



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**«ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΙ ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ»**

Μεταπτυχιακή Ερευνητική Μελέτη

**Προσδιορισμός ουσιών υπεύθυνων του αρώματος και χρήση
τους ως δείκτες αυθεντικότητας και προέλευσης του τυριού
φέτα**

ΜΑΡΙΑΝΑ Σ. ΛΥΓΚΑ

Αθήνα, 2019

Επιβλέπων Καθηγητής:

Θεοφύλακτος Μασούρας

Μεταπτυχιακή Ερευνητική Μελέτη

Προσδιορισμός ουσιών υπεύθυνων του αρώματος και χρήση τους ως δείκτες αυθεντικότητας και προέλευσης του τυριού φέτα

Identification of substances responsible for flavor and their use as markers of authenticity and origin of feta cheese

MARIANA Σ. ΛΥΓΚΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Θεοφύλακτος Μασούρας, Αναπλ. Καθηγητής ΤΕΤΔΑ Επιβλέπων
Γκόλφω Μοάτσου, Αναπλ. Καθηγήτρια ΤΕΤΔΑ,
Ιωάννης Χατζηγεωργίου, Αναπλ. Καθηγητής ΤΕΤΔΑ

Περίληψη

Η φέτα είναι ένα ελληνικό τυρί Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης με χαρακτηριστική γεύση και άρωμα, το οποίο παράγεται σε όλη την ηπειρωτική Ελλάδα και στην Λέσβο. Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να γίνει προσδιορισμός των υπεύθυνων για το άρωμα πτητικών ουσιών και να εξεταστεί εξάρτησή τους από τη συσκευασία του τυριού, τον χρόνο ωρίμανσής του και την περιοχή της από την οποία παρασκευάστηκε το τυρί. Λήφθηκαν δείγματα τυριού φέτας με κριτήριο τη συσκευασία (βαρελιού ή δοχείου), την ηλικία και την περιοχή παραγωγής. Στα τυριά αυτά έγινε προσδιορισμός της χημικής σύστασης (λίπος, πρωτεΐνη, υγρασία και αλάτι) με τη συσκευή Foodscan και ταυτοποίηση και προσδιορισμός των πτητικών ουσιών υπεύθυνων του άρωματος του τυριού με την τεχνική SPME σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπία μαζών (GC/MS), καθώς και οργανοληπτικός έλεγχος. Η επεξεργασία των στοιχείων των φυσικοχημικών παραμέτρων των πτητικών ουσιών και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πραγματοποιήθηκε για κάθε μία από τις μεταβλητές συσκευασία, ηλικία, χρόνος συντήρισης και περιοχή στην οποία παρασκευάστηκε το τυρί.

Ταυτοποιήθηκαν και προσδιρίστηκαν 235 ουσίες, σε διάφορες συγκεντρώσεις, οι οποίες κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες: αλκοόλες (40), εστέρες (72), αλδεΐδες (18), κετόνες (38), οξέα (20), αλκάνια (25), αλκένια (17), αμίνες (4) και αμίδια (1). Οι ουσίες που βρίσκονται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ήταν τα οξέα, (20 τον αριθμό και σε ποσοστό 8,5% επί του συνολικού αριθμού των ενώσεων), ακολουθούν οι αλκοόλες (40 τον αριθμό και σε ποσοστό 17%), οι κετόνες (38 τον αριθμό και σε ποσοστό 16,5%), οι εστέρες (72 τον αριθμό και σε ποσοστό 30,5%), τα αλκάνια (25 τον αριθμό και σε ποσοστό 10,6%), οι αλδεΐδες (18 τον αριθμό και σε ποσοστό 7,6%), τα αλκένια (17 τον αριθμό και σε ποσοστό 7,2%), οι αμίνες (4 τον αριθμό και σε ποσοστό 1,7%) και τα αμίδια (1 τον αριθμό και σε ποσοστό 0,4%).

Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των πτητικών ουσιών, κατά κατηγορία ενώσεων (και συγκεκριμένα των οξέων, των αλκανίων, των αλκενίων, των αλκοολών και των εστέρων), καθιστούν εφικτή τη διάκριση των τυριών με βάση τη συσκευασία και οι συγκεντρώσεις των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ουσιών υπεύθυνων του αρώματος, καθιστούν εφικτή τη διάκριση ως προς την περιοχή του τυριού σε ποσοστό 85%, (διαχωρίζονται κυρίως τα δείγματα από την Πελοπόννησο, το Βόρειο Αιγαίο, την Αττική, τη Στερεά Ελλάδα και την Κεντρική Μακεδονία). Ως προς την ηλικία, διάκριση επιτυγχάνεται μόνο στα δείγματα φέτας δοχείου. Τόσο για οργανοληπτικά, όσο και για τα χημικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα δεν παρατηρήθηκε διάκριση με βάση κανέναν απ τους τρεις εξετασθέντες παράγοντες.

Όσο αφορά τα χημικά χαρακτηριστικά, η λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού όλων των δειγμάτων ήταν >43%, δηλαδή εντός προδιαγραφών, ενώ η υγρασία 2 δειγμάτων ήταν $\geq 60\%$, (επομένως μη αποδεκτά), 3 δειγμάτων ήταν 57-58%, οπότε ήταν εκτός προδιαγραφών και 5 ακόμα δείγματα είχαν υγρασία πάνω από $56 \pm 0,3\%$, αλλά στα όρια του στατιστικού λάθους. Παρατηρήθηκε ότι οι φέτες βαρελιού είχαν

περισσότερο λίπος και πρωτεΐνες απ' αυτές του δοχείου και το αντίθετο ισχύει για την υγρασία.

Από τον οργανοληπτικό έλεγχο προέκυψε ότι με βάση το μέσο όρο της συνολικής βαθμολογίας που συγκέντρωσαν από τους δοκιμαστές το 78,81% των δειγμάτων προσδιορίστηκαν ως «πολύ καλό» (62-81), το 16,95% ως «καλό» (42-61), το 0,03% ως «εξαιρετικό» (82-100) και μόλις το 0,008% ως «μη ικανοποιητικό» (22-41).

