγο αυτό πρέπει να ελέγχονται παράλληλα επιπλέον ιδιότητες όπως το σημείο πήξεως. [5,6]

Το σημείο πήξεως θα αναλυθεί εξονυχιστικά στο πέμπτο κεφάλαιο, δίνοντας έμφαση στη χρησιμότητά του για την ανίχνευση της νοθείας του γάλακτος με νερό, καθώς και σε παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται. Ακολουθεί εικόνα στην οποία παρουσιάζονται οι ιδιότητες του κατσικίσιου, του πρόβειου και του αγελαδινού γάλακτος από αριστερά προς τα δεξιά. Οι ιδιότητες που φαίνονται στην εικόνα 3 είναι: specific gravity (ειδικό βάρος), viscosity (ιξώδες), surface tension (επιφανειακή τάση), conductivity (αγωγιμότητα), refractive index (δείκτης διάθλασης), freezing point (σημείο κατάψυξης), acidity (οξύτητα), pH

Properties	Goat milk ^a	Sheep milk ^b	Cow milk ^c
Specific gravity (density)	1.029–1.039	1.0347–1.0384	1.0231–1.0398
Viscosity, C_p	2.12	2.86–3.93	2.0
Surface tension (Dynes/cm)	52.0	44.94–48.70	42.3–52.1
Conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	0.0043–0.0139	0.0038	0.0040–0.0055
Refractive index	1.450±0.39	1.3492–1.3497	1.451±0.35
Freezing point ($^{\circ}\text{C}$)	0.540–0.573	0.570	0.530–0.570
Acidity (lactic acid %)	0.14–0.23	0.22–0.25	0.15–0.18
pH	6.50–6.80	6.51–6.85	6.65–6.71

Εικόνα 3: Ορισμένες φυσικές ιδιότητες του κατσικίσιου, πρόβειου και αγελαδινού γάλακτος (a) Juárez and Ramos (1986), (b) Kurkdjian and Gabrielian (1962) and Haenlein and Wendorff (2006), (c) Jenness et al. (1974).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1. Μέθοδοι ανίχνευσης νοθείας στο γάλα

Ο ποιοτικός προσδιορισμός της νοθείας επιτυγχάνεται εύκολα μέσω χημικών αντιδράσεων. Την ίδια ευκολία δεν παρουσιάζουν οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ποσοτική ανίχνευση της νοθείας στο γάλα, καθώς ο εντοπισμός της επακριβούς ποσότητας του νοθεύματος, εξαρτάται από το είδος της ξένης ουσίας που έχει προστεθεί σε αυτό. Ωστόσο, οι τεχνικές ποσοτικής ανάλυσης θα πρέπει να είναι πολύ εξειδικευμένες και ταχείες, ώστε να αποφεύγονται περιστατικά αθώωσης παραβατικής συμπεριφοράς (Garcia, Sanvido, Saraiva, Zacca, Cosso, & Eberlin, 2012). Για παράδειγμα, η υγρή χρωματογραφία (LC) και ενζυμική ανοσοδοκιμασία (ELISA) είναι οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των ξένων προστιθέμενων πρωτεϊνών. [11]

4.1.1. Μέθοδοι ανίχνευσης νοθείας με ανάμιξη γάλακτος από διαφορετικά είδη

Η αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης (PCR) και ηλεκτροφόρηση σε πηκτή πολυακρυλαμιδίου (PAGE) είναι δύο πολύ χρήσιμες τεχνικές για την ανίχνευση της νοθείας με ανάμειξη γαλάτων που προέρχονται από διαφορετικά είδη. Βέβαια, εξαιτίας του γενετικού και μη πολυμορφισμού, η ποσοτική ανίχνευση αυτού του είδους της νοθείας περιπλέκεται περισσότερο (Recio, Perez-Rodríguez, Ramos, & Amigo, 1997). Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανοσοχημική τεχνική της έμμεσης ανταγωνιστικής ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της παραποίησης του κατσικίσιου γάλακτος με αγελαδινό, πρόβειο και βουβαλίσιο γάλα (Hurley et al. 2004). Επιπλέον, με την PCR έχει ανιχνευθεί η νοθεία του αιγοπρόβειου γάλακτος με αγελαδινό γάλα (Banja et al. 2001), καθώς και η ανίχνευση αγελαδινού γάλακτος σε πρόβειο (López-Calleja et al. 2004). Πρακτική εφαρμογή για την εύρεση της ποσότητας αγελαδινού γάλακτος σε κατσικίσιο, μέσω προσδιορισμού των μοριακών μαζών ποικίλων πρωτεϊνών, έχει παρουσιάσει ο συνδυασμός

των μεθόδων της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης και φασματομετρίας μάζας με ηλεκτροψεκασμό (HPLC/ESIMS) (Chen et al. 2004). [11]

4.1.2. Αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης

Η τεχνική (PCR) βασίζεται στον πολλαπλασιασμό συγκεκριμένων αλληλουχιών DNA του γενετικού υλικού διαφόρων ειδών. Μέσω της PCR μπορεί να γίνει επιτυχής διάκριση της νοθείας που πραγματοποιείται από ανάμειξη γάλακτος διαφορετικών ειδών. Για παράδειγμα, έχουν ανιχνευθεί οι β καζεΐνες αγελαδινού ή βουβαλίσσιου γάλακτος σε κατσικίσιο και πρόβειο γάλα μέσω της ειδικής για την αλληλουχία επιβράδυνσης που πραγματοποιείται με έναν παράγοντα παρεμβολής κατά την ηλεκτροφόρηση σε πηκτή αгарόζης (Plath et al. 1997). Επίσης, με την PCR έχει μελετηθεί η πρόσμιξη αγελαδινού με βουβαλίσσιο γάλα σε ποσοστό έως 0,5% με τη χρήση εκκινητών που βασίζονται στα μιτοχονδριακά γονίδια 12S rRNA της αγελάδας. Επιπροσθέτως, η διπλή PCR κατά την οποία χρησιμοποιούνται δύο ζεύγη εκκινητών που στοχεύουν στην περιοχή του μιτοχονδριακού βρόχου D, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την ταυτοποίηση έως και 1% αγελαδινού σε κατσικίσιο γάλα (Kotowich et al. 2007). [2,33]

Ωστόσο, οι μέθοδοι ανάλυσης DNA είναι χρονοβόρες, δαπανηρές και αποτελούν ιδιαίτερα επίπονες μεθόδους, καθώς απαιτείται ειδική προκατεργασία του δείγματος. Οι μέθοδοι ανάλυσης DNA διαθέτουν μεγαλύτερη ευαισθησία και αξιοπιστία (Hassoun et al., 2020; Li et al., 2020) συγκριτικά με μεθόδους ανάλυσης πρωτεϊνών ή λιπαρών οξέων, διότι κατά τις διαφορές θερμικές και χημικές επεξεργασίες το γενετικό υλικό παραμένει αμετάβλητο (Ganopoulos et al., 2013; Kamal and Karoui, 2015). Εντούτοις, οι συγκεκριμένες μέθοδοι απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος, (Pereira et al., 2020; Rau et al., 2020), είναι δαπανηρές καταστροφικές και χρονοβόρες και το προσωπικό που καταπιάνεται με την εκπόνησή τους πρέπει να είναι κατάλληλα εκπαιδευμένο (Fengou et al., 2021a). [2,12]

4.1.3. Χρωματογραφικές μέθοδοι ανίχνευσης

Οι χρωματογραφικές μέθοδοι εφαρμόζονται κυρίως για τον ποιοτικό προσδιορισμό και την ποσοτική ανίχνευση μεμονωμένων συστατικών σε πολύπλοκα μείγματα, μέσω της χρήσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Αξιοποιούνται για την ποσοτικοποίηση μειγμάτων που προέρχονται από την ανάμιξη μεταξύ διαφορετικών ειδών γάλακτος και ξένων ουσιών, που προστίθενται σκόπιμα στο γάλα και τα προϊόντα του, συμπεριλαμβανομένων αντιβιοτικών, φυτοφαρμάκων και άλλων προσθέτων. Οι καθιερωμένες μεθοδολογίες χρωματογραφικών μεθόδων διαθέτουν υψηλή ευαισθησία, είναι ικανές για την ανάλυση πολύπλοκων υποστρωμάτων δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα, ενώ παράλληλα μπορούν να αναγνωρίσουν και να ταυτοποιήσουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων. Εντούτοις, η HPLC είναι μία καταστρεπτική μέθοδος που απαιτεί μεγάλη ποσότητα αναλυόμενου δείγματος και μεγάλους χρόνους ανάλυσης. Η χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (RP-HPLC) είναι μια τεχνική χρωματογραφικού διαχωρισμού που βασίζεται στην υδροφοβικότητα των προς ανάλυση ουσιών. Η χρωματογραφία αντίστροφης φάσης σε συνδυασμό με υγρή χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (LC-MS) έχει εφαρμοστεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό και την αποκάλυψη της δομής των γλυκομακροπεπτιδίων (GMPs) με υψηλή ακρίβεια και αξιοπιστία (Molle και Leonil 2005). Η ίδια μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση αγελαδινού γάλακτος σε κατσικίσιο και πρόβειο μέσω της ανάλυσης των πρωτεϊνών του ορού των διάφορων ειδών (a-La, b-Lg) (Velooso et al. 2004). Ωστόσο, δεν μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ κατσικίσιου και πρόβειου γάλακτος εξαιτίας των παρόμοιων χρόνων που παρουσιάζουν οι πρωτεΐνες του ορού των συγκεκριμένων ειδών κατά την κατακρήμνιση. [1,2,8,33]

4.1.4. Μέθοδοι ηλεκτρομετανάστευσης

Ο διαχωρισμός των πρωτεϊνών του γάλακτος με ποικίλους τρόπους ηλεκτροφόρησης συνιστά έναν από τα πιο διαδεδομένα μέσα για την πιστοποίηση της γνησιότητας ακόμη και σε πολύ μικρά ποσοστά νοθείας, της τάξεως 1% περιεκτικότητας αγελαδινού σε κατσικίσιο γάλα (Strange et al. 1992). Η τεχνική της ηλεκτροφόρησης σε πηκτή πολυακρυλαμιδίου (PAGE) χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της παρουσίας ξένων πρωτεϊνών με βάση τις διαφορετικές μοριακές μάζες και του σχήματος πρωτεϊνών που προέρχονται από τα διάφορα γαλακτοφόρα ζώα. Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου έχει αποδειχθεί η παρουσία αγελαδινού γάλακτος σε αιγοπρόβειο σε ποσοστό 25% (Tamime et al. 1999). Επίσης, μέσω τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης καζεϊνών και πρωτεϊνών του ορού γάλακτος είναι δυνατή η ανίχνευση νοθείας με αγελαδινό σε ποσοστό 1-2% (De Jong et al. 1993- Recio et al. 1997- Cartoni et al. 1999). Η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση είναι μία αξιόπιστη και γρήγορη τεχνική με υψηλή ανάλυση που απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος και δίνει έγκυρους ποσοτικούς προσδιορισμούς. Επιπλέον, το κόστος ανάλυσης είναι χαμηλό εφόσον δεν απαιτούνται βάσει πρωτοκόλλου επικαλυμμένα τριχοειδή. Εντούτοις, διαθέτει κακή αναπαραγωγικότητα, μικρή απόδοση και χαμηλή ικανότητα φόρτωσης δειγμάτων εξαιτίας μη αποτελεσματικών διεπιφανειών ανάμεσα στις δύο διαχωριστικές διαστάσεις (Huang et al. 2006). Οι δύο διαστάσεις διαχωρισμού αναφέρονται συνήθως σε διαφορετικές πτυχές της ανάλυσης, που συχνά περιλαμβάνουν τον ταυτόχρονο διαχωρισμό μορίων με βάση διαφορετικές ιδιότητες. Αυτές οι διακρίσεις μπορούν να αντιπροσωπεύουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως το μέγεθος του μορίου, το φορτίο ή άλλα χαρακτηριστικά, ανάλογα με τους αναλυτικούς στόχους. [33].

4.2. Οργανοληπτικός έλεγχος

Η μέθοδος αξιολόγησης μέσω των οργάνων των αισθήσεων αποτελεί κύριο ποιοτικό έλεγχο του γάλακτος, κατά τον οποίο ελέγχεται η εμφάνιση, η γεύση και η οσμή του προϊόντος και

αναλύεται το περιεχόμενο σε λιπαρά, στερεά και πρωτεΐνες. Ωστόσο, ο αισθητηριακός έλεγχος δεν επαρκεί, προκειμένου να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα και για το λόγο αυτό συνδυάζεται με ειδικές τεχνικές που αποσκοπούν στην ανίχνευση της νοθείας. Για την ίδια αιτία, η επιστημονική κοινότητα έχει αναπτύξει διάφορες τεχνολογίες τεχνητής νοημοσύνης, με την ηλεκτρονική γλώσσα να ξεχωρίζει ως μια από τις πιο προηγμένες και εμπορικά επιτυχημένες. Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής γλώσσας βασίζεται στην ανάλυση φυσικών, χημικών ή/και βιοχημικών ιδιοτήτων, όπου μέσω των αισθητήρων του δικτύου της αυτές ιδιότητες μετατρέπονται σε αναλυτικά στοιχεία. Οι 36 αισθητήρες υψηλής σταθερότητας και διασταυρούμενης ευαισθησίας, ρυθμιζόμενης εξειδίκευσης και εκλεκτικότητας, επιτρέπουν την επιτυχή αναγνώριση 5 βασικών γευστικών προτύπων, όπου σε συνδυασμό με μια κατάλληλη στατιστική επεξεργασία παρέχουν χαμηλού κόστους γρήγορες και εύκολες μετρήσεις. Ακόμη, η ηλεκτρονική γλώσσα έχει αξιοποιηθεί για την ανίχνευση νοθείας προσθήκης κατσικίσιου γάλακτος σε βοδινό κατσικίσιο (Dias, Peres, Veloso, Reis, Vilas-Boas, & Machado, 2009). Μελλοντικά, η ενσωμάτωση ενός συστήματος ηλεκτρονικής γλώσσας συνεχών μετρήσεων σε μια βιομηχανική γραμμή παραγωγή θα επέφερε αρκετά οφέλη, συμπεριλαμβανομένης της ευκολίας και της αυτοματοποίησης της παρακολούθησης της εξέλιξης και της ιχνηλασιμότητας της γραμμής παραγωγής. [9,11,20]

4.3. Μέθοδοι φασματοσκοπίας

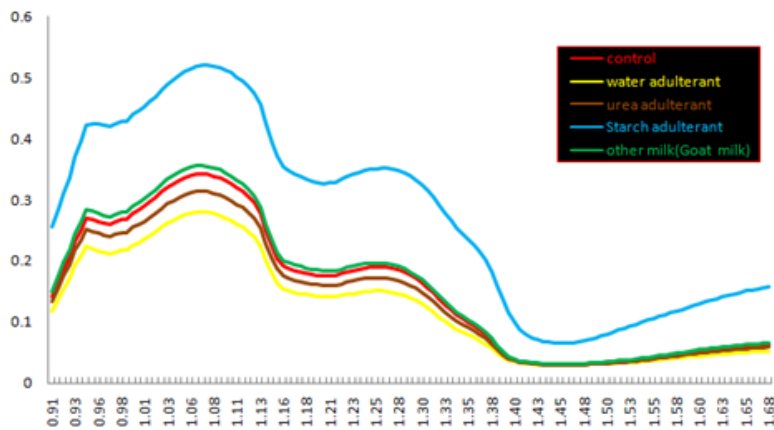
Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέρχεται από την ύλη προκαλεί δονητικές ή/και περιστροφικές κινήσεις των μορίων μέσω μοριακών δεσμών και αυτό συνεπάγεται διαφορετική απορρόφηση ενέργειας. Μέσω της ανάλυσης της απορροφούμενης ενέργειας μπορεί να προσδιοριστεί η χημική σύσταση ενός πολύπλοκου μείγματος. Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), ένα είδος MIR, αποτελεί μια προηγμένη τεχνική ανάλυσης που επιτρέπει την άμεση και ταχεία απεικόνιση ενός ολοκληρωμένου

