ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΗΜΙΣΚΛΗΡΩΝ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΠ ΤΥΡΙΩΝ ΑΞΙΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΗΝ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΟΜΙΚΗ

Γ.Π. Δανέζης[1], Α.Χ. Παππάς[2], Ε. Τσιπλάκου[2], Ε.Χ. Παππά[3], Μ. Ζαχαριουδάκη[2], Α. Σ. Τσάγκαρης[1], Κ. Σωτηράκογλου[4], Γ. Ζέρβας[2] και Κ.Α. Γεωργίου[1*]

[1]Εργαστήριο Χημείας, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου
[2]Εργαστήριο Φυσιολογίας Θρέψης και Διατροφής, Τμήμα Επιστήμης Ζωικής Παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ιερά Οδός 75, 11855 Αθηνά, Ελλάδα
[3]Ελληνικός Γεωργικός Οργανισμός – Δήμητρα, Ερευνητικό Τμήμα Γάλακτος, Κατσικάς, 45221 Ιωάννινα, Ελλάδα
[4]Εργαστήριο Βελτίωσης Φυτών & Γεωργικού Πειραματισμού, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής Παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ιερά Οδός 75, 11855 Αθήνα, Ελλάδα
e-mail: cag@aua.gr

Περίληψη

Πολλοί καταναλωτές επιλέγουν προϊόντα σύμφωνα με τη γεωγραφική και γενετική προέλευση, ευζωία των ζώων και άλλα χαρακτηριστικά. Η Ελλάδα είναι γνωστή για τα ημίσκληρα και σκληρά τυριά, τα οποία εξάγονται. Δεκαεφτά από αυτά έχουν αναγνωρισθεί προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης, ΠΟΠ, και περιλαμβάνουν τις Γραβιέρες Αγράφων, Κρήτης και Νάξου, το Κασέρι και την Κεφαλογραβιέρα. Σχεδόν όλα παρασκευάζονται από πρόβειο και κατσικίσιο γάλα.

Το στοιχειακό προφίλ των τυριών σχετίζεται με την πηγή του γάλακτος και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η διατροφή, η γενετική προέλευση των ζώων, το νερό και οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι περισσότεροι από αυτούς τους παράγοντες εξαρτώνται ή σχετίζονται με την γεωγραφική προέλευση. Στην εργασία αυτή ελέγχεται η εγκυρότητα της υπόθεσης ότι οι σπάνιες γαίες, REEs, οι ακτινίδες, Ac, και τα πολύτιμα μέταλλα μπορούν να αποτελέσουν αξιόπιστους δείκτες γεωγραφικής προέλευσης και γίνονται σχετικές προτάσεις. Η μελέτη βασίζεται στις αρχές της στοιχειακής μεταβολομικής αξιολογώντας 65 στοιχεία.

Τα στοιχειακά αποτυπώματα 50 αυθεντικών ημίσκληρων και σκληρών ΠΟΠ Ελληνικών τυριών καθώς και 9 άλλων ημίσκληρων και σκληρών εν δυνάμει ΠΟΠ προϊόντων λήφθηκαν με την τεχνική Επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος – φασματομετρίας μαζών, ICP-MS. Αξιοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα η ταξινόμηση ήταν 100% ορθή. Χρησιμοποιώντας μόνο τις REEs, Ac ή τις REEs, Ac και τα πολύτιμα μέταλλα, η ταξινόμηση ήταν 91.5% και 96.6% ορθή, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι βασικές αρχές της στοιχειακής μεταβολομικής μπορούν να εφαρμοστούν στον έλεγχο της αυθεντικότητας των ΠΟΠ τυροκομικών προϊόντων της Ελλάδας.

Λέξεις-Κλειδιά: Αυθεντικότητα, Στοιχειακή μεταβολομική, Ελληνικά ΠΟΠ τυριά, Σπάνιες γαίες

Abstract

Consumers choose food products according to their geographical and genetic origin, animal welfare and other characteristics. Greece is well known for its' semi-hard and hard cheeses, seventeen of these are registered as Protected Designation of Origin, PDO products including Graviera from Agrafa, Crete and Naxos, Kasseri and Kefalograviera. Almost all are from sheep and goat milk.