Λέξεις κλειδιά: τυρί φέτα, GCMS, ενώσεις αρώματος, συσκευασία

Abstract

Feta is a Greek cheese of Protected Designation of Origin with characteristic taste and aroma, produced throughout mainland Greece and Lesvos. The purpose of this study was to identify the responsible for the flavoring volatile substances and to examine their effect on the packaging of the cheese, its ripening time and the region where the cheese was made. Feta cheese samples were taken based on the package (barrel or container), age and production area. These cheeses were identified by chemical composition (fat, protein, moisture and salt) and the identification and determination of the volatiles responsible for the flavor of the cheese by the SPME technique combined with gas chromatography-mass spectroscopy (GC/MS.). The effects of the physicochemical data, the volatile substances and the organoleptic characteristics on the packaging, age, and region where the cheese was made were examined.

235 substances, have been identified, classified into the following categories: alcohols (40), esters (72), aldehydes (18), ketones (38), acids (20), alkanes (25), alkenes (17), amines (4) and amides (1). The most abundant substances were organic acids (20 and 8.5% of the total number of compounds), followed by alcohols (40 and 17%), ketones (38 and 16.5%), esters (72 and 30.5%), alkanes (25 and 10.6%), aldehydes (18 and 7.6%), alkenes (17 in number and 7.2%), amines (4 in number and 1.7%) and amides (1 in number and 0.4%).

The concentrations of the most frequently encountered responsible for the flavor, volatile substances make it possible to distinguish 85% of the cheese area (mainly samples from the Peloponnese, Northern Aegean, Attica, Central Greece and Central Macedonia). In terms of age, discrimination is possible only in the container samples. For both the organoleptic and the chemical characteristics of the feta cheese, no discrimination was observed based on any of the three factors examined.

In terms of chemical characteristics, the fat in dry matter of all samples was $> 43\%$, while the moisture content of samples was $\leq 56\%$, except from 5 samples which were between 57-60%. Feta cheeses ripened and stored in wooden barrels had lower moisture, higher fat and higher protein contents than feta cheeses stored in tins.

According to the sensory evaluation 78.81% of the samples had a total score of 62-81 ("very good"), 16.95% had 42-61 ("good"), 0.03% had 82-100 ("excellent") and 0.008% had 22-41 ("unsatisfactory").

Keywords: feta cheese, aroma compounds, GCMS analysis, wooden barrels, tins

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.ΦΕΤΑ	9
1.1.1. Ελληνικά τυριά ΠΟΠ	9
1.1.2 Γενικά για τη φέτα	10
1.1.3. Χαρακτηριστικά της φέτας	10
1.2 Τεχνολογία παρασκευής φέτας	10
1.2.1 Πρώτη ύλη (γάλα)	10
1.2.2 Τρόπος συγκέντρωσης γάλακτος	11
1.2.3 Τυποποίηση του γάλακτος	11
1.2.4 Παστερίωση	11
1.2.5 Οξυγαλακτικές καλλιέργειες	12
1.2.6 Πήξη με πυτιά	12
1.2.7 Παραγωγική διαδικασία μέχρι την κατανάλωση	12
1.2.8 Κατηγορίες τεχνολογιών παρασκευής φέτας	14
1.3 Συντήρηση και συσκευασία της φέτας	15
1.3.1 Συσκευασία σε ξύλινα βαρέλια	15
1.3.2 Συσκευασία σε μεταλλικά δοχεία από λευκοσίδηρο	16
2.ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΩΡΙΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΤΥΡΙΩΝ	17
2.1. Ανάπτυξη αρώματος στα τυριά	17
2.2. Βιοχημικές μεταβολές κατά την ωρίμανση των τυριών	21
2.3.1 Μεταβολισμός της λακτόζης	21
2.3.2 Μεταβολισμός του κιτρικού οξέος	24
2.3.3 Πρωτεόλυση	25
2.3.3.1 Πεπτιδόλυση	26
2.3.3.2 Αποικοδόμηση αμινοξέων	27
2.3.4 Λιπόλυση	28
2.3.4.1 Αποικοδόμηση λιπαρών οξέων	30
3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	33
3.1 Γενικές θεωρήσεις για τον προσδιορισμό των αρωματικών ενώσεων στα τυριά	33
3.2 Μέθοδοι ανίχνευσης και προσδιορισμού των πτητικών συστατικών του τυριού	34
3.3 Χρωματογραφικές μέθοδοι	30
4.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	49
4.1.1 Δειγματοληψία	49
4.1.2. Χειρισμός δείγματος	50
4.2.1. Προσδιορισμός πτητικών ουσιών υπεύθυνων του αρώματος	50
4.2.2. Προσδιορισμός χημικής σύστασης	52
4.2.3. Οργανοληπτικός έλεγχος	53
4.3. Στατιστική επεξεργασία	55
5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	56
5.1. Προσδιορισμός των αρωματικών ουσιών	56
5.2. Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά	63
5.3. Προσδιορισμός Φυσικοχημικών χαρακτηριστικών	63

6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ (ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ, ΗΛΙΚΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΗ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΦΕΤΑΣ	64
6.1. Επίδραση της συσκευασίας στα χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	64
6.1.1. Επίδραση της συσκευασίας στις πτητικές ουσίες υπεύθυνες του αρώματος του τυριού φέτα	64
6.1.2. Επίδραση της συσκευασίας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	70
6.1.3. Επίδραση της συσκευασίας στα χημικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	71
6.2. Επίδραση της ηλικίας στα χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	73
6.2.1. Επίδραση της ηλικίας στις πτητικές ουσίες υπεύθυνες του αρώματος του τυριού φέτα	73
6.2.2. Επίδραση της ηλικίας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	81
6.2.3. Επίδραση της ηλικίας στα χημικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	83
6.3. Επίδραση της γεωγραφικής περιοχής παραγωγής στα χαρακτηριστικά της φέτας	84
6.3.1. Επίδραση της περιοχής παραγωγής στις πτητικές ουσίες υπεύθυνες του αρώματος του τυριού φέτα	84
6.3.2. Επίδραση της περιοχής παραγωγής στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	102
6.3.3. Επίδραση της περιοχής παραγωγής στα χημικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα	104
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	106
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	108
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	112

Εισαγωγή

Η ονομασία «ΦΕΤΑ» (FETA) αναγνωρίζεται ως προστατευόμενη ονομασία προέλευσης (ΠΟΠ) για το λευκό τυρί άλμης που παράγεται παραδοσιακά στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στις περιοχές της Μακεδονίας, της Θράκης, της Ηπείρου, της Θεσσαλίας, της Στερεάς Ελλάδας, της Πελοποννήσου και του Νομού Λέσβου, από γάλα πρόβειο ή μίγμα αυτού με γίδινο. Αποτελεί σημαντικό προϊόν της ελληνικής οικονομίας καθώς συντελεί στην αξιοποίηση του αιγοπρόβειου γάλακτος.