φάσματος ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, καλύπτοντας το εύρος από 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} του φάσματος. Αυτή η τεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανάλυση δειγμάτων γάλακτος καθώς και για την πρόβλεψη της περιεκτικότητάς τους σε λιπίδια, πρωτεΐνες και λακτόζη κατά πρωτόκολλο των διαφόρων χωρών. Η Διεθνής Επιτροπή Γεωργικής Έρευνας της Ινδίας (ICAR) έχει επισήμως αναγνωρίσει τη φασματοφωτομετρία FTIR ως το εδραιωμένο σύστημα ρουτίνας για την ανάλυση των συστατικών του γάλακτος, γεγονός που αποτελεί απόδειξη αποτελεσματικότητας και της αξιοπιστίας της ως αναλυτικής μεθόδου.[33]

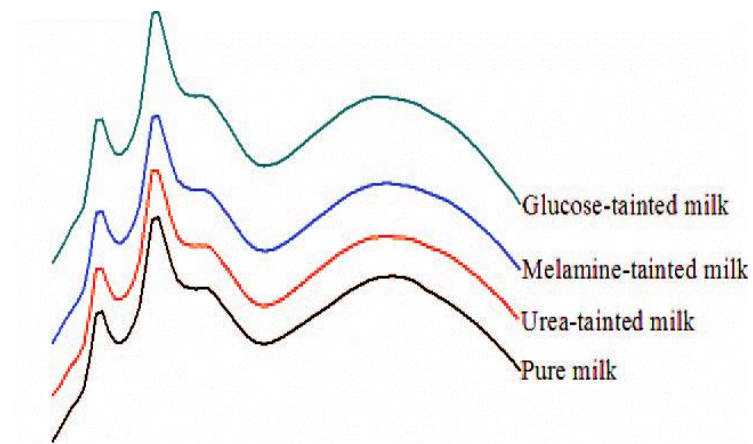
4.3.1. Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου

Μέσω της χρήσης της φασματοσκοπίας υπερύθρων (IR), παρέχεται η δυνατότητα ανάλυσης δειγμάτων με πολύ μικρή ή μηδαμινή προετοιμασία, εξοικονομώντας έτσι χρόνο και πόρους. Η εξοικονόμηση χρόνου επιτυγχάνεται παράλληλα με την ευκολία χρήσης της και την ταχεία συλλογή δεδομένων. Πρόκειται για μια τεχνική με υψηλή ευαισθησία και εξειδίκευση, και η ικανότητά της να λειτουργεί ως τεχνική "δακτυλικών αποτυπωμάτων" αυξάνει την ευελιξία της. Η φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (MIR) (2500 έως 25.000 nm) και εγγύς υπερύθρου (NIR) (800–2500 nm) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό διαφόρων ιδιοτήτων του γάλακτος, (π.χ. προσδιορισμός λίπους, πρωτεΐνης ή λακτόζη), όπως και για τον προσδιορισμό της ποσότητας γάλακτος διαφορετικού από αυτό που αναγράφεται σε μία συσκευασία (Hassoun et al., 2020). Επίσης, μέσω του εγγύς υπερύθρου έχει ανιχνευτεί η προσθήκη νερού, ουρίας, αμύλου και κατσίκισιου γάλακτος σε αγελαδινό (εικόνα 4). Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου (MIR) σε συνδυασμό με τη δισδιάστατη (2D) συσχέτιση έχει εφαρμοστεί για την ανίχνευση πιθανών νοθειών στο γάλα, συμπεριλαμβανομένων των ουσιών όπως η μελαμίνη, η ουρία, η γλυκόζη και η υδροχλωρική τετρακυκλίνη (He et al., 2010). Η μέθοδος επιδιώκει τον εντοπισμό διακυμάνσεων στα φάσματα που προκύπτουν από τον έλεγχο του φυσικού γάλακτος σε σύγκριση με εκείνα του

νοθευμένου γάλακτος. Τα παρατηρούμενα αποτελέσματα έδειξαν διαφοροποιήσεις στις θέσεις και τα σχήματα των κορυφών των φασμάτων, αποδεικνύοντας την ικανότητα της μεθόδου να ανιχνεύει τη νοθεία στο γάλα αξιοπίστως και με μεγάλη ευαισθησία. Το ίδιο συνέβη και κατά την περίπτωση μελέτης νοθείας με διττανθρακικό και κιτρικό νάτριο σε ποσοστά 0,05% και 0,075% αντιστοίχως (He et al. 2010; Cassoli et al. 2011). [27,2]



Εικόνα 4: Φάσματος NIR για το φυσικό (καθαρό) γάλα και το νοθευμένο. Mohammed Abdallah Musa and Shuming Yang. (2020, December)



Εικόνα 5: Συμβατικά μονοδιάστατα φάσματα NIR καθαρού και νοθευμένου γάλακτος. Renjie Yang, Rong Liu, Kexin Xu, Yanrong Yang. (2013, December).

4.3.2 Ολική ανάκλαση και ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων

Η μελέτη της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR) μέσου υπερύθρου έχει χρησιμοποιηθεί μεταξύ άλλων για την πρόβλεψη της σύστασης των πρωτεϊνών του γάλακτος (Rutten et al., 2011) και των ανόργανων συστατικών του (Soyeurt et al., 2009). Επίσης, έχουν μελετηθεί οι ιδιότητες πήξης του γάλακτος (De Marchi and Toffanin, 2013), η οξύτητα του (De Marchi et al., 2009b), η νοθεία με μελαμίνη (Balabin and Smirnov, 2011) και η περιεκτικότητα σε κετονικά σώματα (van der Drift et al., 2012). Η ανάλυση ολικής ανάκλασης MIRS σε συνδυασμό με την διακριτική ανάλυση των μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS-DA) που αποτελεί έναν ευέλικτο αλγόριθμο, έχουν εφαρμοστεί για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του νερού και άλλων προσμίξεων σε δείγματα γάλακτος που περιέχουν από έναν έως πέντε τύπος νοθείας σε συγκεντρώσεις από 0,5 έως 10% w/v. (Nicolaou et al., 2010, Zhang et al., 2014). Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι γρήγορη και απλή, δεν προϋποθέτει προεπεξεργασία του δείγματος, ενώ απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος (30 μ L). Συνεπώς, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στις γαλακτοβιομηχανίες. Εντούτοις, όταν το δείγμα περιέχει μόνο νερό η μελέτη του είναι δύσκολη με ψευδώς θετικά και ψευδώς αρνητικά 4 % και 3,2 % αντίστοιχα, στο σύνολο των εξεταζομένων δοκιμών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο νερό που εμπεριέχεται φυσικά στο γάλα καθώς και στις διακυμάνσεις αυτού μεταξύ των δειγμάτων. [25,26]

4.3.3. Μέθοδοι φασματοσκοπίας και χημειομετρίας

Οι εξελίξεις στα όργανα φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) και ο συνδυασμός τους με χημειομετρικές μεθόδους έχουν καταστήσει την τεχνική αυτή ένα αποτελεσματικό εργαλείο για τον έλεγχο της γνησιότητας του γάλακτος που χρησιμοποιείται για την ομαδοποίηση ή την ταξινόμηση άγνωστων δειγμάτων με παρόμοια χαρακτηριστικά, όπως και για τον ποσοτικό εντοπισμό νοθευμένων αναλυόμενων ουσιών σε δείγματα. (Rodriguez-Saona and Allendorf

2011). Λόγω των πολύπλοκων φασμάτων που λαμβάνονται κατά την ανάλυση των δειγμάτων, η χημειομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται συνήθως για να συμβάλει στην ευκολότερη ερμηνεία των δονητικών φασμάτων. Σύμφωνα με το Διεθνή Σύνδεσμο Χημειομετρίας (International Chemometrics Society), η χημειομετρία είναι ο κλάδος της χημείας που χρησιμοποιεί μαθηματικές και στατιστικές μεθόδους για το σχεδιασμό ή την επιλογή βέλτιστων διαδικασιών μέτρησης και πειραμάτων προκειμένου να παρέχει τη μέγιστη δυνατή χημική πληροφορία μέσω της ανάλυσης χημικών δεδομένων. [15,25]

- **Αντιπαραβολή HPLC και Φασματοσκοπικών Τεχνικών**

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές, παρέχουν υψηλή ευαισθησία και επιλεκτικότητα στην ανίχνευση συγκεκριμένων νοθευτικών ουσιών, ενώ είναι ικανές να εντοπίζουν ενώσεις σε μικρότερες συγκεντρώσεις από την HPLC. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές κατά κανόνα απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος, καθιστώντας δυνατή την ταχεία διεξαγωγή της ανάλυσης, σε αντίθεση με την HPLC, η οποία απαιτεί συχνά πολύπλοκες διαδικασίες εκχύλισης και μεγάλα στάδια καθαρισμού του δείγματος, με συνέπεια την αύξηση του χρόνου και του κόστους της ανάλυσης. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές εξασφαλίζουν σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς ανάλυσης σε σύγκριση με την HPLC, προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο, τη δυνατότητα γρήγορης και αποτελεσματικής εξαγωγής πληροφοριών από τα δείγματα. Επιπροσθέτως, δύνανται να παρέχουν εποπτεία σε πραγματικό χρόνο χωρίς να καταστρέφεται το προς ανάλυση δείγμα. Η φασματοσκοπία IR είναι μία περισσότερο βιώσιμη τεχνική όσον αφορά το κόστος ανά ανάλυση και την επένδυση σε εξοπλισμό σε σύγκριση με την HPLC, καθώς η τελευταία απαιτεί ακριβά μηχανήματα και αναλώσιμα υλικά, γεγονός που την καθιστά λιγότερο ελκυστική για ορισμένα εργαστήρια ή κέντρα ελέγχου. Εκτός των προαναφερθέντων, τα φασματικά δεδομένα λαμβάνονται με αυτόματο τρόπο και παρέχουν πληροφορίες για πολλές φυσικοχημικές και μοριακές ιδιότητες του δείγματος, λειτουργώντας ως ένα μοναδικό «δαχτυλικό αποτύπωμα». Χειρωνακτικά εργαλεία μπορούν επίσης να

χρησιμοποιηθούν σε επίπεδο αγροκτήματος για την αδιάλειπτη διαδικτυακή παρακολούθηση. Ταυτόχρονα, τα φασματικά δεδομένα μπορούν να αποθηκευτούν και να επανεκτιμηθούν οι παλαιότερες καταχωρήσεις όταν διατίθενται νέες μετρήσεις. [8,25]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

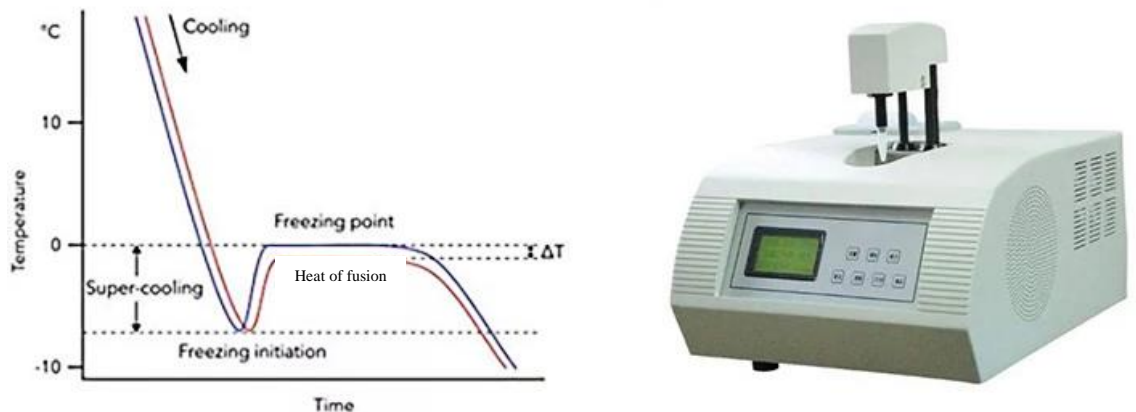
5.1. Ανίχνευση νοθείας στο γάλα με τη χρήση κρυσκοπίου

Το σημείο πήξεως αποτελεί μία από τις πιο σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες του γάλακτος που αξιοποιείται για την εκτίμηση της νοθείας του γάλακτος με προσθήκη νερού. Το σημείο πήξεως εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση της λακτόζης, συνεπώς κατά την προσθήκη νερού ο συγκεκριμένος υδατάνθρακας αραιώνεται σε μεγαλύτερο όγκο διαλύτη και το σημείο πήξεως παρουσιάζει αύξηση. Η μέτρηση του σημείου πήξεως επιτυγχάνεται μέσω του κρυσκοπίου μίας συσκευής σχετικά χαμηλού κόστους που πραγματοποιεί αναλύσεις σε σύντομους χρόνους, γι' αυτό και κατέχει εξέχουσα θέση στις βιομηχανίες γάλακτος. Ωστόσο, την ίδια ευκολία δεν παρουσιάζει η ανίχνευση ξένου προστιθέμενο γάλακτος μέσω κρυσκοπίου, καθώς σε αυτό εμπεριέχονται διαλυμένες ουσίες που επίσης επηρεάζουν τη μέτρηση και οι οποίες ποικίλουν ανάλογα το είδος.

5.1.1. Λειτουργία του κρυσκοπίου

Παλαιότερα για τον προσδιορισμό του σημείου πήξεως του γάλακτος χρησιμοποιούνταν η κρυσκοπική συσκευή Hortvet, της οποίας η αρχή λειτουργίας έχει αξιοποιηθεί για την ανάπτυξη ημιαυτόματων και άλλων συσκευών που επιτρέπουν την εξέταση μεγάλου αριθμού δειγμάτων ανά ώρα. Τα περισσότερα σύγχρονα κρυσκοπικά όργανα λειτουργούν με τον ακόλουθο τρόπο: το δείγμα τοποθετείται σε μείγμα ψύξης και υπερψύχεται (χωρίς να αναδεύεται) με ελεγχόμενο ρυθμό σε προκαθορισμένη θερμοκρασία κάτω από το σημείο κατάψυξης του (5-7°C). Κατά την υπέρψυξη το διάλυμα παραμένει υγρό, ενόσω τα μόριά του αναδιοργανώνονται σε πυρήνες κρυστάλλωσης (Fahrenheit, 1714). Στη συνέχεια διεγείρεται η στιγμιαία κρυστάλλωση με έντονη ανάδευση (μηχανική δόνηση) που οφείλεται πιθανόν στην ομοιόμορφη διασπορά των πυρήνων κρυστάλλωσης. Αυτό συνεπάγεται την άνοδο της θερμοκρασίας ως το σημείο πήξεως του γάλακτος, το οποίο ισοδυναμεί με το σημείο όπου η

θερμότητα κρυστάλλωσης εξισορροπείται από θερμότητα που αποβάλλεται από το δείγμα κατά την υπέρψυξή του. (Knauer, 1990). [5,16,54,55,59]



Εικόνα 6: Υπέρψυξη του νερού (μπλε χρώμα) και του γάλακτος

- **Βασικές αρχές κρυσκοπίας**

1. Όταν ένα διάλυμα ψύχεται, παρουσιάζεται το φαινόμενο της υπέρψυξης κατά τη διάρκεια του οποίου η θερμοκρασία του διαλύματος μειώνεται χαμηλότερα από το σημείο κατάψυξης και στη συνέχεια επαναφέρεται σε αυτό, με αποτέλεσμα να παρατηρείται και πήξη.
2. Έως ότου πήξει το διάλυμα η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται. [5]