The Elemental profile of cheeses relates to the milk influenced by various factors such as diet, genetic origin, water and environmental conditions. Most of these factors depend on or relate to the geographical origin. This study examines the validity of the assumption that rare earths, REEs, actinides, Ac, and precious metals can be reliable indicators of geographic origin and makes relevant suggestions. The study is based on the principles of elemental metabolomics after evaluation of 65 elements.

Elemental fingerprints of 50 authentic hard and semi-hard Greek PDO cheeses as well as other 9 hard and semi-hard non-PDO cheeses and potential PDO products were obtained using ICP-MS. Utilizing the total elemental profile the classification was 100% correct. Using only REEs, Ac or REEs, Ac and precious metals, the classification was 91.5% and 96.6% correct, respectively. The results show that the basic principles of elemental metabolomics can be applied in verifying the authenticity of Greek PDO cheeses.

Keywords: Authentication, Elemental metabolomics, Greek PDO cheeses, Rare earth elements

1. Εισαγωγή

Η αυθεντικότητα των τροφίμων αφορά την διαδικασία με την οποία ένα τρόφιμο πιστοποιείται ότι ανταποκρίνεται στην ετικέτα περιγραφής, για παράδειγμα για την προέλευσή του, γεωγραφική και γενετική, τον τρόπο παραγωγής του, π.χ. βιολογική καλλιέργεια, παραδοσιακές διαδικασίες, ζώα ελευθέρας βοσκής και προϊόντα τους καθώς και τεχνολογίες επεξεργασίας (π.χ. ακτινοβόληση, κατάψυξη κ.ά.). Ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι η διευκρίνιση συγκεκριμένων ποιοτικών χαρακτηριστικών σε τρόφιμα μεγάλης αξίας όπως τα γαλακτοκομικά προϊόντα [1].

Η Ελλάδα φημίζεται για τα ημίσκληρα και σκληρά τυριά, τα οποία παρέχουν σημαντικό εισόδημα στους Έλληνες κτηνοτρόφους. Δεκαεφτά από αυτά είναι αναγνωρισμένα καταχωρισμένα ως ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης) προϊόντα, και περιλαμβάνουν τις Γραβιέρες (Αγράφων, Κρήτης και Νάξου), το Κασέρι και την Κεφαλογραβιέρα. Σχεδόν όλα παρασκευάζονται από πρόβειο και κατσικίσιο γάλα. Είναι ακόμη αξιοσημείωτο ότι πολλά ελληνικά ΠΟΠ και παραδοσιακά τυριά πληρούν τις απαιτήσεις των κανονισμών 1151/2012 ΕΕ και 665/2014, που διέπουν τον νέο προαιρετικό ποιοτικό όρο (ΟΟΤ), "ορεινό προϊόν".

Τα γαλακτοκομικά προϊόντα της Ελλάδος χαρακτηρίζονται από την υψηλή τους ποιότητα και τα ιδιαίτερα γευστικά χαρακτηριστικά. Για την παρασκευή πολλών από αυτά χρησιμοποιείται, πρόβειο και γίδινο γάλα που διαφέρουν σημαντικά στη σύσταση και στα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά από το αγελαδινό. Πέραν αυτού, οι ιδιαίτερες εδαφοκλιματικές συνθήκες, η ποικιλότητα και το ανάγλυφο της χώρας, οι εκτρεφόμενες φυλές προβάτων, η μεγάλη ποικιλία των ενδημικών φυτών, οι συνθήκες παραγωγής και

επεξεργασίας του γάλακτος σε συνδυασμό με την μακρόχρονη εμπειρία των Ελλήνων τυροκόμων είναι παράγοντες που επηρεάζουν και διαμορφώνουν τα πρωτότυπα χαρακτηριστικά τους.