Είναι ο κυριότερος εκπρόσωπος των τυριών Π.Ο.Π και θεωρείται εμβληματικό εθνικό προϊόν για την Ελλάδα, μιας και ταυτίζεται με τη διατροφική παράδοση και γαστρονομία της και συνδέεται άμεσα με τα έθιμα και την ιστορία της χώρας μας. Είναι το δημοφιλέστερο παραδοσιακό τυρί και το πλέον φημισμένο ελληνικό επώνυμο εξαγωγίμο προϊόν. Από τις 300 επιχειρήσεις παραγωγής τυριών ΠΟΠ, που είναι καταχωρημένες στο Σύστημα Ελέγχου και Πιστοποίησης του ΕΛΓΟ-ΔΗΜΗΤΡΑ, οι 245 είναι πιστοποιημένες για την παραγωγή φέτας. Συσκευάζεται είτε σε βαρέλι, είτε σε δοχείο (από λευκοσίδηρο). Τα χαρακτηριστικά που ενδιαφέρουν περισσότερο στη φέτα και προσελκύουν τον καταναλωτή είναι το άρωμα και η γεύση της, που σε μεγάλο βαθμό εξαρτώνται απ' το είδος του γάλακτος (αναλογία πρόβειου αίγιου), τη συσκευασία της, το χρόνο ωρίμανσης και την περιοχή παραγωγής της.

Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι να γίνει προσδιορισμός των υπεύθυνων για το άρωμα πτητικών ουσιών και να εξεταστεί αν η συγκέντρωσή τους και ο αριθμός τους μπορεί να διαφοροποιήσει τα δείγματα τυριού φέτα, που προέρχονται από διαφορετικές περιοχές παραγωγής, έχουν συσκευασθεί σε διαφορετική συσκευασία και έχουν διαφορετικό χρόνο συντήρησης. Παράλληλα θα γίνει προσδιορισμός της φυσικοχημικής σύστασης και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Για το σκοπό αυτό λήφθηκαν και εξετάστηκαν τυριά φέτα, συσκευασμένα σε δοχείο και σε βαρέλι, διαφορετικών ηλικιών (από τριών έως δώδεκα μηνών) και τα οποία προέρχονται από τις περιοχές της Ελλάδας, που σύμφωνα με τον κανονισμό μπορούν παράγουν φέτα. Στα δείγματα αυτά εκτός από το προσδιορισμό των πτητικών συστατικών προσδιορίστηκε η χημική σύσταση και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και εξετάστηκε κατά πόσο είναι εφικτή η διάκριση μεταξύ των δειγμάτων με βάση τα παραπάνω χαρακτηριστικά.

1. Φέτα

1.1.1. Ελληνικά τυριά ΠΟΠ

Με τον όρο “προϊόν ΠΟΠ” νοείται το προϊόν που κατάγεται από συγκεκριμένη περιοχή, τόπο ή χώρα, η ποιότητα ή τα χαρακτηριστικά του οποίου οφείλονται ουσιαστικά ή αποκλειστικά στο ιδιαίτερο γεωγραφικό περιβάλλον της παραπάνω περιοχής, τόπου ή χώρας και του οποίου η παραγωγή, μεταποίηση και επεξεργασία γίνονται εντός της εν λόγω οριοθετημένης γεωγραφικής περιοχής.

Στην Ελλάδα παράγονται 21 τυριά προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης, τα οποία παρατίθενται αναλυτικά στο πίνακα που ακολουθεί. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι τα περισσότερα τυριά παρασκευάζονται από πρόβειο αιγείο ή μίγμα τους και μόνο στα 4 εξ αυτών υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης αγελαδινού γάλακτος.

Πίνακας 1: Ελληνικά ΠΟΠ τυριά

<i>Ελληνικά τυριά ΠΟΠ</i>	
<i>Σκληρά και Ημίσκληρα</i>	<i>Μαλακά και Αλοιφώδους Υφής</i>
Γραβιέρα Αγράφων	Φέτα
Γραβιέρα Νάξου	Κοπανιστή
Γραβιέρα Κρήτης	Καλαθάκι Λήμνου
Κεφαλογραβιέρα	Γαλοτύρι
Λαδοτύρι Μυτιλήνης	Πηχτόγαλο Χανίων
Μπάτζος	Ανεβατό
Φορμάελα Αραχόβης Παρνασσού	Κατίκι Δομοκού
Κασέρι	
Σφέλα	Τυριά Τυρογάλακτος
Σαν Μιχάλη	Μανούρι
Μετσοβόνε	Ξινομυζήθρα Κρήτης