5.1.2. Χρήσεις κρυσκοπίου

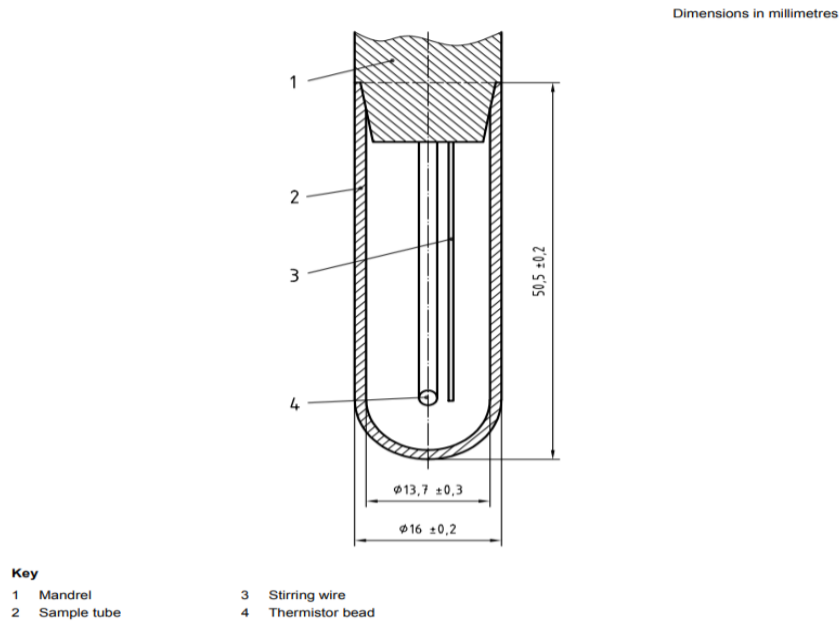
Οι κρυσκοπικές συσκευές προσδιορίζουν το σημείο πήξεως με μεγάλη ταχύτητα και υψηλή ακρίβεια. Διαθέτουν μέγιστο χρόνο ανάλυσης τα δύο λεπτά, ενώ ο απαιτούμενος όγκος γάλακτος προς ανάλυση είναι της τάξεως των μερικών mL (συνήθως δύο). Τα κρυσκόπια είναι εύκολα στη χρήση και η αρχή λειτουργίας τους μπορεί να αξιοποιηθεί για την μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης ενός ευρέως φάσματος ουσιών. Δεδομένου ότι ουσίες που βρίσκονται διαλυμένες σε κάποιον υγρό διαλύτη προκαλούν, ανάλογα με τη μοριακότητά τους, πτώση του σημείου πήξεως, η μέτρηση αυτής της ιδιότητας μπορεί να προσδιορίσει την ωσμωτική πίεση

αραιών βιολογικών και υδατικών διαλυμάτων. Ωστόσο, η χρήση τους περιορίζεται σε αραιά διαλύματα χαμηλού ιξώδους, ενώ δεν βρίσκει εφαρμογές σε πυκνά κολλοειδή διαλείμματα, των οποίων η μέτρηση της οσμωτικής πίεσης απαιτεί ακριβότερο εξοπλισμό. [57]

5.1.3. Βασικά μέρη κρυοσκοπικής συσκευής

Το κρυοσκόπιο αποτελείται από μια συσκευή ψύξης που ελέγχεται θερμοστατικά, έναν αισθητήρα θερμίστορ με συναφές κύκλωμα, μια συσκευή ανάγνωσης, έναν αναδευτήρα και μια συσκευή κρυστάλλωσης (εικόνα 7). Ως κατάλληλο μέσο για την ψύξη του δείγματος συνιστάται ένα υδατικό διάλυμα προπυλενογλυκόλης 33% (κατ' όγκο). Στη θέση μέτρησης, ο βολβός του θερμίστορ (termistor bead) πρέπει να τοποθετείται επί του άξονα του δείγματος, διατηρώντας ισορροπημένες αποστάσεις τόσο από τα εσωτερικά τοιχώματα όσο και από τον εσωτερικό πυθμένα της κυψελίδας (sample tube). Το σύρμα ανάδευσης (stirring wire) πρέπει να δονείται πλευρικά με πλάτος 2 mm έως 3 mm, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη θερμοκρασία εντός του δοκιμαστικού τμήματος κατά την ψύξη. Όσο συμβαίνει η ανάδευση, το σύρμα δεν πρέπει να έρθει σε επαφή με τον γυάλινο αισθητήρα ή τα τοιχώματα του σωλήνα για να αποφευχθεί κάθε πιθανή επίδραση στη μέτρηση ή τη λειτουργία του θερμίστορ. Για την κατάψυξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί το σύρμα ανάδευσης αυξάνοντας το πλάτος της δόνησης για 1 έως 2s, έτσι ώστε το σύρμα ανάδευσης να προσκρούει στο τοίχωμα του δοκιμαστικού σωλήνα.

[30]



Εικόνα 7 :Στοιχεία κρυοσκοπίου με θερμικό αντίσταση

5.2. Συσχετισμός σημείου πήξεως νερού-γάλακτος

Το σημείο πήξης είναι η θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρείται στερεοποίηση ενός υγρού λόγω μείωσης της εσωτερικής ενέργειας του συστήματός του. Στην περίπτωση του νερού, το σημείο πήξης είναι 0 °C σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο, το σημείο πήξης ενός υγρού που αποτελείται από νερό και διαλυμένες ουσίες μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με το νερό, καθώς η παρουσία διαλυμένων ουσιών μειώνει το σημείο έναρξης σχηματισμού πυρήνων κρυστάλλων. Το γάλα αποτελείται κυρίως από νερό, συνεπώς το σημείο πήξεως του μια πολύ σταθερή ιδιότητά του που μπορεί παρά ταύτα να υποστεί μικρές διακυμάνσεις λόγω τροποποιήσεων της σύνθεσης των συστατικών του και κυρίως λόγω των διακυμάνσεων στη λακτόζη. Μεγαλύτερες ανοδικές τροποποιήσεις, μπορεί να υποστεί κατά την αραίωση του, όπου παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης της λακτόζης, εξαιτίας δόλιων ενεργειών ή εξαιτίας λάθους χειρισμού κατά την παραγωγική διαδικασία. Η ανάμιξη διαφορετικών ειδών γάλακτος μπορεί επίσης να επηρεάσει το σημείο πήξεως του γάλακτος, ανάλογα το είδος του γάλακτος και την ποσότητα που χρησιμοποιείται για νοθεία. [29,35]

5.3. Παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο πήξεως του γάλακτος

Το σημείο πήξεως του γάλακτος είναι μία από τις πιο σταθερές φυσικές ιδιότητες του γάλακτος. Η μεταβολή του είναι ελάχιστη κατά τη διάρκεια της γαλακτοπαραγωγικής περιόδου, δεδομένου ότι το γάλα εκκρίνεται σε συνθήκες ισοτονικές με το αίμα, του οποίου η ωσμωτική πίεση μπορεί να αυξομειώνεται σε στενά καθορισμένα πλαίσια. Το σημείο πήξεως εξαρτάται από παράγοντες όπως: το είδος του ζώου, ο τόπος διαβίωσής του και κατ' επέκταση η διατροφή του (Sala et al., 2010) και η πρόσληψη νερού (Bjerg et al., 2005), η εποχικότητα (Henno et al., 2008) και ο αριθμός γαλουχιών του (Kedzierska-Matysek et al., 2011). Σε συμφωνία με τις διακυμάνσεις της λακτόζης: χαμηλές συγκεντρώσεις κατά την έναρξη και υψηλότερες κατά τη λήξη (Antunac et al. 2001), το σημείο πήξης είναι υψηλότερο στην αρχή και μειώνεται στο τέλος της γαλακτοπαραγωγικής περιόδου, γι' αυτό συνιστάται ο καθορισμός της συγκεκριμένης παραμέτρου εάν χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της νοθείας του γάλακτος. Σε περίπτωση που εξετάζονται δείγματα που περιέχουν συντηρητικά, το σημείο πήξης πρέπει να διορθώνεται, διότι η προσθήκη συντηρητικού αυξάνει τη διαλυτότητα των συστατικών του γάλακτος και συνεπώς προκαλεί μείωση του σημείου πήξης του γάλακτος. [5,6,10,59,60,61,62,64,65]

5.3.1. Ο ρόλος των υδατοδιαλυτών συστατικών

Το σημείο πήξης του γάλακτος είναι μια σταθερή φυσικοχημική ιδιότητα, που καθορίζεται αποκλειστικά από τα υδατοδιαλυτά συστατικά του, όπως η λακτόζη και τα άλατα. Γενικά, η λακτόζη είναι το συστατικό που παρουσιάζει λιγότερες διακυμάνσεις σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συστατικά του γάλακτος κατά τη διάρκεια της γαλακτικής περιόδου. Σύμφωνα με το νόμο του Wigner, τα υδατοδιαλυτά συστατικά διατηρούνται περίπου σε σταθερή συγκέντρωση στο γάλα. Οποιοσδήποτε μεταβολές στην αναλογία ενός από αυτά, στο αίμα όπως η λακτόζη, συνοδεύονται από αντίστοιχες μεταβολές σε άλλα συστατικά (κυρίως σε ιόντα χλωρίου) που

είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ωσμωτικής πίεσης του. Εφόσον όμως το γάλα παράγεται σε ισοτονικές συνθήκες με το αίμα, οι μεταβολές που συμβαίνουν στον οργανισμό του ζώου, θα έχουν αντίκτυπο στη σύνθεση του γάλακτος. Έτσι, η αύξηση της ποσότητας της λακτόζης οδηγεί σε μείωση του συνολικού αριθμού των μορίων και των ιόντων χλωρίου που υπάρχουν φυσιολογικά στο γάλα και αντίστροφα. Επίσης έχει βρεθεί για το αγελαδινό γάλα ότι το ποσοστό της λακτόζης σε αυτό επηρεάζει το σημείο πήξεως κατά 50% και τα χλωροϊόντα κατά 20% (Cole et. al.), ενώ άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι συνολικά η λακτόζη και τα χλωριόντα επηρεάζουν την κατάθλιψη του σημείου πήξεως κατά 77% (Dharmarajan et al.,1950). Ωστόσο, σύμφωνα με τους ερευνητές Demott (1969) και Brouwer (1981) το σημείο πήξεως του αγελαδινού γάλακτος οφείλεται στα εξής υδατοδιαλυτά συστατικά σε ποσοστά:

- λακτόζη 53,8%
- κάλιο 12,7%,
- χλωροϊόν 10,5%,
- νάτριο 7,2%,
- κιτρικά 4,3%,
- ουρία 1,9%
- λοιπά συστατικά 6,9%.

[5,6,10,59,60,61]

- **Προσδιορισμός χλωροϊόντων**

Ο προσδιορισμός της ποσότητας των χλωροϊόντων στο γάλα δύναται να δώσει πληροφορίες που σχετίζονται με την κατάσταση υγείας του ζώου και κυρίως με πιθανή νοθεία του. Αυξημένη περιεκτικότητα του γάλακτος σε ιόντα χλωρίου παρατηρείται όταν το ζώο πάσχει από μαστίτιδα, καθώς η μείωση της λακτόζης οδηγεί μέσω της διατήρησης της ωσμωτικής ισορροπίας σε αύξηση των εν λόγω ιόντων. Παρόλ' αυτά η αύξηση των ιόντων χλωρίου τις περισσότερες φορές προκαλείται από νοθεία του γάλακτος με αλάτι που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου πήξεως και την αύξηση του ειδικού βάρους του γάλακτος. Επομένως, παράλληλα με το σημείο πήξης πρέπει να εξετάζεται και η περιεκτικότητα σε ιόντα χλωρίου και κατ' επέκταση σε αλάτι. Για το σκοπό αυτό μπορούν να αξιοποιηθούν τεχνικές ογκομέτρησης, καθίζησης και ποτενσιομετρικές, (Lacroix et al., 1970) ή ειδικός εξοπλισμός ([CDR FoodLab](#)). [66]

5.3.2 Τεχνολογικοί χειρισμοί και εποχικότητα

Η ψύξη του γάλακτος για περισσότερες από 48 ώρες καθώς και η θερμική του επεξεργασία οδηγεί στην αύξηση του σημείου πήξεως σε ορισμένες περιπτώσεις σε σημεία υψηλότερα από αυτά που ορίζονται νομικά. (W. T. Shipe et. al., 1959). Για παράδειγμα, το σημείο πήξεως μπορεί να αυξηθεί από 0,006 έως 0,009 °C έπειτα από παστερίωση και κατά 0,023 °C ύστερα από επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας σύντομου χρόνου, UHT, (Kessler 1984). Η αύξηση του σημείου πήξεως κατά τη θερμική επεξεργασία οφείλεται στο θερμικό σοκ των πρωτεϊνών (Rohm et al. 1991). Επίσης, παρά τη σταθερότητά του, το σημείο πήξεως, είναι μια ιδιότητα που επηρεάζεται από περιβαλλοντικές και κλιματικές αλλαγές (Elschner et. al., 1997), της οποίας ο μέσος όρος μεταβάλλεται κατά το πέρας του χρόνου (Coveney, 1993). Έχει αποδειχθεί ότι το τελευταίο οφείλεται σε γενετικές τροποποιήσεις εξαιτίας της ανθρώπινης παρέμβασης στην αναπαραγωγή των ζώων (Coveney, 1993- Slaghuis, 2001). Η

διακύμανση βάσει περιβαλλοντικών παραγόντων αποδεικνύεται από διαφορετικά σημεία πήξεως που παρουσιάζει το γάλα σε διαφορετικές χώρες. Κατά μέσο όρο ακολουθούν ορισμένα παραδείγματα: [59,60,61]

- Γερμανία: από $-0,531\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-0,468\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ιταλία: $-0,528\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Κάτω Χώρες: $-0,521\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ελβετία: $-0,526\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ηνωμένο Βασίλειο: $-0,539\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.3.3. Ο σχηματισμός του γαλακτικού οξέος

Η διαδικασία υδρόλυσης της λακτόζης από τα βακτήρια γαλακτικού οξέος (LAB) αποτελεί ένα κρίσιμο στάδιο στη ζύμωση του γάλακτος. Κατά τη διάρκεια αυτής της βιοχημικής διαδικασίας, τα βακτήρια γαλακτικού οξέος καταναλώνουν τη λακτόζη και τη μετατρέπουν σε γαλακτικό οξύ και άλλους μεταβολίτες. Η ενζυμική δραστηριότητα των οξυγαλακτικών βακτηρίων, συγκεκριμένα της β-γαλακτοσιδάσης, συνίστανται στη διάσπαση της λακτόζης στα συστατικά της σάκχαρα, γλυκόζη και γαλακτόζη. Έπειτα, αυτά τα σάκχαρα υποβάλλονται σε μεταβολισμό μέσω της γλυκόλυσης, παράγοντας γαλακτικό οξύ ως υποπροϊόν. Η παραγωγή γαλακτικού οξέος κατά τη ζύμωση του γάλακτος επηρεάζει επίσης το pH, με αποτέλεσμα τη μείωση του σημείου πήξης, καθώς ένα μόριο λακτόζης δίνει τέσσερα μόρια γαλακτικού οξέος, αυξάνοντας τον συνολικό αριθμό των διαλυμένων συστατικών στο γάλα. Για την ακρίβεια, έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της μείωσης του κρουσκοπικού σημείου και της ποσότητας της ελεύθερης γαλακτόζης. Για παράδειγμα, 1°D μειώνει το σημείο κατά $0,004^{\circ}\text{C}$. Επιπλέον, η αλλαγή του pH από 6,6 σε 6,0 προκαλεί απότομη μείωση του σημείου πήξης από $-0,543$ σε $-0,564^{\circ}\text{C}$. [5,6,10]

5.4. Παράγοντες που δεν επενεργούν στο σημείο πήξεως του γάλακτος.