Η παρασκευή και ωρίμανση των τυριών ΠΟΠ πραγματοποιούνται σε εγκαταστάσεις που βρίσκονται εντός οριοθετημένης γεωγραφικής περιοχής. Κατά την παρασκευή τους απαγορεύεται η συμπύκνωση, η προσθήκη σκόνης ή συμπυκνώματος γάλακτος, πρωτεϊνών γάλακτος, καζεϊνικών αλάτων, χρωστικών, συντηρητικών και άλλων ουσιών. Οι ονομασίες στις οποίες έχει δοθεί προστασία υπάγονται σε σύστημα ελέγχου, ώστε να κατοχυρώνονται, τόσο οι παραγωγοί από απομιμήσεις, όσο και οι καταναλωτές από παραπλανητικές ενδείξεις τρόφιμα. Απαγορεύεται η παραγωγή, εισαγωγή, εξαγωγή, διακίνηση και εμπορία τυριού με κάποια από τις Προστατευόμενες Ονομασίες Προέλευσης, εφόσον δεν πληρούνται όλες οι προδιαγραφές παραγωγής.

Λόγω της παγκοσμιοποίησης της αγοράς τροφίμων και της αυξημένης διακίνησης προϊόντων από άλλες χώρες, οι καταναλωτές ενδιαφέρονται για τη γεωγραφική προέλευση και την επακόλουθη ποιότητα των τροφίμων που καλύπτουν την διατροφή τους. Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agricultural Organization, FAO) των Ηνωμένων Εθνών παράγονται πάνω από 18 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι τυριού ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα. Ξεπερνώντας έτσι, την ετήσια παραγωγή κόκκων καφέ, φύλλων τσαγιού, κόκκων κακάο και φύλλων καπνού μαζί. Έτσι είναι επιτακτική η ανάγκη αξιόπιστων μεθόδων για την αξιολόγηση της αυθεντικότητας τυριών [2].

Το στοιχειακό περιεχόμενο των τροφίμων αποτελεί παράμετρο ποιότητας και ασφάλειας [3]. Η στοιχειακή ανάλυση βρίσκει εφαρμογή σε διάφορα θέματα αυθεντικότητας, όπως ο προσδιορισμός της γεωγραφικής προέλευσης [4, 5], ο εντοπισμός των οικονομικά ωθούμενων παρατυπιών [6] και η διαφοροποίηση μεταξύ οργανικών και συμβατικών προϊόντων [7]. Το στοιχειακό αποτύπωμα περιλαμβάνει εκτός των μάκρο-στοιχείων (όπως το νάτριο και το ασβέστιο) και ιχνοστοιχεία (όπως ο ψευδάργυρος και το σελήνιο), αλλά και σπάνιες γαίες (όπως το λανθάνιο και το δημήτριο) ή άλλα στοιχεία που βρίσκονται σε πολύ χαμηλή φυσική αφθονία (όπως το ιρίδιο και ο χρυσός). Το αποτύπωμα των σπάνιων γαιών έχει αποδειχθεί ότι είναι ενδεικτικό της γεωγραφικής προέλευσης σε αρκετές περιπτώσεις [4, 6, 8, 9].

Το στοιχειακό αποτύπωμα των γαλακτοκομικών προϊόντων οφείλεται κατά κύριο λόγο στις τροφές με τις οποίες τράφηκαν τα ζώα. Επομένως, το πολυστοιχειακό αποτύπωμα μπορεί να μας δώσει απευθείας πληροφορίες για την γεωγραφική προέλευση ενός γαλακτοκομικού προϊόντος [10-13] αν γνωρίζουμε με ακρίβεια την διατροφή των ζώων. Το στοιχειακό αποτύπωμα των σπανίων γαιών συνδέεται άμεσα με τη γεωλογία μιας συγκεκριμένης περιοχής και επηρεάζεται ελάχιστα από διαφορετικές γεωργικές πρακτικές και το έτος συγκομιδής [14].