1.1.2. Γενικά για τη φέτα

Η φέτα είναι είδος τυριού στην άλμη, τις ρίζες της οποίας τις βρίσκουμε χιλιάδες χρόνια πριν στην Αρχαία Ελλάδα. Έχει κατοχυρωθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ως προστατευόμενη ονομασία προέλευσης (Π.Ο.Π.) και πρέπει να προέρχεται μόνο από συγκεκριμένες περιοχές νομούς της Ελλάδας και από συγκεκριμένες φυλές αιγοπροβάτων. Οι περιοχές παραγωγής σύμφωνα με τα πρότυπα της φέτας είναι η Μακεδονία, η Θράκη, η Ήπειρος, η Θεσσαλία, η Στερεά Ελλάδα η Πελοπόννησος και η Λέσβος. Η φέτα κατέχει εξέχουσα θέση ανάμεσα στα προϊόντα ΠΟΠ της χώρας μας, όχι μόνο γιατί είναι κατά παράδοση αναπόσπαστο κομμάτι των διατροφικών συνηθειών των Ελλήνων, αλλά κυρίως γιατί αποτελεί ένα εθνικό προϊόν-έμβλημα, με τεράστιες εξαγωγικές δυνατότητες. Τόσο εντός όσο και εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης η φέτα απολαμβάνει ολοένα εντεινόμενης αποδοχής και μπορεί να αποτελέσει καθοριστικό παράγοντα για την ενίσχυση της ελληνικής οικονομίας

1.1.3. Χαρακτηριστικά της φέτας

Η φέτα είναι ένα λευκό μαλακό τυρί από μείγμα πρόβειου και αίγειου γάλακτος (όπου το τελευταίο δεν επιτρέπεται να υπερβαίνει το 30 %), που μπορεί να κόβεται σε φέτες, συμπαγές (με λίγες μηχανικές σχισμές), σε ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο ή σφηνοειδές σχήμα, το οποίο οφείλει να έχει υγρασία μέχρι 56% και ελάχιστη λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού 43% (Άρθρο 83). Έχει γεύση λιπόλυσης, ευχάριστη και ελαφρά όξινη και πλούσιο άρωμα. Η χρήση χρωστικών, συντηρητικών και αντιβιοτικών ουσιών απαγορεύεται στο τυρί και την άλμη.

1.2.Τεχνολογία παρασκευής φέτας

Η φέτα παρασκευάζεται σήμερα στη χώρα μας είτε σε μικρά οικογενειακής μορφής τυροκομεία, όπου εφαρμόζεται η παραδοσιακή τεχνολογία ή σε βιομηχανικές μονάδες με σύγχρονο εξοπλισμό οι οποίες όμως σέβονται πάντοτε τις βασικές αρχές της παραδοσιακής τεχνολογίας του τυριού. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε την τεχνολογία παρασκευής της φέτας σε μικρές-μικρομεσαίες επιχειρήσεις ανά την Ελλάδα.

1.2.1 Πρώτη ύλη (γάλα)

Το πλέον κατάλληλο είδος γάλακτος για την παρασκευή της Φέτας είναι το πρόβειο και για το λόγο αυτό μονοπωλεί το ενδιαφέρον των τυροκόμων στην Ελλάδα. Μίγματα πρόβειου και κατσικίσιου γάλακτος, στα οποία η αναλογία του τελευταίου δεν υπερβαίνει το 30% δίνει επίσης Φέτα καλής ποιότητας (*Ανυφαντάκης, 2004*). Τα ποσοστά συμμετοχής του γίδινου γάλακτος κυμαίνονται κατά περιοχή και κατά εποχή. Συγκεκριμένα στις περιοχές που υπάρχει γίδινο γάλα, το ποσοστό συμμετοχής του στην παραγωγή φέτας ξεκινάει από ένα μικρό ποσοστό της τάξης 5-10%, τους χειμερινούς μήνες (Ιανουάριο-Φεβρουάριο), για να φθάσει τους θερινούς μήνες (Μάιο-Ιούνιο) σε ποσοστό μέχρι και 30% που είναι και το ανώτερο επιτρεπτό όριο.

1.2.2 Τρόπος συγκέντρωσης γάλακτος

Η συγκέντρωση του γάλακτος στη συντριπτική πλειοψηφία των τυροκομείων γίνεται από τα ίδια, σε γαλακτοδοχεία που διανέμονται στους παραγωγούς και τα οποία καθαρίζονται στο χώρο των τυροκομείων. Σχετικά με την απόσταση που κάθε τυροκομική μονάδα συλλέγει γάλα, κυμαίνεται από λίγα χιλιόμετρα για τα μικρής δυναμικότητας τυροκομεία, μέχρι 100-150 χιλιόμετρα για τα μεγάλης δυναμικότητας. Τα τελευταία διαθέτουν συνήθως δεξαμενές πρόψυξης ή και σταθμούς συγκέντρωσης γάλακτος. Η συχνότητα συγκέντρωσης του γάλακτος, σχεδόν σε όλα τα τυροκομεία είναι μια φορά την ημέρα (συνήθως το πρωί). Ελάχιστα τυροκομεία συγκεντρώνουν το γάλα δύο φορές την ημέρα και αυτό κυρίως συμβαίνει τους θερινούς μήνες όπου οι θερμοκρασίες είναι υψηλές. Για τυροκομεία που διαθέτουν σταθμούς πρόψυξης συγκέντρωση του γάλακτος γίνεται κάθε δύο με τρεις ημέρες για τις πιο απομακρυσμένες περιοχές. Για την παραγωγή καλής ποιότητας φέτας η οξύτητα του γάλακτος πρέπει να είναι μικρότερη από 23^oD και το pH τουλάχιστον 6,5.

1.2.3 Τυποποίηση του γάλακτος

Η λιποπεριεκτικότητα του γάλακτος που παραδίδεται στα τυροκομεία ποικίλει από 6,5-8% ανάλογα με την εποχή. Τους χειμερινούς μήνες είναι υψηλότερη από ότι την άνοιξη. Με σκοπό να εξασφαλίσουμε ένα καλό προϊόν από χημική άποψη το γάλα τυποποιείται ως προς το λίπος του σε ποσοστό 6,0%. Βέβαια τυποποίηση ως προς το λίπος πραγματοποιείται μόνο στις μεγάλες βιομηχανίες. Στις μικρές μονάδες η συνήθης πρακτική έγκειται στην αφαίρεση ποσοστού λίπους από ένα τμήμα του γάλακτος το οποίο στη συνέχεια αναμιγνύεται με το υπόλοιπο για την παρασκευή φέτας.