Η επιρροή των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος στο σημείο πήξης μπορεί να αγνοηθεί, αν και ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν το αντίθετο (Macek et al. 2008) καθώς, για παράδειγμα, η β-λακτοσφαιρίνη έχει 1000 φορές μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα σε σύγκριση με τη λακτόζη και, επομένως, η επίδρασή της στη μείωση του σημείου πήξης είναι χίλιες φορές μικρότερη αναφορικά με την αντίστοιχη της λακτόζης, η οποία είναι το συστατικό εκείνο του γάλακτος που παρουσιάζει τη μικρότερη διακύμανση (Woodford et al., 1986). Το λίπος δεν έχει καμία επίδραση στο σημείο πήξεως (Kessler 1984), ενώ όλα τα ζώα ανεξαρτήτου ράτσας, φυλής, εποχικότητας και διατροφής παράγουν γάλα σε ισοτονικές συνθήκες με το αίμα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα το φρέσκο γάλα να διατηρεί σχετικά σταθερό σημείο πήξης. Η μοναδική απαραίτητη προϋπόθεση είναι ότι το ζώο πρέπει να είναι υγιές, ώστε οι παθολογικές συνθήκες έκκρισης γάλακτος που βρίσκονται σε ισορροπία με τις οσμωτικές ιδιότητες των σωματικών υγρών να μην τροποποιούν το σημείο πήξης. [5,6,10,16]

5.5. Σημείο πήξεως αγελαδινού γάλακτος

Ανάλογα με τη χώρα το μέσο σημείο πήξεως του αγελαδινού γάλακτος κυμαίνεται από – 0,521°C που αντιστοιχεί στο σημείο πήξεως του γάλακτος των αγελάδων της Ολλανδίας και – 0,539°C του Ηνωμένου Βασιλείου (Zagorska and Ciprovica, 2013). Γενικά όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος της αγέλης τόσο περισσότερο αυξάνεται το σημείο πήξεως του γάλακτος (Brzozowski and Zdziarski, 2005), ενώ έχει βρεθεί ότι κατά την αύξηση του αριθμού των σωματικών κυττάρων που είναι συνυφασμένη με τη μαστίτιδα, το σημείο πήξεως αυξάνεται (Brzozowski and Zdziarski 2006), εξαιτίας της μείωσης της λακτόζης, παράλληλα όμως αυξάνεται και η ποσότητα ιόντων χλωρίου. Το σημείο πήξεως αυξάνεται επίσης σημαντικά από την πρώτη έως την 4η και άνω γαλουχία (από 0,5347°C σε 0,5296°C), ενώ ήταν

χαμηλότερο τον πρώτο και τρίτο μήνα του έτους ($-0,5352^{\circ}\text{C}$) και το υψηλότερο τον δωδέκατο ($-0,5281^{\circ}\text{C}$). (Agnieszka Otwinowska-Mindur et. al., 2017). [64]

5.6. Σημείο πήξεως πρόβειου και κατσικίσιου γάλακτος

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η το ποσοστό της λακτόζης και των χλωροϊόντων είναι εκείνα τα οποία επηρεάζουν το σημείο πήξεως (Fox and McSweeney 1998). Επίσης η θερμική επεξεργασία, η αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες και η περιεκτικότητα σε διοξειδίου του άνθρακα επηρεάζουν επίσης το σημείο πήξεως (Rohm et al. 1991; Slaghuis 2001). Το σημείο πήξεως του πρόβειου γάλακτος είναι χαμηλότερο από του αγελαδινού και του κατσικίσιου εξαιτίας στο υψηλότερο ποσοστό περιεκτικότητας του σε λακτόζη. Για το πρόβειο γάλα η μέση αναφερόμενη τιμή στο σημείο πήξεως είναι $-0,570^{\circ}\text{C}$ (Park et al., 2007). Επιπλέον όσον αφορά το νωπό πρόβειο γάλα το σημείο πήξεως είναι υψηλότερο στην αρχή της γαλακτικής περιόδου (Μάιος) ενώ μειώνεται στο τέλος της (αρχές Νοέμβρη) κυμαινόμενο από $-0,584$ σε $-0,724$ με μέσο όρο $-0,617$ (Bohumíra Janštová et. al., 2013). Στη συγκεκριμένη μελέτη η μείωση του σημείου πήξεως αποδόθηκε στη μείωση το στερεού υπολείμματος άνευ λίπους κατά το τέλος της γαλουχίας ($r = 0,8967$) και ($P = 0,05$) εξαιτίας θερμοκρασιακής αλλαγής. Για το κατσικίσιο γάλα τιμές αναφερόμενοι τιμή στο σημείο πήξεως είναι $-0,5527^{\circ}\text{C}$ (Sziarto et. al.,1983). Όπως συμβαίνει και στα υπόλοιπα είδη γάλακτος το σημείο πήξεως εξαρτάται κυρίως από τη λακτόζη και τα ιόντα χλωρίου και πρακτικά δεν επηρεάζεται από λίπος τις καζεΐνες ή τις πρωτεΐνες του ορού (Bhandari και Singh, 2003). Σε σύγκριση με το πρόβειο και το αγελαδινό, το σημείο πήξεως του κατσικίσιου γάλακτος είναι ενδιάμεσα αυτών. Τέλος, οι μεταβολές στο σημείο πήξεως του αγελαδινού και του κατσικίσιου είναι σε συμφωνία με τη μεταβολή του στερεού υπολείμματος άνευ λίπους (Αλιχανίδης και Πολυχροσιάδου, 1995). [62,63,64]

5.7. Μονάδα μέτρησης του σημείου πήξης.

Ορισμένα κρυσκόπια μετρούν το σημείο κατάψυξης σε παραδοσιακούς βαθμούς Hortvet.

Οι εξισώσεις μετατροπής μεταξύ βαθμών Κελσίου και βαθμών Hortvet έχουν ως εξής:

$$^{\circ}C = 0,96231 \times ^{\circ}H - 0,0024 \quad \text{ή} \quad ^{\circ}H = 1,03916^{\circ}C + 0,0025$$

όπου και οι δύο ενδείξεις $^{\circ}C$ και $^{\circ}H$ είναι αρνητικές τιμές [6]

5.8. Υπολογισμός ποσοστού νοθείας

Το μέγεθος της νοθείας του γάλακτος με νερό υπολογίζεται με τον τύπο

$$\% \text{ νοθεία} = \frac{\text{Μέσο σημείο πήξεως κανονικού γάλακτος} - \text{σημείο πήξεως νοθευμένου γάλακτος}}{\text{μέσο σημείο πήξεως κανονικού γάλακτος}} \times 100$$

Η προσθήκη νερού σε ποσοστό 2% θεωρείται ότι επιφέρει αύξηση του σημείου πήξεως κατά 0,01 βαθμό Κελσίου. Σε περίπτωση που ένα δείγμα είναι ύποπτο νοθείας συνιστάται η λήψη νέου αφεντικού δείγματος μέσα σε 72 ώρες αυτό πρέπει να λαμβάνεται κάτω από την επίβλεψη εκπροσώπου του εργαστηρίου υπεύθυνο των αναλύσεων και να προέρχεται από πλήρη άμελξη πρωινή ή απογευματινή αυστηρά από 11 έως 13 ώρες από την προηγούμενη. Εάν η διαφορά στο σημείο πήξεως του αυθεντικού και του υπόπτου νοθείας δείγματος είναι μικρότερη ή ίση του 0,01 το δείγμα δεν θεωρείται νοθευμένο. [5]

5.9. Κανονιστικές διατάξεις για τον προσδιορισμό του σημείου πήξεως

Η κρυσκοπία με χρήση θερμικού αντιστάτη είναι η μέθοδος αναφοράς για τον προσδιορισμό του σημείου πήξεως, όπως ορίζεται από το ISO5764: 2002 (IDF 108: 2002). Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην αρχή της κατάψυξης του γάλακτος και της κρυστάλλωσής του με τη χρήση μηχανικού αναδευτήρα. Η ευρωπαϊκή οδηγία (92/46/EK) ορίζει ότι το αγελαδινό γάλα που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση πρέπει να έχει σημείο πήξεως όχι μεγαλύτερο

από $-520 \text{ m}^\circ\text{C}$. Έχει παρατηρηθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις γάλα αγέλης με σημείο κατάψυξης πάνω από το όριο των $-0,520^\circ\text{C}$ ήταν στην πραγματικότητα περισσότερο υδαρό και άρα η πιθανότητα να παράγει ένα κοπάδι γάλα με αυθεντικό σημείο πήξεως μεγαλύτερο από $-0,520^\circ\text{C}$ δεν μπορεί να αποκλειστεί. Κατά την παραγωγή και τη μεταποίηση του γάλακτος, είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη οι φυσιολογικές διακυμάνσεις στη σύνθεση του νωπού γάλακτος και η αναπόφευκτη πρόσμειξη νερού κατά τη διάρκεια ορισμένων χειρισμών. Γι' αυτό το σκοπό, ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Κοινότητας αριθ. 2597 του 1997 προβλέπει ότι το σημείο πήξης του γάλακτος αυτού πρέπει να είναι παρόμοιο με το μέσο σημείο πήξης του νωπού γάλακτος από την περιοχή όπου συλλέχθηκε. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν το σημείο πήξεως αποτελεί μέρος των κριτηρίων που εφαρμόζονται κατά την πληρωμή του γάλακτος. [10,13]

5.9.1. Προδιαγραφές για τον προσδιορισμό σύμφωνα με ISO5764:2002

Για τον πειραματικό προσδιορισμό του σημείου πήξης, απαιτείται δείγμα φρέσκου γάλακτος. Όταν ο υπολογισμός της ποσότητας του ξένου νερού δυσχεραίνεται από διάφορες διακυμάνσεις, τότε δεν εμπίπτει στο πεδίο εφαρμογής του Διεθνούς προτύπου. Τα αποτελέσματα που προέρχονται από δείγματα με υψηλή τιτλοδοτούμενη οξύτητα, μεγαλύτερη των 20 mL διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 0,1 mol/l ανά 10 γραμμάρια στερεών άνευ λίπους, δεν αντικατοπτρίζουν με αξιοπιστία τις ιδιότητες του αρχικού γάλακτος. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η αποστείρωση και η παστερίωση υπό κενό είναι πιθανό να επηρεάσουν το σημείο πήξης του γάλακτος. Αυτό συμβαίνει διότι η παστερίωση, εξαιτίας της απελευθέρωσης του CO_2 οδηγεί σε αύξηση του σημείου πήξεως κατά $0,002^\circ\text{C}$. Σε περιπτώσεις ωστόσο που εξετάζονται δείγματα τα οποία περιέχουν συντηρητικά θα πρέπει να διορθώνεται το σημείο πήξεως διότι η προσθήκη συντηρητικού αυξάνει την διάλυση των συστατικών του γάλακτος και συνεπώς προκαλεί πτώση του σημείου πήξεως του. [5,13]

5.10. Έλεγχος ορθότητας αποτελεσμάτων

Η διαφορά (σε απόλυτη τιμή) μεταξύ δύο ανεξάρτητων αποτελεσμάτων μονομερών δοκιμών, εφόσον πραγματοποιούνται με την ίδια μέθοδο σε ομοειδή δείγματα, στο ίδιο εργαστήριο, από τον ίδιο χειριστή, και με τη χρήση του ίδιου εξοπλισμού εντός σύντομου χρονικού διαστήματος, δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 4 m°C σε περισσότερο από το 5 % των περιπτώσεων. Τότε η μέθοδος μπορεί να θεωρηθεί επαναλήψιμη. Στην περίπτωση που οι δύο επιμέρους δοκιμές πραγματοποιούνται υπό διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή όταν το σημείο πήξης λαμβάνεται σε διαφορετικά εργαστήρια, από διαφορετικούς χειριστές και με διαφορετικό εξοπλισμό η απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο ανεξάρτητων αποτελεσμάτων δοκιμών, θα πρέπει να περιορίζεται σε επίπεδα μικρότερα των 6 m°C και το φαινόμενο αυτό δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 5 % του συνόλου των περιπτώσεων. Αυτό εγγυάται την Αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου, διασφαλίζοντας τη σταθερότητα και τη σχετικότητα των μετρήσεων [30]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε έγινε με στόχο τη μελέτη της νοθείας του γάλακτος με τη χρήση κρυσκοπίου. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η νοθεία:

- Αγελαδινού γάλακτος με νερό.
- Πρόβειου γάλακτος με νερό.
- Κατσικίσιου γάλακτος με νερό.
- Γίδινου γάλακτος με νερό.
- Πρόβειου γάλακτος με αγελαδινό.
- Πρόβειου γάλακτος με γίδινο.
- Γίδινου γάλακτος με αγελαδινό.

Εξοπλισμός



Εικόνα 8: Ογκομετρικός κύλινδρος των 250mL



Εικόνα 9: Δοκιμαστικοί σωλήνες πλαστικοί με καπάκι 50mL



Εικόνα 10: Μεταλλικό στατό δοκιμαστικών σωλήνων



Εικόνα 11: Πλαστικό στατό κυπελίδων



Εικόνα 12: Ποτήρια ζέσεως των 100mL, του 1L και των 2L



Εικόνα 13: Γυάλινο σιφόνι μέτρησης των 10mL των 5mL και του 1 mL



Εικόνα 14 : Μηχανική πιπέτα 100-1000 μ l



Εικόνα 15: Αποστειρωμένες Μύτες Πιπέτας



Εικόνα 16: Γυάλινος αναδευτήρας



Εικόνα 17: Υδροβολέας



Εικόνα 18: Κυψελίδες κρουσκοπίου από βοριοπυρριτικό γυαλί



Εικόνα 19: Γαλακτοαραιόμετρο GERBER INSTRUMENTS AG 05-1021-15C



Εικόνα 20: pH METER GLP21 CRISON

Εικόνα 21: 826 pH mobile Ω Metrohm



Εικόνα 22: MILKO-SCAN 134A/B N. FOSS ELECTRIC · DENMARK



Εικόνα 23: CRYOSCOPE MODEL 4D3 Two Technology Way



Εικόνα 24: CryoStar Automatic FUNKE GERBER

- **Δείγμα**

1. Γάλα νωπό φρέσκο πρόβειο της φάρμας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.
2. Γάλα νωπό φρέσκο αγελαδινό της φάρμας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.
3. Γάλα νωπό φρέσκο γίδινο φάρμας Τρικάλων.
4. Γάλα νωπό φρέσκο πρόβειο φάρμας Τρικάλων.
5. Γάλα κατσικίσιο πλήρες (3,7% λιπαρά) Ροδόπη 1L.
6. Γάλα αγελαδινό πλήρες (3,7% λιπαρά) Όλυμπος 1,5L 8 ημερών.

Πειραματική πορεία

Ένα μέρος του γάλακτος ($\approx 200\text{mL}$) μεταφέρθηκε στον ογκομετρικό κύλινδρο και μόλις απέκτησε περίπου τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου πραγματοποιήθηκε η λήψη του ειδικού βάρους με γαλακτοαρεόμετρο. Αμέσως έπειτα αξιοποιώντας μια μικρή ποσότητα δείγματος υπολογίστηκε μέσω του αναλυτή MILCO-SCAN η σύσταση κάθε γάλακτος.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν νοθεύματα:

- Αγελαδινού γάλακτος με νερό.
- Πρόβειου γάλακτος με νερό.
- Κατσικίσιου γάλακτος με νερό.
- Γίδινου γάλακτος με νερό.
- Πρόβειου γάλακτος με αγελαδινό.
- Πρόβειου γάλακτος με κατσικίσιο.
- Κατσικίσιου γάλακτος με αγελαδινό.

Οι αραιώσεις σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες αναλογίες δηλαδή χρησιμοποιώντας σε κάθε πείραμα 99, 90, 75, 50 και 25 μέρη γνήσιου

γάλακτος γινόταν ανάμειξη με 1, 10, 25, 50 και 75 μέρη νοθεύματος. Ο συνολικός όγκος του δείγματος ήταν 10 mL. Οι κρυσκοπικές μετρήσεις έγιναν επίσης σε μάρτυρες του γνήσιου δείγματος, καθώς και δείγματα καθαρής της ξένης ουσίας. Εκτός από τη σύσταση μετρήθηκε επίσης το pH για όλα τα γνήσια γάλατα και του αραιωμένου με νερό στην περίπτωση ανάμειξης του αγελαδινού γάλακτος της φάρμας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου, ενώ το σημείο πήξης λήφθηκε για όλα τα δείγματα.