Στην εργασία αυτή ελέγχεται η εγκυρότητα της υπόθεσης ότι οι σπάνιες γαίες (REEs), οι ακτινίδες (Ac) και τα πολύτιμα μέταλλα μπορούν να αποτελέσουν αξιόπιστους δείκτες γεωγραφικής προέλευσης και γίνονται σχετικές προτάσεις. Η μελέτη βασίζεται στις αρχές της στοιχειακής μεταβολομικής αξιολογώντας 65 στοιχεία [15].

2. Μεθοδολογία

2.1 Προκατεργασία δειγμάτων - αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό σκέλος ήταν υπερκάθαρο νιτρικό οξύ (HNO_3) και υπερκάθαρο υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Ακόμη χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα πολυστοιχειακά διαλύματα των στοιχείων που

προσδιορίστηκαν. Σε όλη την διαδικασία χρησιμοποιήθηκε υπερ-κάθαρο νερό που προέρχεται από σύστημα αντίστροφης ώσμωσης MilliQ plus system.

Έγινε πλήρης χώνευση των δειγμάτων σε κλειστό σύστημα χώνευσης υποβοηθούμενο από μικροκύματα (CEM, Mars X-Press, USA). Στα δείγματα (0,5 g) προστέθηκαν 8 mL πυκνού νιτρικού οξέος και 2 mL πυκνού υπεροξειδίου του υδρογόνου και αφέθηκαν για 30 ώρα για προ-χώνευση. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο σύστημα μικροκυμάτων, όπου εφαρμόσθηκε το ακόλουθο πρόγραμμα: η ισχύς ανεβαίνει για 20 min από 100 στα 1200W και μένει σταθερή για 15 min. Η θερμοκρασία φτάνει στη μέγιστη τιμή της, 200°C, και ακολουθεί θερμοκρασιακή πτώση για 15 min. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν είχαμε απώλειες πτητικών συστατικών καθώς οι οβίδες από Teflon ήταν σφραγισμένες κατά τη διάρκεια της χώνευσης. Ακολούθως, έγινε διήθηση με φίλτρα 0,20μm/15mm, Chromafil και αραιώθηκαν με νερό από σύστημα αντίστροφης ώσμωσης.

2.2 Ανάλυση με το ICP-MS

Η Φασματομετρία Μαζών με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, ICP-MS) είναι, η μέθοδος εκλογής για την ανάλυση ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών. Αν και υπάρχουν και άλλες αναλυτικές τεχνικές οι οποίες προσδιορίζουν ιχνοστοιχεία όπως η Ατομική Απορρόφηση (AAS), η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES), η ICP-MS πλεονεκτεί: ταχεία ανάλυση, πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (έως και κάτω από ppt, parts per trillion), αποκλειστική δυνατότητα ανάλυσης σπάνιων γαιών και ισοτοπική ανάλυση, μεγάλη δυναμική περιοχή, και οι μικρότερες παρεμποδίσεις [3].

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο ICP-MS της PERKIN ELMER (SCIEX, Canada) 9000 Series. Έγινε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων 65 στοιχείων (στοιχειακό αποτύπωμα) των σπανίων γαιών Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb των ακτινίδων, Th & U των πολύτιμων μετάλλων Au, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Ru των ιχνοστοιχείων Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Pb, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Tl, Ti, V, W, Zn, Zr και των μάκρο στοιχείων Ca, K, Mg, Na, P.

2.3 Πρότυπα υλικά αναφοράς

Για τον έλεγχο της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πρότυπα υλικά αναφοράς ERM-BD151 skimmed milk powder, για τα ιχνοστοιχεία και τα μάκρο στοιχεία και το BCR-668 mussel tissue για τις σπάνιες γαίες. Τα πρότυπα υλικά αναφοράς υποβλήθηκαν στην ίδια ακριβώς αναλυτική διαδικασία και αναλύθηκαν εις διπλούν. Οι ανακτήσεις της διαδικασίας ήταν γενικά στο εύρος 70-120%.