1.2.4 Παστερίωση

Μετά την τυποποίηση ακολουθεί η παστερίωση, μία μέθοδος που ακολουθείται από όλα τα τυροκομεία. Ο τρόπος και η ένταση της θερμικής επεξεργασίας παρουσιάζει διακυμάνσεις έτσι ώστε να μπορούμε να διακρίνουμε τρία είδη θερμικής επέμβασης:

- *Θέρμανση με λέβητες με διπλά τοιχώματα, στα οποία το γάλα θερμαίνεται εμμέσως με ατμό ή φλόγα (σπάνια)*
- *Θέρμανση με έκχυση ατμών στη μάζα του γάλακτος*
- *Θέρμανση με παστεριωτήρες με πλάκες*

Ο πρώτος τρόπος απαντάται πιο συχνά σε ποσοστό που ανέρχεται στο 55,5%, ο δεύτερος συναντάται ελάχιστα (13-15%), ενώ ο τρίτος τρόπος χρησιμοποιείται μόνο από τις μεγάλες βιομηχανίες. Οι θερμοκρασίες παστερίωσης κυμαίνονται από 63-66 °C για χρόνο από 3-20 λεπτά μην υπολογίζοντας το χρόνο που χρειάζεται για άδειασμα του γάλακτος από τη δεξαμενή. Πολλοί τυροκόμοι, αντί να παστεριώσουν θερμαίνουν το γάλα στους 68-70 °C και κατόπιν το ψύχουν αμέσως στους 32-34 °C όπου προσθέτουν την πυτιά, θεωρώντας ότι υπό αυτές τις συνθήκες παράγεται καλύτερης ποιότητας τυρόπηγμα.

1.2.5 Οξυγαλακτικές καλλιέργειες

Η χρήση οξυγαλακτικών καλλιεργειών είναι πλέον μια πρακτική που έχει επικρατήσει. Οι καλλιέργειες προστίθενται στο γάλα στους 32-34 °C. Μετά προστίθεται χλωριούχο ασβέστιο και πυτιά σε ποσότητα ικανή να πήξει το γάλα και να δώσει πήγμα έτοιμο για διαίρεση μετά από περίπου 50 λεπτά. Εναλλακτικά, αντί για καλλιέργειες του εμπορίου γίνεται χρήση γιαούρτης σε μια αναλογία 0,3-0,5%, όχι μόνο διότι δίνει καλά αποτελέσματα αλλά και γιατί η προετοιμασία και η διατήρηση είναι ευκολότερη. Από στοιχεία που έχουν συγκεντρωθεί τα τυροκομεία στην Ελλάδα κάνουν χρήση καλλιεργειών εμπορίου σε ποσοστό 21% και γιαούρτης 79%.

1.2.6 Πήξη με πυτιά

Παραδοσιακά η πήξη του γάλακτος γίνονταν κυρίως με τη χρήση πυτιάς που έφτιαχναν οι ίδιοι οι τυροκόμοι από στομάχια αρνιών και μικρών κατσικιών που σφάζονταν πριν απογαλακτιστούν. Η κύρια αιτία για το γεγονός αυτό ήταν ότι οι μικρές οικογενειακές επιχειρήσεις, διασκορπισμένες σε δυσπρόσιτες ορεινές και ημιορεινές περιοχές δεν ήταν εύκολο να προμηθευτούν και να διατηρήσουν πυτιές του εμπορίου. Από την άλλη πλευρά η παραδοσιακή πυτιά θεωρείται ότι συμβάλλει στην ανάπτυξη ενός πολύ ευχάριστου αρώματος και μιας πιπεράτης γεύσης, η οποία επιζητείται από ένα μεγάλο μέρος των Ελλήνων καταναλωτών. Σήμερα, η παραδοσιακή πυτιά έχει μερικώς ή πλήρως υποκατασταθεί από την πυτιά του εμπορίου.

Σχετικές έρευνες έδειξαν ότι στα τυροκομεία της χώρας μας χρησιμοποιούνται τα εξής είδη πυτιάς: 1) πυτιά εμπορίου (σε υγρή μορφή ή σκόνη) στο μεγαλύτερο βαθμό, 2) παραδοσιακή πυτιά και 3) μίγματα παραδοσιακής και εμπορίου, σε ποσοστά 40%,38% και 22% αντίστοιχα.

Σε ότι αφορά στην ποσότητα της προστιθέμενης πυτιάς βρέθηκε, ότι όταν η πηκτική της δύναμη είναι 1/100.000, τότε 3,5-4gr αυτής επιφέρουν την πήξη 100Kg γάλακτος σε 8-10 min, χρόνος που επιδιώκεται στην πράξη. Ιδιαίτερη σημασία από την άποψη αυτή έχει η οξύτητα και η θερμοκρασία του γάλακτος κατά την πήξη. Χαμηλή θερμοκρασία και οξύτηταγάλακτος οδηγούν σε πήγμα με μικρή συνεκτικότητα, που δίδει τυρί με υψηλή υγρασία, ενώ το αντίθετο αποτέλεσμα λαμβάνεται όταν το γάλα είναι όξινο και η θερμοκρασία υψηλή (*Ανυφαντάκης, 1994*).

1.2.7 Παραγωγική διαδικασία μέχρι την κατανάλωση

Όταν ολοκληρωθεί η πήξη του γάλακτος, το πήγμα διαιρείται σε κομμάτια σχήματος κύβου ακμής 2-3 cm και αφήνεται για 5-10 λεπτά περίπου για να αποβάλλει μέρος του τυρογάλακτος. Έτσι, αποκτά μεγαλύτερη συνεκτικότητα και αντοχή και συνεπώς οι απώλειες κατά τη μεταφορά του στα καλούπια μειώνονται. Στη συνέχεια το πήγμα μεταφέρεται σταδιακά και με προσοχή στα καλούπια κατά τρόπο ώστε η αποβολή τυρογάλακτος να γίνεται ευκολότερα. Η μεταφορά του πήγματος γίνεται βαθμιαίως ώστε να ευνοείται η στράγγιση και να σχηματίζονται μικρά, μηχανικά ανοίγματα στη

μάζα του τυριού, που είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής της παραδοσιακής φέτας.