Σημαντικά σημεία-παρατηρήσεις ερευνητικής διαδικασίας

Το υπό μελέτη δείγμα μεταφέρονταν σε ποτήρι ζέσεως των δύο λίτρων, ώστε να μπορεί να γίνεται καλή διασπορά του λίπους μέσω έντονης ανάδευσης πριν τη λήψη κάθε όγκου. Για τη μέτρηση του επιθυμητού όγκου, χρησιμοποιήθηκαν σιφώνια ανάλογης ακρίβειας (10 mL, 5mL, 1mL) καθώς και μηχανική πιπέτα για τη λήψη έως και 2,5 mL όγκου. Το ίδιο δεν τηρήθηκε για την πρώτη σειρά μετρήσεων που λήφθηκε από την αραιώση του αγελαδινού και πρόβειου γάλακτος με νερού όπως και για την ανάμειξη του πρόβειου με το αγελαδινό των δειγμάτων της φάρμας του Γεωπονικού, όπου ο όγκος μετρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις με γυάλινα σιφώνια (10ml, 5ml, 1ml). Ακόμη, όσον αφορά την πρώτη σειρά μετρήσεων μόνο για τις αραιώσεις του αγελαδινού γάλακτος με νερό, το νερό που αξιοποιήθηκε ήταν απιονισμένο. Γι' αυτό το λόγο η μέτρηση του pH δεν λήφθηκε. Ωστόσο, όλες οι υπόλοιπες αραιώσεις έγιναν με νερό βρύσης, ενώ για δύο από τα δείγματα παρατηρήθηκε η μεταβολή αύξησης του pH κατά την προσθήκη νερού. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι χρησιμοποίηση δειγμάτων από διαφορετικές πηγές οφείλεται στο γεγονός ότι ήταν πρακτικά αδύνατο να αποφευχθεί η αλλοίωση της πρώτης ύλης, εφόσον δεν πραγματοποιήθηκε καμία θερμική επεξεργασία σε αυτήν. Συνεπώς, εξαιτίας της συσσώρευσης γαλακτικού οξέος, το οποίο επηρεάζει το σημείο πήξης, οι μετρήσεις του κρυσκοπίου θα ήταν αναξιόπιστες. Επιπλέον, τα δείγματα προς μέτρηση μεταφέρονταν σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες που έκλειναν

με καπάκι, ώστε να γίνεται καλή ανακίνηση πριν από τη λήψη του pH και του κρυσκοπικού σημείου. Το pH μετρήθηκε άμεσα από τους δοκιμαστικούς σωλήνες, ενώ για τη μέτρηση του κρυσκοπικού σημείου, ένα μικρό μέρος του δείγματος (2mL) μεταφερόταν στην κρυσκοπική κυψελίδα. Παρόλο που όλα τα όργανα βαθμοβομήθηκαν πριν από την λήψη των μετρήσεων, οι τιμές του pH και του σημείου πήξεως λήφθηκαν από δύο πεχάμετρα (826 pH mobile Ω Metrohm, pH METER GLP21 CRISON) και δύο κρυσκόπια (CryoStar Automatic FUNKE GERBER, CRYOSCOPE MODEL 4D3 Two Technology Way) αντίστοιχα, εφόσον τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν ήταν επαναλήψιμα.

Μετρήσεις

Παρακάτω παρουσιάζεται ο μέσος όρος διαφόρων μετρήσεων και σε παρένθεση αναγράφεται ο αριθμός των επαναλήψεων που πραγματοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μέσης τιμής. Όπου δεν υπάρχει παρένθεση έγινε μία και μοναδική μέτρηση. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες από μετρήσεις που επαναλήφθηκαν, συμπεριλαμβανομένης του σημείου πήξεως, αφορούσαν ένα μοναδικό δείγμα. Εξαιρέση αποτελούν παρενθέσεις με αριθμό μεγαλύτερο ή ίσο του 4, που σημαίνει ότι η διαδικασία δειγματοληψίας έγινε δύο φορές, όπως φαίνεται στην περίπτωση της λήψης της σύστασης.

Οι συμβολισμοί Πρόβειο Γ, Πρόβειο Τ, Αγελαδινό Γ και Ο, Κατσικίσιο Ρ αναφέρονται είτε στη Γεωγραφική περιοχή, την προέλευση, είτε στην εμπορική ονομασία του προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, το Γ αναφέρεται στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, το Τ στα Τρίκαλα το Ο στην εταιρεία Όλυμπος και το Ρ στην εταιρεία Ροδόπη.

Πίνακας 2: Μέσος όρος σύστασης

Σύσταση ΜΟ	Πρόβειο Γ (3)	Πρόβειο Τ (3)	Κατσικίσιο Ρ (4)	Γίδινο (3)	Αγελαδινό Γ (6)	Αγελαδινό Ό (3)
Λίπος α	6,27	8,28	4,55	6,73	3,40	4,48

Λίπος β	5,16	5,94	3,33	4,97	3,58	3,43
Πρωτεΐνη	4,94	5,87	3,34	3,25	3,48	3,46
Λακτόζη	4,93	5,06	4,69	4,94	4,78	5,10
Ολικά Στερεά	15,62	17,45	11,95	13,76	12,47	12,59

Πίνακας 3: Ειδικό βάρος και pH

Μετρήσεις	Πρόβειο Γ	Πρόβειο Τ	Κατσικίσιο Ρ	Γίδινο	Αγελαδινό Γ	Αγελαδινό Ό
Ειδικό Βαρος (2)	1,0361	1,0358	1,0306	1,0328	1,0326	1,0322
pH (1)	6,80	6,79	6,82	6,73	6,67	6,84

Ακολουθούν οι τιμές pH που λήφθηκαν μόνο για το πρόβειο γάλα της φάρμας του Γεωπονικού ύστερα από αραιώσή του με νερό.

Πίνακας 4: pH πρόβειου γάλακτος

(%) Πρόβειο Γ	Νερό	
	pH1	pH2
100	6,73	6,87
99	6,74	6,87
95	6,74	6,86
90	6,76	6,89
75	6,78	6,82
50	6,82	6,81
25	6,94	7,02
0	7,09	7,1

Στους πίνακες 5-11, ύστερα από προεπεξεργασία των μετρήσεων, παρουσιάζονται τα σημεία πήξεως των γαλάτων με τις διαφορετικές αραιώσεις. Στην αριστερή στήλη κάθε πίνακα αναγράφεται το είδος του γάλακτος που χρησιμοποιείται ως γνήσιο καθώς και το ποσοστό αυτού και αριστερά του πίνακα η ουσία με την οποία νοθεύεται. Όπου το σημείο πήξεως καταγράφεται με τρία σημαντικά ψηφία, η μέτρηση πραγματοποιήθηκε μέσω του κρυσκοπικού μοντέλου 4D3, ενώ με τέσσερα έγινε με το CryoStar.

Πίνακας 5: Σημεία πήξεως πρόβειου γάλακτος νοθευμένου με νερό

Σημείο Πήξεως (°C)	
(%) Πρόβειο Γ	Νερό ΜΟ (3)
100	-0,526
99	-0,518
95	-0,498
90	-0,469
75	-0,380
50	-0,249
25	-0,128
0	-0,012

Πίνακας 6: Σημεία πήξεως πρόβειου γάλακτος νοθευμένου με γίδινο, αγελαδινό και νερό CryoStar

Σημείο Πήξεως (°C)			
% Πρόβειο Τ	Γίδινο	Αγελαδινό Ο	Νερό
100	-0,5667	-0,5667	-0,5667
99	-0,5643	-0,5649	-0,5651
95	-0,5646	-0,5646	-0,5329
90	-0,5602	-0,5595	-0,4971
75	-0,5559	-0,5527	-0,4064
50	-0,5467	-0,5382	-0,2657
25	-0,5415	-0,5248	-0,1696
0	-0,5312	-0,5171	0,0079

Πίνακας 7: Σημεία πήξεως γίδινο γάλακτος νοθευμένου με αγελαδινό και νερό CryoStar

Σημείο Πήξεως (°C)		
% Γίδινο	Αγελαδινό Ο	Νερό
100	-0,5312	-0,5312
99	-0,5291	-0,5227
95	-0,5287	-0,4972
90	-0,5283	-0,4696
75	-0,5247	-0,3815
50	-0,5210	-0,2527
25	-0,5172	-0,1245
0	-0,5171	0,0079

Πίνακας 8: Σημεία πήξεως κατσικίσιο γάλακτος νοθευμένου με νερό

Σημείο Πήξεως (°C)	
% Κατσικίσιο Ρ	Νερό
100	-0,582
99	-0,574
95	-0,549
90	-0,518
75	-0,339
50	-0,279
25	-0,131
0	0,012

Πίνακας 9: Σημεία πήξεως αγελαδινού γάλακτος νοθευμένου με νερό

Σημείο Πήξεως (°C)	
(%) Αγελαδινό Γ	Νερό ΜΟ 3
100	-0,539
99	-0,533
95	-0,508
90	-0,481
75	-0,392
50	-0,293
25	-0,106
0	0,012

Πίνακας 10: Σημεία πήξεως αγελαδινού γάλακτος νοθευμένου με νερό

Σημείο Πήξεως (°C)	
(%) Αγελαδινό Ο	Νερό
100	-0,5171
99	-0,5069
95	-0,4851
90	-0,4567
75	-0,3732
50	-0,2490
25	-0,2445
0	-0,0079

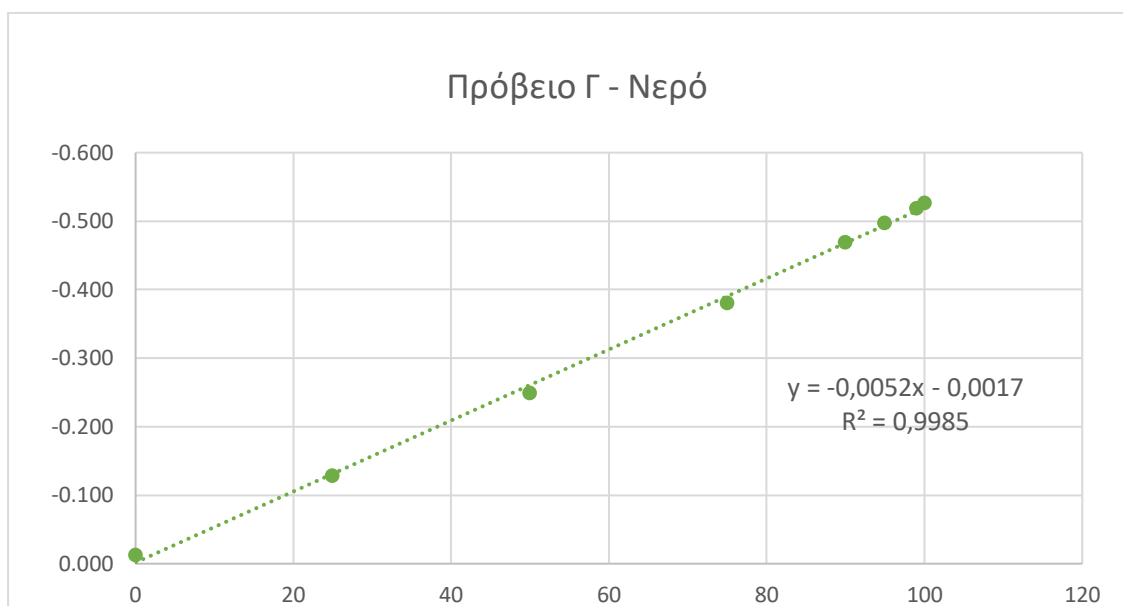
Τέλος, στον πίνακα 11 φαίνονται συγκεντρωτικά τα ποσοστά σε λακτόζη των διαφόρων γαλάτων και τα αντίστοιχα σημεία πήξεως.

Πίνακας 11: Ποσοστά σε λακτόζη σημείο πήξεως

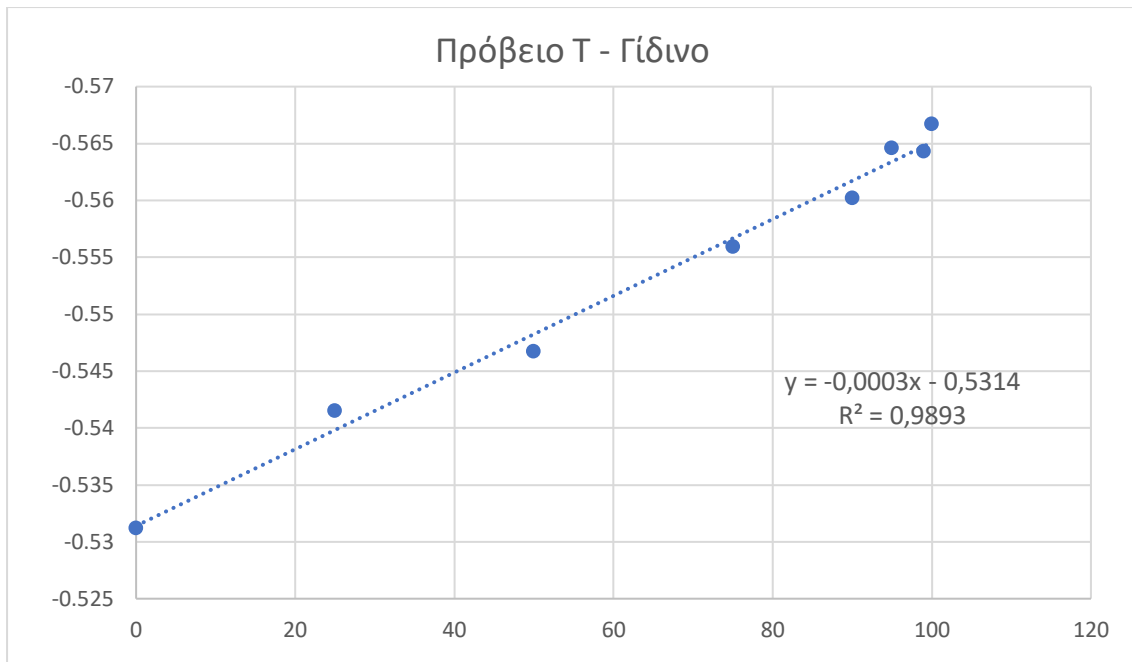
Γάλα	Πρόβειο Τ	Γίδινο	Πρόβειο Γ	Αγελαδινό Γ	Αγελαδινό Ό	Κατσικίσιο Ρ
Λακτόζη (%)	5,06	4,94	4,93	4,78	5,10	4,69
Σημείο Πήξεως	-0,5667	-0,5312	-0,526	-0,539	-0,5171	-0,582

Αποτελέσματα

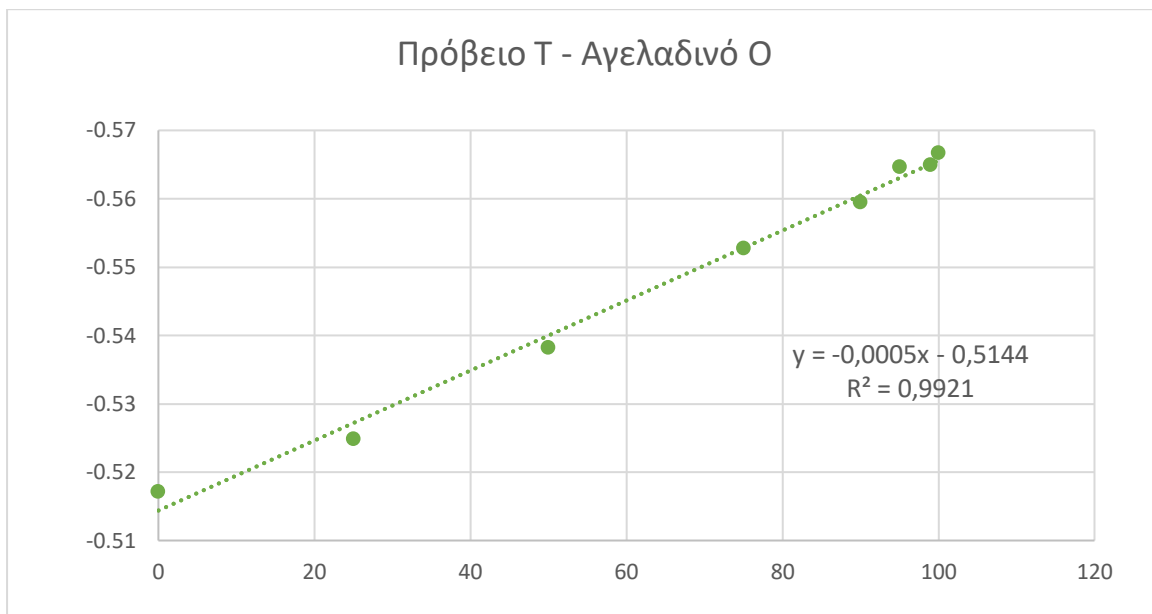
Από τις μετρήσεις στους πίνακες 5 έως 10 προκύπτουν τα εξής διαγράμματα:



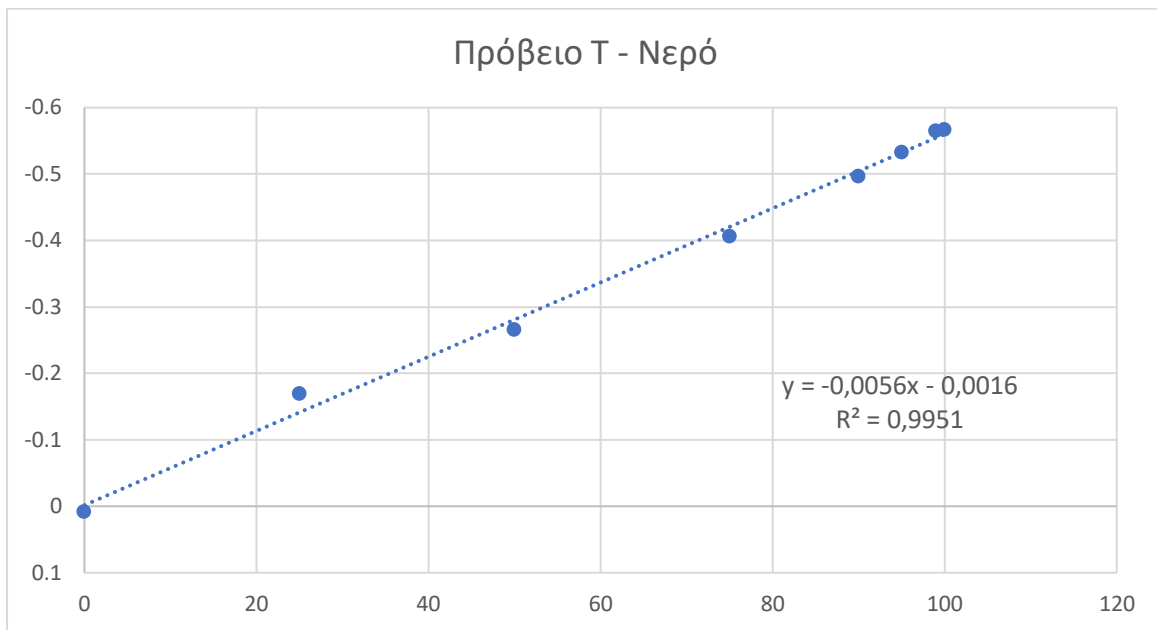
Διάγραμμα 1: Σημείο πήξεως πρόβειου Γ γάλακτος νοθευμένου με νερό συναρτήσει ποσοστού γησιότητας



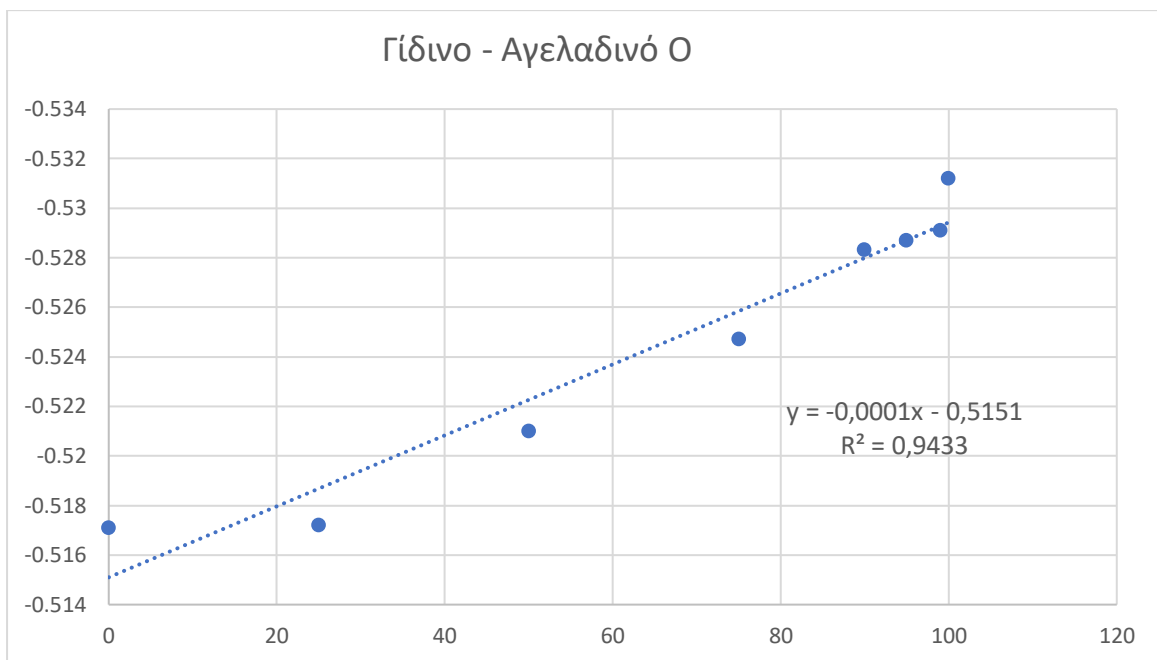
Διάγραμμα 2: Σημείο πήξεως πρόβειοι T γάλακτος νοθευμένου με γίδινο συναρτήσει ποσοστού γνησιότητας



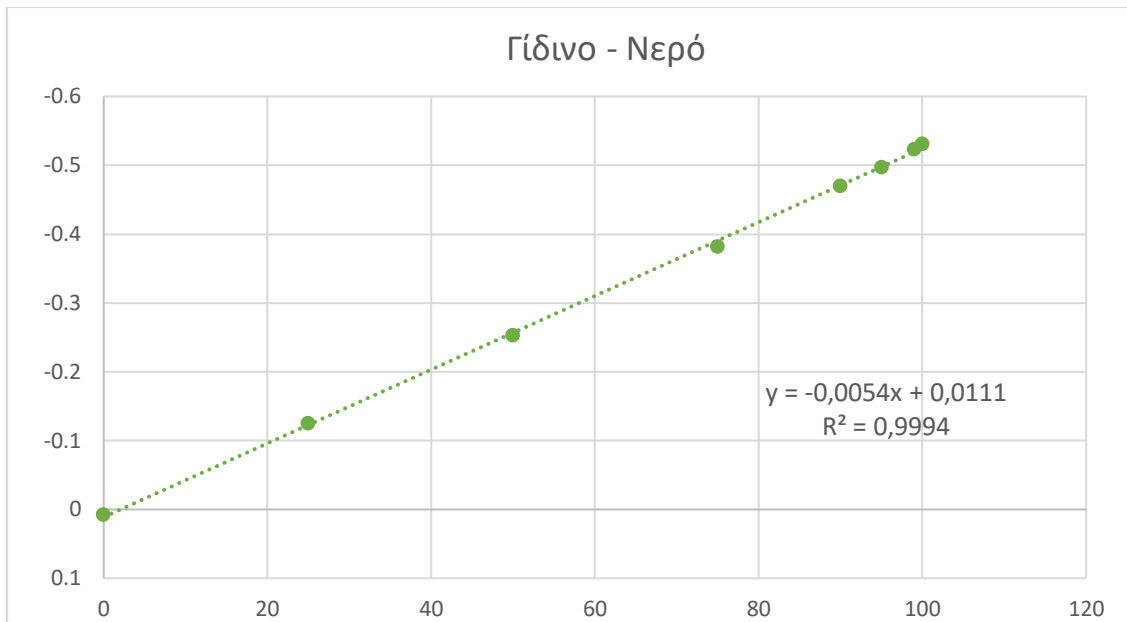
Διάγραμμα 3: Σημείο πήξεως πρόβειοι T γάλακτος νοθευμένου με αγελαδινό O συναρτήσει ποσοστού γνησιότητας



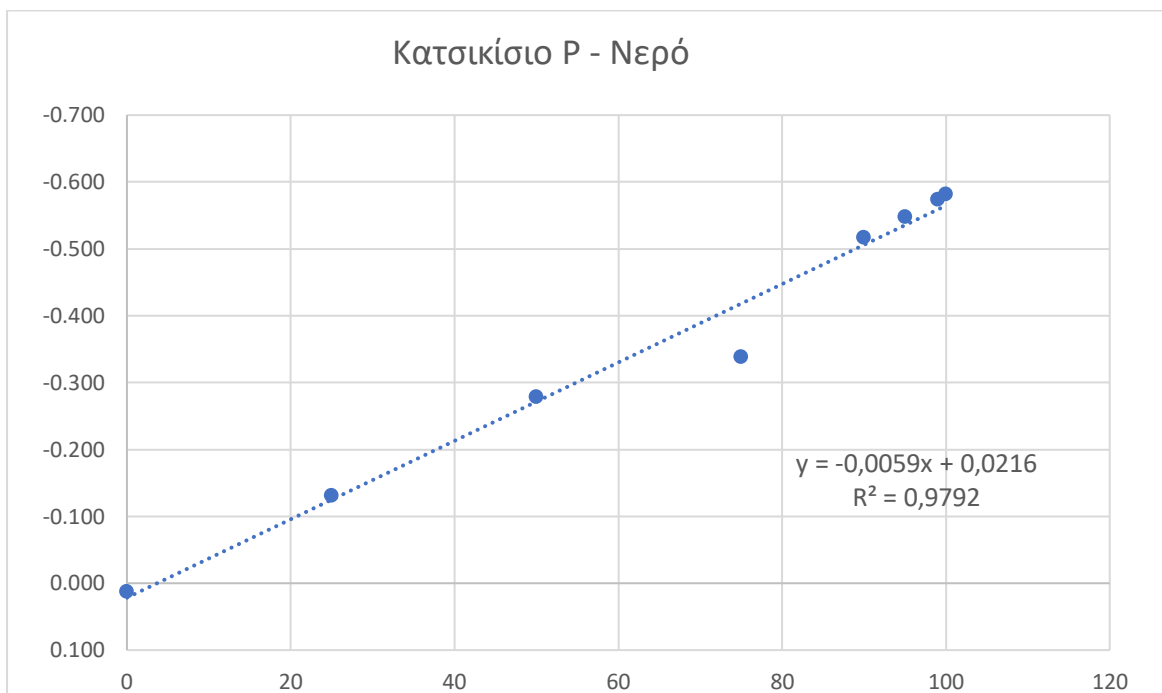
Διάγραμμα 4: Σημείο πήξεως πρόβειου T γάλακτος νοθευμένου με νερό συναρτήσει ποσοστού γνησιότητας



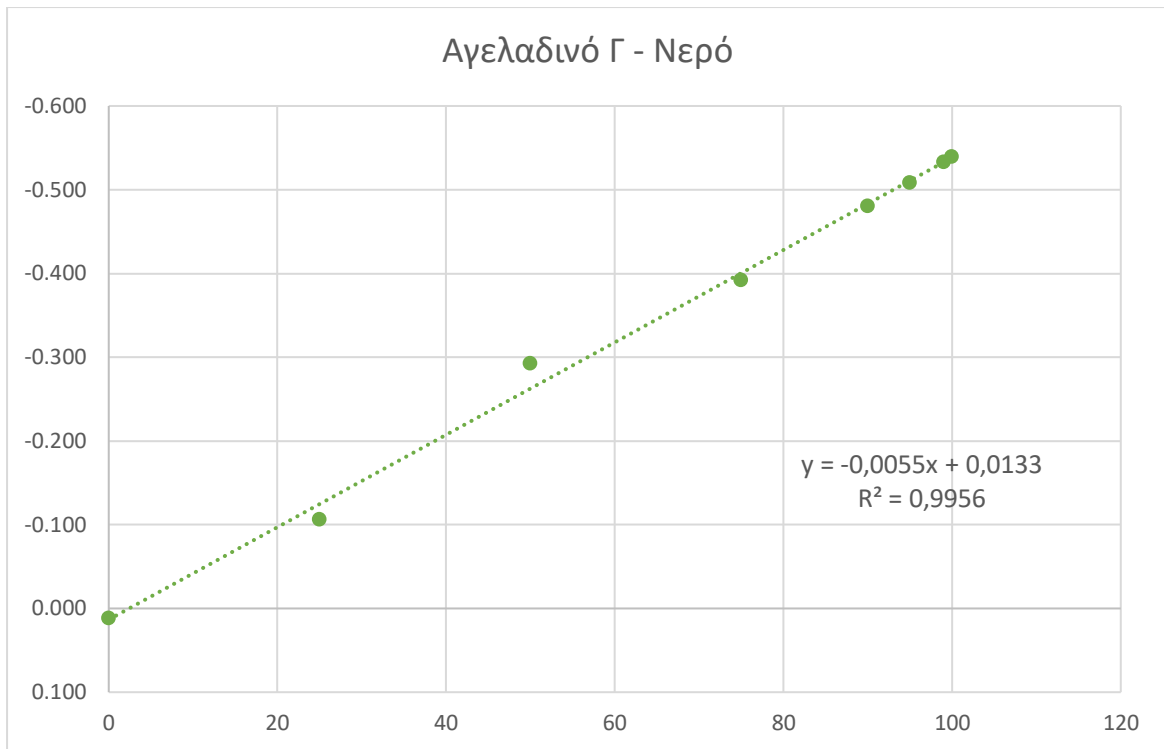
Διάγραμμα 5: Σημείο πήξεως γίδινου γάλακτος νοθευμένου με αγελαδινό O συναρτήσει ποσοστού γνησιότητας



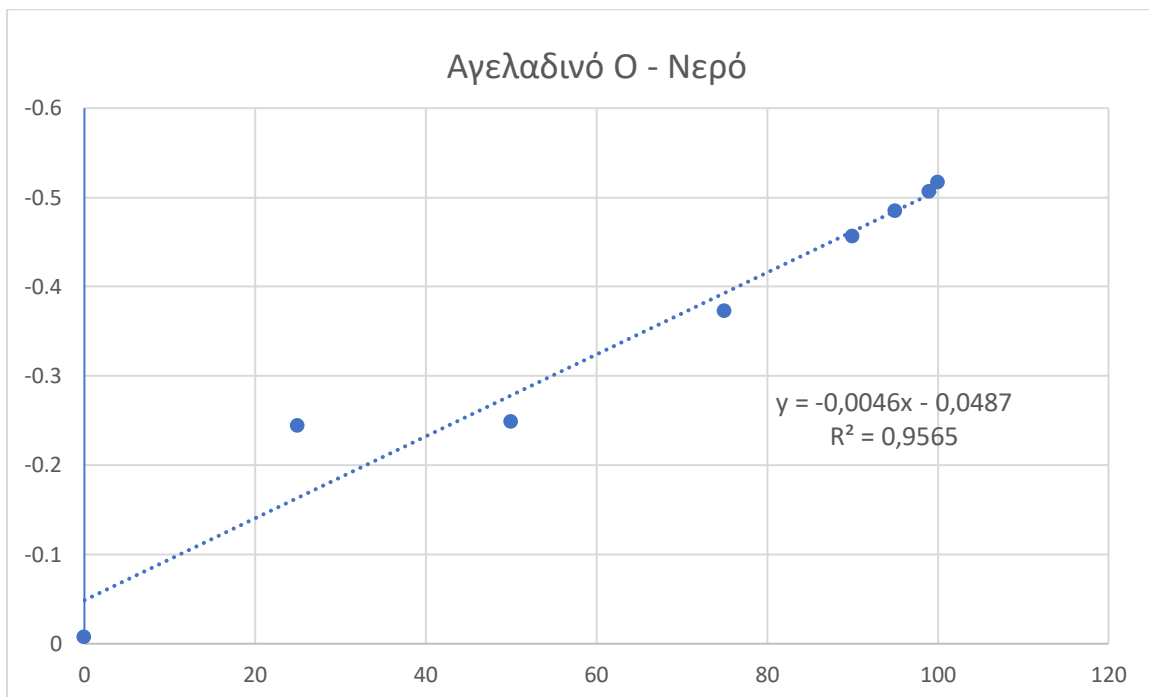
Διάγραμμα 6: Σημείο πήξεως γίδινο γάλακτος νοθευμένου με νερό συναρτήσει ποσοστού γησιότητας



Διάγραμμα 7: Σημείο πήξεως κατσικίσιο P γάλακτος νοθευμένου με νερό συναρτήσει ποσοστού γησιότητας



Διάγραμμα 8: Σημείο πήξεως αγελαδινού Γ γάλακτος νοθευμένου με νερό συναρτήσει ποσοστού γηνισιότητας



Διάγραμμα 9: Σημείο πήξεως αγελαδινού Ο γάλακτος νοθευμένου με νερό συναρτήσει ποσοστού γηνισιότητας

Συγκεντρωτικά ακολουθούν οι γραμμικότητες των εξισώσεων (R^2) ανάλογα με το είδος νοθείας που πραγματοποιήθηκε.