2.1 Αποτελέσματα – συζήτηση

Η διακριτική ανάλυση (Discriminant Analysis, DA) αποδείχθηκε να είναι πιο κατάλληλο στατιστικό εργαλείο για την ταξινόμηση των δειγμάτων από ότι τα νευρωνικά δίκτυα (artificial neural networks, ANN) για την ταξινόμηση των δειγμάτων. Συγκεκριμένα αξιοποιώντας το ολικό στοιχειακό αποτύπωμα η ορθή ταξινόμηση ήταν 100%. Χρησιμοποιώντας μόνο τις σπάνιες γαίες και τις ακτινίδες (18 στοιχεία) ή τις σπάνιες γαίες, τις ακτινίδες και τα πολύτιμα μέταλλα (25 στοιχεία), η ταξινόμηση ήταν 83,8% και 97,3% ορθή, αντίστοιχα. Η χρήση των ιχνοστοιχείων και των μακροστοιχείων (40 στοιχεία) έδωσε 100% ορθή ταξινόμηση. Χρησιμοποιώντας τα καλύτερα στοιχεία-δείκτες (Dy, Gd, La, Nd, Sc, Sm, Y, Pd, As, Ba, Bi, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Tl, Ti, Zr, Na and P) 26 στοιχεία η ορθή ταξινόμηση ήταν 94,92%.

Παράλληλα έγινε μία προσπάθεια διερεύνησης για τον προσδιορισμού της γενετικής προέλευσης. Αξιοποιώντας το συνολικό στοιχειακό αποτύπωμα το ποσοστό ορθής ταξινόμησης ήταν 100%. Χρησιμοποιώντας τις σπάνιες γαίες, τις ακτινίδες και τα πολύτιμα μέταλλα το ποσοστό ορθής ταξινόμησης ήταν 86,4%. Ενώ χρησιμοποιώντας τους 28 καλύτερους δείκτες (Ce, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Y, Pd, Rh, Al, As, Ba, Co, Cu, Fe, Hf, Mo, Ni, Pb, Ti, Zn, Zr, Ca, Mg και P) ήταν 89,8%.

Πίνακας 1: Πίνακας ταξινόμησης των δειγμάτων όσον αφορά την γεωγραφική προέλευση χρησιμοποιώντας τος 28 καλύτερους δείκτες

	Δείγματα	*Πρόβλεψη μοντέλου*			
		Αγελαδινό	Πρόβειο και κατσικίσιο	Πρόβειο, κατσικίσιο και αγελαδινό	Κατσικίσιο
Αγελαδινό	4	4	0	0	0
		(100,0%)	(0,0%)	(0,0%)	(0,0%)
Πρόβειο και κατσικίσιο	46	0	42	4	0
		(0,0%)	(91,3%)	(8,7%)	(0,0%)
Πρόβειο, κατσικίσιο και αγελαδινό	7	0	2	5	0
		(0,0%)	(28,6%)	(71,4%)	(0,0%)
Κατσικίσιο	2	0	0	0	2
		(0,0%)	(0,0%)	(0,0%)	(100,0%)

3. Συμπεράσματα – Πρόταση

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η στοιχειακή μεταβολομική μπορεί να εφαρμοστεί στον έλεγχο της αυθεντικότητας των ΠΟΠ σκληρών και ημίσκληρων τυριών της Ελλάδας με επιτυχία. Οι σπάνιες γαίες, οι ακτινίδες και πολύτιμα μέταλλα, αποδείχθηκαν πολύ χρήσιμοι ως δείκτες αυθεντικότητας. Τέλος, κατά την μελέτη δημιουργήθηκε βάση δεδομένων για τα Ελληνικά ΠΟΠ τυριά για χρήση από τα ρυθμιστικά όργανα και τις αρχές ελέγχου.

Ο μικρός αριθμός δειγμάτων δεν επιτρέπει εξαγωγή απόλυτων συμπερασμάτων και η μελέτη αυτή πρέπει να αντιμετωπισθεί ως ενδεικτική των δυνατοτήτων της στοιχειακής μεταβολομικής στην αυθεντικότητα των τυριών με απαραίτητη την περαιτέρω ενίσχυση της βάσης δεδομένων που δημιουργήθηκε για τα Ελληνικά τυριά.