Τα καλούπια που χρησιμοποιούνται είναι είτε ανοξείδωτα είτε πλαστικά. Είναι ανοικτά μόνο από την πάνω πλευρά και φέρουν στην επιφάνεια τους επιμήκεις ή τρύπες. Το μέγεθος και το σχήμα των τρυπών έχουν ιδιαίτερη σημασία. Αν είναι μεγαλύτερες από το κανονικό, οι απώλειες πήγματος είναι αυξημένες, ενώ αν είναι μικρότερες η στράγγιση καθυστερεί σημαντικά. Ο πάτος των καλουπιών φέρει τουλάχιστον τρεις προεξοχές ώστε να μην εφάπτεται το πήγμα στην τυροτράπεζα, ενώ τα καπάκια έχουν το ίδιο σχήμα ώστε να μπορούν να αναστρέφονται. Τα γεμισμένα καλούπια τοποθετούνται με κλίση σε τυροτράπεζα και περιστρέφονται ώστε να διευκολύνεται η στράγγιση. Μετά από 2-3 ώρες αναστρέφονται και μένουν ακίνητα σε θερμοκρασία 14-16 °C για 2-3 ώρες ακόμη μέχρι να ολοκληρωθεί η στράγγιση.

Όταν το τυρόπηγμα είναι αρκετά συνεκτικό ώστε να μην παραμορφώνεται τα καλούπια απομακρύνονται. Το πήγμα κόβεται σε φέτες οι οποίες τοποθετούνται προσεχτικά η μία δίπλα στην άλλη, πάνω στην τυροτράπεζα που έχει προηγουμένως έχει αλατιστεί. Το επόμενο πρωί οι φέτες του τυριού αναστρέφονται και αλατίζονται ξανά. Για το αλάτισμα της φέτας χρησιμοποιείται χονδρόκοκκο αλάτι, το οποίο διαλύεται αργά και ευνοεί την ομαλή στράγγιση του πήγματος.

Εν συνεχεία, τα τυριά παραμένουν έτσι με το αλάτι για 1-2 εβδομάδες και έπειτα καθαρίζονται προσεχτικά με νερό ή άλμη και τοποθετούνται με μεγάλη προσοχή στα βαρέλια ή τα δοχεία, σε στρώσεις ώστε να μην υπάρχει κενός χώρος μεταξύ τους. Συνήθως τοποθετείται ανάμεσα στις στρώσεις χαρτί περγαμηνό ή διάτρητο πλαστικό φύλλο. Κατόπιν, προστίθεται άλμη περιεκτικότητας 7-8% σε χλωριούχο νάτριο που καλύπτει το τυρί, τα βαρέλια κλείνονται και τοποθετούνται σε χώρους με υψηλή σχετική υγρασία, όπου παραμένουν επί 10 περίπου ημέρες, για να «κόψουν τα υγρά τους», πράγμα που διαπιστώνεται με εμπειρικά κριτήρια. Το pH του τυριού στο στάδιο αυτό είναι 4,4 έως 4,6. Στη συνέχεια μεταφέρονται σε ψυκτικούς θαλάμους με θερμοκρασία 4-5°C και υψηλή σχετική υγρασία, μέχρι συμπλήρωσης 2 μηνών, οπότε σύμφωνα με τη νομοθεσία το τυρί είναι έτοιμο για διάθεση. Κατά την παραμονή του τυριού στο ψυγείο και εφόσον έχει τοποθετηθεί σε ξύλινα βαρέλια γίνεται κατά διαστήματα κύλιση τούτων και συμπλήρωση με άλμη 5%.

Η θερμοκρασία των χώρων προωρίμανσης παίζει σημαντικό ρόλο για την ποιότητα του τυριού. Στην πράξη προτιμάται θερμοκρασία 14-16 °C και αυτό είναι εύκολο να επιτευχθεί αν υπάρχουν κλιματιστικές εγκαταστάσεις. Στην αντίθετη περίπτωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Κάποιες φορές κατά τη διάρκεια της ωριμάσεως των τυριών γίνονται ζυμώσεις και σχηματίζονται αέρια, που οδηγούν στην παραμόρφωση των μεταλλικών δοχείων ή πολλές φορές και τη ρήξη του μέσου συσκευασίας. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η κατά διαστήματα απαγωγή των αερίων αυτών, με προφύλαξη όμως ώστε να μην εισέλθει ατμοσφαιρικός αέρας, που μπορεί να αποτελέσει αιτία προβλημάτων αργότερα ([Ανυφαντάκης, 1994](#)).

Πειράματα που έγιναν με πρόβειο γάλα στο Εργαστήριο Γαλακτοκομίας στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο έδειξαν ότι:

-οι διάφορες οξυγαλακτικές καλλιέργειες επιφέρουν πτώση του pH με διαφορετικό ρυθμό. Ο συνδυασμός των *Str. thermophilus* και *Lact. bulgaricus* φαίνεται ότι είναι ο πιο οξυπαραγωγός στις συνθήκες παρασκευής της φέτας

-σε περίπτωση που το τυρί διατηρηθεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα, παρατηρείται στην αρχή βραδεία πτώση του pH, μέχρι τον 4^ο περίπου μήνα από της παρασκευής του, τιμή περίξ του 4,3 και μετά προοδευτική αύξηση. Όταν το pH τούτου υπερβεί το 5,0 παρατηρείται επιτάχυνση των μεταβολών που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της διατηρήσεως του. Φέτα από πρόβειο γάλα της οποίας το pH είναι κάτω του 5,0 μπορεί να διατηρηθεί καλά περισσότερο από ένα χρόνο, ενώ αντίθετα αν το pH είναι υψηλότερο του 5,0 η διάρκεια ζωής του τυριού βραχύνεται σημαντικά.

Κατά τη διάρκεια της ωριμάσεως του τυριού και της μετέπειτα διατηρήσεως του, παρατηρείται προοδευτικά αυξανόμενη μεταφορά υδατοδιαλυτών αζωτούχων ουσιών από το τυρί στην άλμη που το περιβάλλει, πράγμα που οδηγεί σε μικρή μείωση της απόδοσης. Η μείωση είναι ασήμαντη στα πρώτα στάδια της ωριμάσεως, καθίσταται όμως αξιόλογη σε περίπτωση που το τυρί διατηρηθεί πέραν των 4 μηνών.