Είδος Νοθείας	R^2
Πρόβειο T - Νερό	0,99
Πρόβειο Γ - Νερό	0,99
Αγελαδινό Γ - Νερό	0,99
Γίδινο - Νερό	0,99
Πρόβειο T - Γίδινο	0,99
Πρόβειο T - Αγελαδινό	0,99
Κατσικίσιο P - Νερό	0,98
Αγελαδινό O - Νερό	0,96
Γίδινο - Αγελαδινό O	0,94

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Τα εμπορικά διαθέσιμα γάλατα παρουσιάζουν απόκλιση (Κατσικίσιο P και αγελαδινό O) σε σχέση με τα σημεία πήξεως τους και το ποσοστό λακτόζης. Στην περίπτωση του αγελαδινού είναι αρκετά πιθανό ότι η μέτρηση λακτόζης με το MILKO-SCAN είναι λανθασμένη (πολύ υψηλή), εφόσον το σημείο πήξεως είναι ορθά υψηλότερο των υπόλοιπων γαλάτων αν και ίσως αρκετά υψηλό (-0,5171), λαμβανομένου υπόψη των δεδομένων της εικόνας 1, 2 και 3, ενώ βάσει της εικόνας 3 διαθέτει αρκετά υψηλότερο pH από την τιμή του 6,70. Άρα, η άνοδος του σημείου πήξεως του συγκεκριμένου γάλακτος μπορεί να οφείλεται είτε στη θερμική επεξεργασία και διατήρηση του γάλακτος υπό ψύξη είτε σε πιθανή νοθεία με νερό. Όσον αφορά το κατσικίσιο P η μέτρηση τιμή της λακτόζης (4,69) φαίνεται λογική. Παρόλ' αυτά το σημείο πήξεως του κατσικίσιου γάλακτος δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από εκείνο του πρόβειου που διαθέτει πολύ υψηλότερο ποσοστό λακτόζης (5,06), σφάλμα που μπορεί να οφείλεται στο κρυσκόπιο, σε ανεπάρκεια δειγμάτων ή σε πιθανή νοθεία (προσθήκη νερού και επιτραπέζιου άλατος ή και ζάχαρης). Η περίπτωση νοθείας ωστόσο είναι αρκετά πιθανή,

εφόσον το ειδικό βάρος του συγκεκριμένου γάλακτος (1,0306) (εικόνα 3), είναι μικρότερο από το κατώτατο όριο (1,032), (πίνακας 1), ενώ το σημείο πήξεως πολύ χαμηλό (-0,582). Το ίδιο θα μπορούσε να υποστηριχθεί (προσθήκη νερού) εξαιτίας του σχετικά υψηλού pH (6,82), (εικόνα 3), χωρίς μεγάλη βεβαιότητα εφόσον ο αριθμός δειγμάτων δεν ήταν επαρκής. Ωστόσο κανένα δείγμα με εξαίρεση τα εμπορικά διαθέσιμα γάλατα δεν ξεπέρασε την τιμή pH 6,80 (πίνακας 3). Επίσης, το Αγελαδινό Γ, με ποσοστό λακτόζης 4,78 δεν θα έπρεπε να εμφανίζει σημείο πήξεως -0,539, εφόσον σύμφωνα εικόνα 1, νωπό αγελαδινό γάλα με ποσοστό του εν λόγω σάκχαρος 77% έχει σημείο πήξεως -0,526. Αυτή η διαφορά θα μπορούσε να οφείλεται στον μικρό αριθμό δειγμάτων που αναλύθηκαν, στο κρουσκόπιο ή στο ότι το ζώο από το οποίο λήφθηκε το γάλα κυοφόρησε για πρώτη φορά. Σχετικά με το πρόβειο Γ το σημείο πήξεως -0,526, είναι αρκετά υψηλό συγκρινόμενο το σημείο πήξεως του πρόβειου T (-0,5667) και των τιμών της εικόνας 1 που κυμαίνονται στο -0,564. Το ίδιο συμβαίνει και με το γίδινο γάλα το οποίο πειραματικά έδωσε σημείο πήξεως -0,5312, τιμή υψηλή σχετικά με το μέσο όρο (-0,550) (εικόνα 1). Αυτή η άνοδος θα μπορούσε να αποδοθεί σε πιθανή υποκλινική μαστίτιδα των ζώων από τα οποία λήφθηκαν τα δείγματα, στον μικρό αριθμό επαναλήψεων της πειραματικής πορείας ή στο κρουσκόπιο. Παράλληλα, το ποσοστό λακτόζης του πρόβειου Γ (4,93), είναι σχεδόν ίση με του γίδινου (4,94). Το ότι το γίδινο γάλα εμφανίζει αρκετά υψηλό ποσοστό λακτόζης, σε σύγκριση με τα δεδομένα της εικόνας 1 ($\approx 4,7$) ίσως να μπορεί να αποδοθεί, στον τόπο διαβίωσης των ζώων και την ιδιαίτερη διατροφή τους, εφόσον το πρόβειο, το οποίο προέρχεται επίσης από την ίδια φάρμα, εμφανίζει υψηλό ποσοστό σε λακτόζη ($\approx 5,1$), (πίνακας 11). Δεν αποκλείεται ωστόσο η μέτρηση της λακτόζης του γίδινου να επηρεάστηκε από προηγούμενη μέτρηση του MILCO-SCAN, για το πρόβειο γάλα (πίνακας 11).

- **Μορφή καμπυλών**

Η μορφή της καμπύλης του σημείου πήξεως συναρτήσσει του ποσοστού γνήσιου γάλακτος είναι γραμμική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο προστίθεται ξένη ουσία στο γάλα το σημείο πήξεως του τείνει να εξισωθεί με εκείνο του νοθεύματος, πάντα προς μεγαλύτερες τιμές και το αντίστροφο, δηλαδή όσο περισσότερο γνήσια ουσία υπάρχει στο μείγμα τόσο χαμηλότερο το σημείο πήξεως. Όπως παρατηρείται από τη γραμμικότητα των εξισώσεων, η κρυοσκοπική ανίχνευση της νοθείας είναι ιδιαίτερα αξιόπιστη σε δείγματα τα οποία λήφθηκαν απευθείας από το μαστό του ζώου, εφόσον το R^2 είναι της τάξεως του 0,99. Δηλαδή κατά τις εξής αναμίξεις:

- Πρόβειο T - Νερό
- Πρόβειο Γ - Νερό
- Αγελαδινό Γ - Νερό
- Γίδινο - Νερό
- Πρόβειο T - Γίδινο
- Πρόβειο T - Αγελαδινό

Καλή γραμμικότητα ($R^2=0,99$) θα παρουσίαζε και η περίπτωση ανάμειξης κατσικίσιου γάλακτος με νερό αν από τις μετρήσεις αφαιρεθεί το ζεύγος τιμών (αραίωσης και σημείου πήξεως) που αντιστοιχεί στο σημείο πήξεως -0,339 (πίνακας 8). Επίσης, η γραμμικότητα μπορεί να αυξηθεί (από $R^2=0,96$ σε $R^2=0,99$) και στο πείραμα νοθείας του αγελαδινού Ο με νερό, αν αφαιρεθεί το σημείο πήξεως -0,2445 (πίνακας 10). Εντούτοις, η μικρότερη παρατηρούμενη του πειράματος προσθήκης αγελαδινού Ο στο γίδινο ($R^2=0,94$) βελτιώνεται σε $R^2=0,99$ αν δεν ληφθούν υπόψιν τα 100% γνήσια δείγματα γίδινο και αγελαδινού, δηλαδή το πρώτο και η τελευταίο ζεύγος μετρήσεων αντίστοιχα (πίνακας 7).

Συμπεράσματα

Στην παρούσα έρευνα εξετάστηκαν δύο τύποι νοθείας, η νοθεία με ανάμιξη με νερό καθώς και η νοθεία με ανάμιξη με άλλο τύπο γάλακτος. Αυτό που διαπιστώθηκε είναι ότι η κρυσκοπική μέθοδος οδηγεί σε εξαιρετικά ακριβείς και γραμμικές σχέσεις. Ωστόσο, η μέθοδος του κρυσκοπίου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό της νοθείας με την ίδια αξιοπιστία, όταν η πηγή της νοθείας είναι άγνωστη, δηλαδή στην περίπτωση ανάμειξης με νερό ή/και γάλα ή όταν έχουν πιθανόν προστεθεί και άλλες ξένες ουσίες (υδατοδιαλυτά συστατικά), καθώς το ίδιο σημείο πήξεως για έναν συγκεκριμένο τύπο γάλακτος δύναται να ληφθεί ύστερα από πρόσμιξη με ποικίλες ξένες ουσίες σε διαφορετικές αναλογίες.

Πρόταση εναλλακτικής διεξαγωγής πειραματικής μεθόδου

Με σκοπό την μελέτη του συγκεκριμένου πειράματος σε μεγαλύτερο βάθος προτείνεται:

- Να αξιοποιηθούν περισσότερα αντιπροσωπευτικά δείγματα (δημιουργία ίδιων νοθευμάτων σε μεγαλύτερο αριθμό).
- Να αυξηθεί ο αριθμός των διαθέσιμων δειγμάτων
- Για την εξέταση της γραμμικότητας τα νοθεύματα να παρασκευαστούν με σταθερή διαφορά μεταξύ τους (π.χ. ανά 5%).
- Να μην μελετηθεί η νοθεία σε ποσοστά που δεν έχουν πρακτικό ενδιαφέρον (π.χ. όχι προσθήκη νερού μεγαλύτερη από 40%).
- Αν αξιοποιηθούν δείγματα του εμπορίου να αναλυθούν για επιπλέον νοθείες όπως η προσθήκη άλατος.
- Να υπάρχει η δυνατότητα ομογενοποίησης των νωπών δειγμάτων σε μικρή κλίμακα.
- Τα όργανα να λειτουργούν όπως ορίζει ο κατασκευαστής (να μην ξεπερνάται το ανώτερο χρονικό όριο λειτουργίας τους, να χρησιμοποιείται το κατάλληλο ψυκτικό υγρό).

- Τα όργανα να είναι διακριβωμένα.
- Να διερευνηθεί η αύξηση που επιφέρει στο σημείο πήξεως ο τρόπος επεξεργασίας και ο χρόνος συντήρησης υπό ψύξη των εμπορικών δειγμάτων.
- Τα εμπορικά διαθέσιμα δείγματα να έχουν παρασκευαστεί, διανεμηθεί και αποθηκευτεί υπό παρόμοιες συνθήκες (πχ αξιοποίηση γάλακτος παστεριωμένου 8 ημερών που να του υπολείπονται 5 ημέρες έως την ημερομηνία λήξης).

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ, ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ, ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Συντομογραφία, αρκτικόλεξο, ακρωνύμιο	Αγγλική ορολογία	Ελληνική ορολογία
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations	Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών
WHO	World Health Organization	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας
ΣΥΑΛ	Solid not fat	Στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους
EK	European Commission	Ευρωπαϊκή Επιτροπή
MRL	Maximum Residue Limit	Μέγιστο όριο υπολειμμάτων
TAG	Triacylglycerols	Τριακυλογλυκερόλη
DNA	Deoxyribonucleic acid	Δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ
RNA	Ribonucleic acid	Ριβονουκλεϊκό οξύ
UHT Milk	Ultra High Temperature milk	Γάλα μακράς διαρκείας
pH	potential of Hydrogen	Δυναμικό υδρογόνου
LC	Liquid chromatography	Υγρή χρωματογραφία
ELISA	Enzyme-Linked Immunosorbent Assay	Ενζυμική ανοσοδοκιμασία
PCR	Polymerase Chain Reaction	Αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης

PAGE	Polyacrylamide gel electrophoresis	Ηλεκτροφόρηση σε πηκτή πολυακρυλαμιδίου
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
ESIMS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry	Φασματομετρία μάζας με ηλεκτροψεκασμό
rRNA	Ribosomal RNA	Ριβοσωμικό RNA
RP-HPLC	Reversed-phase high-performance liquid chromatography	Υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης
GMP	Glycomacropeptide	Γλυκομακροπεπίδια
IR	Infrared Spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού fourier
MIRS	Mid-IR Spectroscopy	Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου
NIRS	Near-infrared spectroscopy	Φασματοφωτομετρία εγγύς υπερύθρου
2D	Two-dimensional	Δισδιάστατη
ATR	Attenuated total reflectance	Αποσβένουσα ολικής ανάκλασης
ICAR	Indian Council of Agricultural Research	Ινδικό συμβούλιο γεωργικής έρευνας
PLS-DA	Partial Least Squares Discriminant Analysis	Διακριτική ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων
ICS	International Chemometrics Society	Διεθνής σύνδεσμος χημειομετρίας
LAB	Lactic acid bacteria	Βακτήρια γαλακτικού οξέος
ISO	International Organization for Standardization	Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης
Πρόβειο Γ	–	Γάλα νωπό φρέσκο πρόβειο της φάρμας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών
Αγελαδινό Γ	–	Γάλα νωπό φρέσκο αγελαδινό της φάρμας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών
Γίδινο	–	Γάλα νωπό φρέσκο γίδινο φάρμας Τρικάλων
Πρόβειο Τ	–	Γάλα νωπό φρέσκο πρόβειο φάρμας Τρικάλων

Κατσικίσιο Ρ	–	Γάλα κατσικίσιο πλήρες (3,7% λιπαρά) Ροδόπη 1L
Αγελαδινό Ο	–	Γάλα αγελαδινό πλήρες (3,7% λιπαρά) Όλυμπος 1,5L

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Εθνικό Και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών ερευνητική εργασία προσδιορισμός αυθεντικότητας γάλακτος με φθορισμομετρία και χημειομετρική ανάλυση Παναγιώτα Λάγγη Ιούνιος 2017.
<https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/frontend/file/lib/default/data/1752996/theFile>
2. Meinti, G. (2021). Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής Τμήμα Επιστήμης Και Τεχνολογίας Τροφίμων Πτυχιακή Εργασία “Αναλυτικές Μέθοδοι Για Τον Έλεγχο Της Νοθείας Προϊόντων Στην Ελληνική Αγορά Τροφίμων Και Ποτών.”
https://polynoe.lib.uniwa.gr/xmlui/bitstream/handle/11400/1323/Meinti_71617064.pdf?sequence=1&isAllowed=y
3. “Νωπό γάλα ή παστεριωμένο”; Vetmenow.gr, 10 Mar. 2014
<https://www.vetmenow.gr/>
4. Γεωργαράκη, Θεώνη, Δήμητρα Χούχουλα. Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής Τμήμα Επιστήμης Και Τεχνολογίας Τροφίμων Πτυχιακή Εργασία Μελέτη νοθείας κατσικίσιου γάλακτος με αγελαδινό γάλα με μοριακές και φυσικοχημικές μεθόδους 2023.
5. Ανυφαντάκη , Εμμανουήλ Μιχ. Μέθοδοι Εξετάσεως του Γάλακτος και των Προϊόντων του. Πειραιάς, Εκδόσεις Α. Σταμούλης, 1992.
6. Rosenthal, Ionel. Milk and Dairy Products . Weinheim New York Basel Cambridge, 1991.
7. ΕΦΕΤ. Παραπλάνηση/Νοθεία. Www.efet.gr. Retrieved November 10, 2023, from <https://www.efet.gr/index.php/el/consumers/paraplanisi-notheia>

8. Vlasiou, M. C. (2023). Cheese and Milk Adulteration: Detection with Hassoun troscopic Techniques and HPLC: Advantages and Disadvantages. *Dairy*, 4(3), 509–514.
<https://doi.org/10.3390/dairy4030034>
9. Dave, A., Banwari, D., Srivastava, S., & Sadistap, S. (2016). Optical sensing system for detecting water adulteration in milk. *IEEE Xplore*.
<https://doi.org/10.1109/GHTC.2016.7857345>
10. Hortvet, J. (1921). The Cryoscopy of Milk. 13(3), 198–208.
<https://doi.org/10.1021/ie50135a008>
11. Azad, T., & Ahmed, S. (2016a). Common milk adulteration and their detection techniques. *International Journal of Food Contamination*, 3.
<https://doi.org/10.1186/s40550-016-0045-3>
12. Windarsih, A., Rohman, A., Irnawati, & Riyanto, S. (2021). The Combination of Vibrational Spectroscopy and Chemometrics for Analysis of Milk Products Adulteration. *International Journal of Food Science*, 2021, 8853358.
13. ISO 5764:1987. (1987, May). ISO.
<https://www.iso.org/standard/11893.html#:~:text=The%20principle%20consists%20in%20supercooling>
14. iTeh Standards. iTeh Standards.
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/2d908374-dfe9-4e84-b492-b2a563e09240/en-iso-5764-2009>
15. Santos, P. M., Pereira-Filho, E. R., & Rodriguez-Saona, L. E. (2013b). Rapid detection and quantification of milk adulteration using infrared microspectroscopy and chemometrics analysis. *Food Chemistry*, 138(1), 19–24.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.024>

16. Determination of the Freezing Point of Milk. Сибагроприбор: производитель лабораторного оборудования. <https://sibagropribor.ru/en/helpful-articles/determination-of-the-freezing-point-of-milk/#:~:text=Most%20cryoscopic%20instruments%20works%20in>
17. S. Souhassou* , M. Bassbasi, A. Hirri, F. Kzaiber, A. Oussama .(2018). Determining the Freezing Point of Cow Milk under Different Analytical Conditions .
18. National Research Council (US) Committee on Technological Options to Improve the Nutritional Attributes of Animal Products. “Factors Affecting the Composition of Milk from Dairy Cows.” Nih.gov, National Academies Press (US), 2016, www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK218193/.
19. Blanco, Octavio, et al. Uso De Espectroscopía Visible E Infrarrojo Cercano Para La Detección De Adulteración De Leche Por Aguado Máster En Ciencia E Ingeniería De Los Alimentos.
20. Rojo, González, et al. Empleo de Una Lengua Electrónica Potenciométrica Para La Detección de Adulteraciones En Leche. June 2019, <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/37810/TFG-I-1293.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
21. Escobar, Natalia, et al. “Fraude Alimentario: Pasado, Presente Y Futuro.” Revista Chilena de Nutrición, vol. 50, no. 1, 1 Feb. 2023, pp. 106–116, www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0717-75182023000100106&script=sci_arttext&tlng=pt, <https://doi.org/10.4067/S0717-75182023000100106>. Accessed 2 May 2023.
22. “Factors Affecting the Composition of Milk from Dairy Cows.” Nih.gov, National Academies Press (US), 2016, www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK218193/.