4. Βιβλιογραφία

1. Danezis, G. P.; Tsagkaris, A. S.; Camin, F.; Brusic, V.; Georgiou, C. A., "*Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches"*, TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 85, p.p. 123-132, 2016.
2. Danezis, G. P.; Tsagkaris, A. S.; Brusic, V.; Georgiou, C. A., "*Food authentication: state of the art and prospects",* Current Opinion in Food Science, 10, p.p. 22-31, 2016.
3. Georgiou, C. A.; Danezis, G. P., "*Elemental and isotopic mass spectrometry"* in Y. Pico (Ed.) Advanced Mass Spectrometry for Food Safety and Quality, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier; Vol. 68, p.p. 131-243, 2015.
4. Hu, S.; Xue, J.; Lin, Y.; Yu, J. P.; Zhou, J., "*Determination of Rare Earth Elements in Navel Oranges from Different Geographical Regions of China by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry",* Analytical Letters, 47, p.p. 1400-1408, 2014.
5. De la Guardia, M.; Illueca, A. G., "*Food protected designation of origin: methodologies and applications"*. Newnes; Vol. 60, 2013.

6. Drivelos, S. A.; Higgins, K.; Kalivas, J. H.; Haroutounian, S. A.; Georgiou, C. A., "*Data fusion for food authentication. Combining rare earth elements and trace metals to discriminate "fava Santorinis" from other yellow split peas using chemometric tools*", Food Chem., 165, p.p. 316-322, 2014.
7. Laursen, K. H.; Schjoerring, J. K.; Kelly, S. D.; Husted, S., "*Authentication of organically grown plants - advantages and limitations of atomic spectroscopy for multi-element and stable isotope analysis*", TrAC Trends Anal. Chem., 59, p.p. 73-82, 2014.
8. Farmaki, E. G.; Thomaidis, N. S.; Minioti, K. S.; Ioannou, E.; Georgiou, C. A.; Efstathiou, C. E., "*Geographical Characterization of Greek Olive Oils Using Rare Earth Elements Content and Supervised Chemometric Techniques*", Anal. Lett., 45, p.p. 920-932, 2012
9. Ma, G.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wang, G.; Chen, L.; Zhang, M.; Liu, T.; Liu, X.; Lu, C., "*Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Biluochun as an example*", Food Control, 59, p.p. 714-720, 2016.
10. Brescia, M. A.; Monfreda, M.; Buccolieri, A.; Carrino, C., "*Characterisation of the geographical origin of buffalo milk and mozzarella cheese by means of analytical and spectroscopic determinations*", Food Chem., 89, p.p. 139-147, 2005.
11. Moreno-Rojas, R.; Sánchez-Segarra, P. J.; Cámara-Martos, F.; Amaro-López, M. A., "*Multivariate analysis techniques as tools for categorization of Southern Spanish cheeses: Nutritional composition and mineral content*", Eur. Food Res. Technol., 231, p.p. 841-851, 2010.
12. Moreno-Rojas, R.; Cámara-Martos, F.; Sánchez-Segarra, P. J.; Amaro-López, M. A., "*Influence of manufacturing conditions and discrimination of Northern Spanish cheeses using multi-element analysis*", Int. J. Dairy Technol., 65, p.p. 594-602, 2012.
13. Osorio, M. T.; Koidis, A.; Papademas, P., "*Major and trace elements in milk and Halloumi cheese as markers for authentication of goat feeding regimes and geographical origin*", Int. J. Dairy Technol., 68, p.p. 573-581, 2015.
14. Drivelos, S. A.; Danezis, G. P.; Haroutounian, S. A.; Georgiou, C. A., "*Rare earth elements minimal harvest year variation facilitates robust geographical origin discrimination: The case of PDO "Fava Santorinis*". Food Chem., 213, p.p. 238-245, 2016.
15. Zhang, P.; Georgiou, C. A.; Brusic, V., "*Elemental metabolomics*". Briefings in bioinformatics, 2017, https://doi.org/10.1093/bib/bbw131.