-κολοβακτηρίδια που προέρχονται από επιμολύνσεις υπάρχουν στα τυριά 4 μήνες από της παρασκευής τους ενώ δε βρέθηκαν στους 6 μήνες.

Αξίζει να αναφερθεί ότι απαγορεύεται η συμπύκνωση, η προσθήκη σκόνης ή συμπυκνώματος γάλακτος, πρωτεϊνών γάλακτος, καζεϊνικών αλάτων, χρωστικών, και συντηρητικών ουσιών στο γάλα, και η χρήση συντηρητικών και αντιβιοτικών ουσιών στο τυρί Φέτα και στην άλμη της.

Η απόδοση του γάλακτος σε τυρί εξαρτάται από την εποχιακή διακύμανση της σύνθεσης του γάλακτος, από το είδος του γάλακτος και την εφαρμοζόμενη τεχνολογία. Έτσι, μετά από σχετική έρευνα προέκυψε τα εξής:

- ✓ για την παρασκευή 1 κιλού φέτας απαιτούνται 3,8-4,2 κιλά πρόβειου γάλακτος
- ✓ 5,5-6 κιλά γίδινου γάλακτος
- ✓ 4,5 κιλά μίγμα γάλακτος (αισθητή διακύμανση ανάλογα με τη συμμετοχή του γίδινου γάλακτος στο μίγμα).

1.2.8 Κατηγορίες τεχνολογιών παρασκευής φέτας

Η τεχνολογία παρασκευής της φέτας παρουσιάζει μια διαφοροποίηση ανάλογα με το μέγεθος της εκμετάλλευσης και την παράδοση. Θα μπορούσαμε να διακρίνουμε 4 βασικές τεχνολογίες παρασκευής:

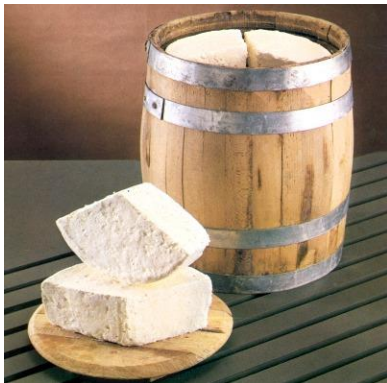
- Των μικρών νοικοκυριών (οικιακή μορφή)
- Των μικρής δυναμικότητας τυροκομείων που διαθέτουν παραδοσιακό εξοπλισμό

- Των μεσαίας και μεγάλης δυναμικότητας τυροκομείων που διαθέτουν σύγχρονο αλλά όχι πλήρως αυτοματοποιημένο εξοπλισμό
- Των πολύ μεγάλης δυναμικότητας τυροκομείων που έχουν αυτοματοποιήσει πλήρως το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγικής διαδικασίας

1.3 Συντήρηση και συσκευασία της φέτας

Η φέτα συντηρείται μέχρι και τη διάθεση της σε ψυκτικούς θαλάμους σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 1-4°C. Κατά τη συντήρηση της στα μεταλλικά δοχεία ή στα βαρέλια, πρέπει να καλύπτεται από άλμη που είναι κατά δύο μονάδες πυκνότερη από το συντελεστή άλατος του τυριού δηλαδή περίπου 7% και να αποφεύγεται η επαφή της με τον αέρα, έτσι ώστε να διατηρεί αναλλοίωτη τη φρεσκάδα της και τα πλούσια οργανοληπτικά χαρακτηριστικά της. Όσον αφορά στις συσκευασίες, η φέτα διατίθεται σε αεροστεγή συσκευασία σε κενό (Vacuum) καθώς και σε συσκευασίες όπου η φέτα διατηρείται μέσα στη φυσική της άλμη, όπως είναι τα μεταλλικά δοχεία από λευκοσίδηρο, τα δρύινα βαρέλια και τα πλαστικά δοχεία.

1.3.1 Συσκευασία σε ξύλινα βαρέλια



Τα ξύλινα βαρέλια κατασκευάζονται από ξύλο πεύκου ή δρυός και μπορεί να είναι στεγανοποιημένα στην εσωτερική τους επιφάνεια (*Ανυφαντάκης, 2004*). Ένα από τα βασικά τους μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος καθώς και το μεγάλο βάρος, γεγονός που δημιουργεί δυσκολίες στις διάφορες μεταχειρίσεις (μεταφορά, καθαρισμός, μετακίνηση), ενώ επίσης έντονος εμφανίζεται ο κίνδυνος της μεταφοράς ανεπιθύμητων οσμών και γεύσεων από το ξύλο στο περιεχόμενο (φέτα). Αξίζει να τονισθεί σε αυτό το σημείο, το γεγονός που παρατηρείται έντονα στα ελληνικά τυροκομεία, της χρήσης δηλαδή από τους παραγωγούς πλαστικών βαρελιών αντί ξύλινων, προκειμένου να αντιμετωπισθεί το υψηλό κόστος των τελευταίων. Η χρήση πλαστικών βαρελιών δεν επιτρέπεται βάσει νόμου

Σε βιομηχανικό επίπεδο η φέτα συσκευάζεται σχεδόν αποκλειστικά σε δοχεία από λευκοσίδηρο, σε τυροκομικές μονάδες μικρότερης δυναμικότητας χρησιμοποιούνται

τα ξύλινα βαρέλια σε ποσοστό που ανέρχεται περίπου στο 30%, ενώ τα παραδοσιακά τυροκομεία συσκευάζουν τη φέτα μόνο σε ξύλινα βαρέλια.