23. Dr. K. D. Aparnathi, Dr. A. I. Shaikh, Mr. S. I. Patel. Qualitative Tests for Detection of Common Adulterants in Milk. Anand, Director of Research Anand Agricultural University Anand-388110, 2020.
24. David A. Sela. Composition, Structure, and Digestive Dynamics of Milk from Different Species—a Review. 2020, www.frontiersin.org/articles/10.3389/fnut.2020.577759/full#B18.
25. Carlotta Ceniti, Anna Antonella Spina, Cristian Piras, Francesca Oppedisano, Bruno Tilocca, Paola Roncada 1 , Domenico Britti and Valeria Maria Morittu. (2023). Recent Advances in the Determination of Milk Adulterants and Contaminants by Mid-Infrared Spectroscopy. <https://www.mdpi.com/2304-8158/12/15/2917>
26. Botelho, B. G., Reis, N., Oliveira, L. S., & Sena, M. M. (2015). Development and analytical validation of a screening method for simultaneous detection of five adulterants in raw milk using mid-infrared spectroscopy and PLS-DA. *Food Chemistry*, 181, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.077>
27. Subhashis Patari, Priyanka Datta & Pallab Sinha Mahapatra. (2022). *Scientific Reports*. *Scientific Reports*. <https://www.nature.com/srep/>
28. Park, Y. W., Juárez, M., Ramos, M., & Haenlein, G. F. W. (2007). Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research*, 68(1-2), 88–113. <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2006.09.013>
29. Κεφάλαιο 13 Κρυστάλλωση Πολυτεχνική Σχολή Α.Π.Θ. https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/fd/mavros/ch13_crystallization_a4.pdf
30. Milk — Determination of freezing point — Thermistor cryoscope method EAST African Community. <https://law.resource.org/pub/eac/ibr/eas.163.2000.pdf>

31. Ionescu, A. M., Alexandru Cîrîc, & Mihaela Begea. (2023). A Review of Milk Frauds and Adulterations from a Technological Perspective. *Applied Sciences*, 13(17), 9821–9821. <https://doi.org/10.3390/app13179821>
32. Ελένη Θ. Μπουγάδη . (2019). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία “Ανάπτυξη βιοαισθητήρων DNA για την ανίχνευση νοθείας σε γαλακτοκομικά προϊόντα.” <https://nemertes.library.upatras.gr/server/api/core/bitstreams/2e555db6-06ec-4623-848e-b2cd8e73cc3f/content>
33. Amrita Poonia, Alok Jha, Rajan Sharma, Harikesh Bahadur Singh, Ashwini Kumar Rai And Nitya Sharma. (2016). Detection of adulteration in milk: A review.
34. Does milk actually protect your bones? The Times of India. <https://timesofindia.indiatimes.com/life-style/food-news/does-our-body-actually-require-milk-after-growing-up/photostory/68427310.cms?picid=68427317>
35. Freezing Point of Water | Temperature, Equation & Examples. Study.com. <https://study.com/learn/lesson/freezing-point-water-temperature-equation-examples.html.html#:~:text=Water%20freezes%20at%200%20degrees%20Celsius%20and%2032%20degrees%20Fahrenheit>
36. Παππάς Φώτιος. (2003). Διατριβή: Περιεκτικότητα του γάλακτος των γαλακτοπαραγωγών ζώων της περιοχής της Αττικής σε μόλυβδο - Κωδικός: 20333. Thesis.ekt.gr. <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/20333?lang=el#page/60/mode/2up>
37. Ιωάννης Ρούσσης. Σημειώσεις για την εργαστηριακή άσκηση ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΑΛΑΚΤΟΣ του Εργαστηρίου Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων . Docplayer.gr. <https://docplayer.gr/337368-Simeioseis-gia-tin-ergastiriaki-askisi-analysi-galaktos-toy-ergastiriou-analysis-kai-tehnologias-trofimon-kathigitis-ioannis-royssis.html>

38. European Commission EC 213/2001, Methods for the analysis and quality evaluation of milk and milk products. Off. J. Eur. Comm. **2001**, 44, L37/31–L37/99.
39. El-Agamy, E. I. (2007). The challenge of cow milk protein allergy. *Small Ruminant Research*, 68(1-2), 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2006.09.016>
40. Kourti, D., Angelopoulou, M., Misiakos, K., Makarona, E., Economou, A., Petrou, P., & Kakabakos, S. (2023). Detection of Adulteration of Milk from Other Species with Cow Milk through an Immersible Photonic Immunosensor. *Engineering Proceedings*, 35(1), 5. <https://doi.org/10.3390/IECB2023-14582>
41. Info, T. A. (2017, July 30). Determination of S.N.F. (Solid Not Fat) and Total Solids of Milk. *Agriinfo.in*. <https://agriinfo.in/>
42. Βοηθός Φαρμακείου. Βοηθός Φαρμακείου. Retrieved January 23, 2024, <https://pharmamanage.wordpress.com/>
43. Στέλιος, Κ., & Γκόλφω, Μ. Γαλακτοκομία Ενότητα 3: Κύρια Συστατικά του Γάλακτος https://oeclass.aua.gr/openececlass/modules/document/file.php/OCDFSHN102/DFSHN_3_50_06a_1h.pdf
44. Καμινारीδης Στέλιος, Μοάτσου Γκόλφω. Ενότητα 1. https://oeclass.aua.gr/openececlass/modules/document/file.php/OCDFSHN102/DFSHN_3_50_02b_1h.pdf
45. Sales Minerales de la Leche. (2018). Studocu. <https://www.studocu.com/ec/document/universidad-agraria-del-ecuador/inmunologia-veterinaria/sales-minerales-de-la-leche/6142156>
46. Παπαχρήστου Ευάγγελος. Διαταραχές του Ασβεστίου, Φωσφόρου και Μαγνησίου Νεφρολογίας Ιατρική Σχολή Πανεπιστημίου Πατρών.
47. López Fernández, María Mercedes. (2021). *Tecnología De La Leche Y Prod. Lacteos*. Facultad de Veterinaria - Universidad de León <https://wuolah.com/>

48. Καμινारीδης Στέλιος, Μοάτσου Γκόλφω. Ιδιότητες του Γάλακτος. https://oeclass.aua.gr/openeclass/modules/document/file.php/OCDFSHN102/DFSHN_3_50_14a_1h.pdf
49. Πώς μετρούμε την οξύτητα σε ένα γάλα . (2019). <https://www.dairy-services.com/>
50. Tetrapak. AIR AND GASES IN MILK. <https://dairyprocessinghandbook.tetrapak.com/>
51. Gould, I. A., & Frantz, R. S. (1946). Formic Acid Content of Milk Heated to High Temperatures as Determined by the Distillation Procedure¹. *Journal of Dairy Science*, 29(1), 27–31. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(46\)92439-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(46)92439-3)
52. Jorge Napoleon Ureña Velasco. (2012). *Caracterizacion De La Leche Cruda Y Sus Variaciones A Nivel De Dos Plantas Lecheras En La Provincia De Pastaza*. <https://repositorio.uea.edu.ec/>
53. Αλεξία Κωνσταντίνου. (2018). *Διπλωματική Εργασία Εγκλεισμός Προβιοτικών Βακτηρίων Και Εισαγωγή Των Προϊόντων Εγκλεισμού Σε Γιαούρτι*. <https://dspace.lib.ntua.gr/>
54. Cryoscope, Milk Cryoscope And Cryoscope For Milk Manufacturer - ANTITECK. <https://antiteck.com/cryoscope-2/#headline-2134-4262>
55. Chen, P., Chen, X. D., & Free, K. W. (1996). Measurement and data interpretation of the freezing point depression of milks. *Journal of Food Engineering*, 30(1), 239–253. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(96\)00047-7](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(96)00047-7)
56. A. Tapernoux. (2020). *La Production D'un Lait Propre Et Sain A La Ferme*. <https://hal.science/hal-00895272/document>
57. *Freezing Point Depression Theory*. Advanced Instruments. <https://www.aicompanies.com/education-training/knowledge-center/freezing-point-depression-theory/>

58. Archana Bista, Noel McCarthy, Colm P. O'Donnell, Norah O'Shea. (2021). Key parameters and strategies to control milk concentrate viscosity in milk powder manufacture. <https://pdf.sciencedirectassets.com/>
59. David Levowitz. (1960). *The Problem Of Added Water In Milk, And Its Detection*. New Jersey Dairy Laboratories. <https://pdf.sciencedirectassets.com/>
60. W. T. Shipe . (1959). "*The Freezing Point Of Milk. A Review.*" Department of Dairy Industry, Cornell University, Ithaca, New York. <https://Pdf.sciencedirectassets.com/>
61. M. Henno, M. Ots, I. Joõudu, T. Kaart, O. Kaõrt. (2007). Factors affecting the freezing point stability of milk from individual cows. <https://pdf.sciencedirectassets.com/>
62. Bohumõira Janõstovõ, Pavlõina Navrõtilovõ, Michaela Krõlovõ, Lenka Vorlovõ. (2013). The freezing point of raw and heat treated sheep milk and its variation during lactation. <https://actavet.vfu.cz/82/2/187/>
63. Jelena Zagorska, and Inga Ciprovica . (2013). Evaluation of Factors Affecting Freezing Point of Milk . <https://citeseerx.ist.psu.edu/>
64. B. Janõstovõ, M. Draãkovõ, P. Navrõtilovõ, L. Hadra, L. Vorlovõ. (2007). Freezing point of raw and heat-treated goat milk. <https://www.agriculturejournals.cz/>
65. Agnieszka Otwinowska-Mindur, Ewa Ptak, Agnieszka Grzesiak. (2017). Factors affecting the freezing point of milk from Polish Holstein-Friesian cows. <https://sciendo.com/>
66. Xingguang Chen, Beibei Chu, Huiting Xi, Junjun Xu, Lizhi Lai, Huifeng Peng, Danwen Deng, and Ganhui Huang. (2018). *Determination of chlorine ions in raw milk by pulsed amperometric detection in a flow injection system*. <https://www.sciencedirect.com/>

ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα εξωφύλλου: Allrecipes. (2019). *Food, friends, and recipe inspiration*.
<https://www.allrecipes.com/>

Error! Reference source not found. *Έλεγχος Της Ποιότητας Του Νωπού Γάλακτος*. (2023).
<https://www.elgo.gr/>

Εικόνα 2: Μέση σύσταση των κυριότερων συστατικών στο γίδινο, το πρόβειο, το αγελαδινό και το ανθρώπινο γάλα Posati and Orr (1976), Jenness (1980), Larson and Smith (1974) and Haenlein and Caccese (1984), Anifantakis et al. (1980).
<https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2006.09.013>

Εικόνα 3: Ramos, M., & Haenlein, G. F. W. (2007). Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research*, 68(1-2), 88–113.
<https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2006.09.013>

Εικόνα 3: Ορισμένες φυσικές ιδιότητες του κατσικίσιου, πρόβειου και αγελαδινού γάλακτος (a) Juárez and Ramos (1986), (b) Kurkdjian and Gabrielian (1962) and Haenlein and Wendorff (2006), (c) Jenness et al. (1974). Mohammed Abdallah Musa and Shuming Yang. (2020, December). *Detection and quantification of cow milk adulteration using portable near-infrared spectroscopy combined with chemometrics*.
<https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2006.09.013>

Εικόνα 5 Renjie Yang, Rong Liu, Kexin Xu, Yanrong Yang. (2013, December). Discrimination of Adulterated Milk Based on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2D-COS) Combined with Kernel Orthogonal Projection to Latent Structure (K-OPLS). [\(PDF\)](#). [Discrimination of Adulterated Milk Based on Two-Dimensional Correlation Spectroscopy \(2D-COS\) Combined with Kernel Orthogonal Projection to Latent Structure \(K-OPLS\) \(researchgate.net\)](#)

Εικόνα 6 Cryoscope, Milk Cryoscope And Cryoscope For Milk Manufacturer - Antiteck. <https://antiteck.com/cryoscope-2/#headline-2134-4262>

Εικόνα 7 :Στοιχεία κρυοσκοπίου με θερμικό αντίσταση Εικόνα 8: Medi-Shop.gr: Ιατρικά είδη, Ορθοπεδικά, CPAP, Ιατρικά Αναλώσιμα, Είδη Φυσικοθεραπείας. [Www.medi-Shop.gr](http://www.medi-shop.gr). <https://www.medi-shop.gr/el/>

Εικόνα 9: Leading Life Science Products (Plastic Labware) Manufacturer From India ABDOS. Abdos Life Science. <https://www.abdoslifesciences.com/>

Εικόνα 10: Laboratory Sales & Service LLC. Laboratory Sales & Service LLC. <https://laboratorysales.com/>

Εικόνα 11: labtek Services Ltd. <https://labtekservices.co.uk>

Εικόνα 12: Home. Διερευνητική Μάθηση. <https://www.why.gr/>

Εικόνα 13: Home. Διερευνητική Μάθηση. <https://www.why.gr/>

Εικόνα 14: Home. Διερευνητική Μάθηση. <https://www.why.gr/>

Εικόνα 15: Amazon.com. (2020). Amazon.com. <https://www.amazon.com/>

Εικόνα 16: Chemical.kalochem.shop. <https://chemical.kalochem.shop/>

Εικόνα 17: Αιθέρια Έλαια και Καλλυντικά. <https://www.beautylabthystore.gr/>

Εικόνα 18: EasyLife. <https://easylife.kg/en/>

Εικόνα 19: Gerber Instruments. <https://www.gerber-instruments.com/>

Εικόνα 20: Usato Laboratorio - Arredi e Strumenti Usati da Laboratorio. Usato Laboratorio.
<https://usatolaboratorio.it/>

Εικόνα 21: International (HQ). Www.metrohm.com. <https://www.metrohm.com/>

Εικόνα 23: Wholesale of used & new laboratory equipment. Gemini BV.
<https://www.geminibv.com/>

Εικόνα 24: Marketplace for new and used medical equipment and hospital equipment. Bimedis.
<https://bimedis.com/>