Το ξύλινο βαρέλι επιτρέπει τη σταδιακή δράση οξυγόνου στο περιεχόμενο, σε τέτοιο επίπεδο ώστε να προφέρει στην ωρίμανση, ενώ εμπλουτίζει σε αρωματικά συστατικά καθώς και σε γευστικά στοιχεία που μεταφέρονται κατά την ωρίμανση από το υλικό (ξύλο) προς το προϊόν. Το ποσό των συστατικών που απελευθερώνονται από το ξύλο κατά τη διάρκεια της ωρίμασης εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου ξύλου, το μέγεθος του βαρελιού, την τεχνική της κατασκευής, τις συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας που υφίσταται, την αρχική του κατάσταση, τον αριθμό που έχει επαναχρησιμοποιηθεί στο παρελθόν, τις συνθήκες αποθήκευσης αν και ο τύπος του ξύλου και οι μεταχειρίσεις που υφίσταται παραμένουν οι κυριότεροι παράγοντες (PerezCoello, Sanz&Cabezudo,1997). Αν πρόκειται για δρύινο βαρέλι απαραίτητη προϋπόθεση για επιτυχή και καλής ποιότητας συντήρηση αποτελεί η ηλικία του βαρελιού. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να επιδεικνύεται κατά τις διάφορες μεταχειρίσεις των δρύινων βαρελιών καθώς και στον καθαρισμό τους. Πρέπει να καθαρίζονται εξονυχιστικά ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος μόλυνσεων, ενώ επίσης μεγάλη βάση πρέπει να δίνεται και στον εντοπισμό διαρροών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα επικίνδυνες καθώς εκτός του κινδύνου της μόλυνσης είναι υπεύθυνες για τη διαρροή της άλμης, με συνέπεια να είναι απαραίτητη η συμπλήρωση της ώστε να διατηρούνται ιδανικές οι συνθήκες ωρίμανσης.

1.3.2 Συσκευασία σε μεταλλικά δοχεία από λευκοσίδηρο



Η χρήση δοχείων λευκοσιδήρου συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στη διατήρηση της γεύσης και εμφάνισης της φέτας. Τα μεταλλικά δοχεία κατασκευάζονται από φύλλα λευκοσιδήρου, τα οποία έχουν πολυστρωματική δομή (Ανυφαντάκης,2004). Αποτελούνται από 9 επιμέρους στρώματα στη μέση των οποίων βρίσκεται ένα στρώμα χάλυβα. Αυτό επικαλύπτεται και στις δύο όψεις του με κράμα σιδήρου-κασσίτερου, ελεύθερο κασσίτερο, χρώμιο και οξείδιο του κασσίτερου και χρωμίου και στρώμα προστατευτικού λαδιού. Τέλος το εσωτερικό του δοχείου καλύπτεται από επίχρυση κατάλληλης λάκας.

Η συσκευασία λευκοσιδήρου χάρη στη σύνθεση της θεωρείται μία από τις

καταλληλότερες συσκευασίες για την ωρίμαση, συσκευασία και διακίνηση της φέτας. Είναι χαμηλού κόστους, έχει μικρό βάρος ανά μονάδα επιφάνειας, είναι εύκολη στο χειρισμό, υγιεινή, 100% οικολογική, ανακυκλώσιμη και προσφέρει στο τυρί προστασία από το O₂, την υγρασία, το φως, τις οσμές, τους μικροοργανισμούς. Παρουσιάζει μηχανική αντοχή, ενώ παράλληλα η επιφάνεια της μπορεί να τυπωθεί παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα μεταφοράς πληροφοριών για το προϊόν. Αυτά τα χαρακτηριστικά διατηρούν τη φέτα αναλλοίωτη σε ποιότητα, γεύση και εμφάνιση. Ο λευκοσίδηρος είναι παραδοσιακό υλικό και χρησιμοποιείται για τη συσκευασία τροφίμων εδώ και 200 χρόνια. Είναι φυσικό όλα αυτά τα χρόνια να έχει σημειωθεί μερική υποκατάστασή του από άλλα νεότερα υλικά, όπως το πλαστικό.

Σε αντίθεση με άλλες μορφές συσκευασίας, ανθίσταται σε εξωγενείς παράγοντες αλλοίωσης του περιεχομένου του. Διατηρείται πολύ περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη μορφή συσκευασίας, συγκρατώντας τα αρχικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Έχει αυξημένη αντοχή στη μεταφορά και στις καταπονήσεις, διατηρώντας άθικτο το περιεχόμενο.

Μοναδικό μειονέκτημα της είναι η τάση για οξείδωση, πρόβλημα όμως που έχει σχεδόν επιλυθεί με την τεχνολογία της επικασσιτερωσης/παθητικοποίησης/προσθήκης στρώματος λαδιού και λακαρίσματος ([Ανυφαντάκης, 2004](#)).

2. Βιοχημικές μεταβολές κατά την ωρίμανση των τυριών

2.1 Ανάπτυξη του αρώματος των τυριών

Το άρωμα οφείλεται στο σχηματισμό και την επικράτηση πτητικών και μη ενώσεων στα διάφορα προϊόντα. Θεωρείται ότι κάθε ένωση, σε ποσότητα λίγο μεγαλύτερη από την ελάχιστη ανιχνεύσιμη, συμβάλλει στο άρωμα των προϊόντων. Αυτά τα ελάχιστα ανιχνεύσιμα όρια ποικίλουν και είναι δυνατόν να τροποποιούνται. Μάλιστα, υπάρχουν μερικές ενώσεις που παρά το γεγονός ότι ανιχνεύονται σε συγκέντρωση χαμηλότερη της ελάχιστης ανιχνεύσιμης, τροποποιούν το άρωμα ([Κωμαίτης, 2002](#)).

Η οσμή και η γεύση είναι σημαντικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων, τα οποία καθορίζουν την ποιότητα αλλά και την αποδοχή ενός τροφίμου από το καταναλωτικό κοινό. Χαρακτηρίζονται ως οργανοληπτικοί συντελεστές γιατί μπορούν να εκτιμηθούν με τη βοήθεια των αισθητήριων οργάνων. Αυτοί οι συντελεστές είναι:

- Το χρώμα
- Το μέγεθος και το σχήμα
- Η υφή
- Τα ελαττώματα
- Το ιξώδες

- Οσμή
- Γεύση (*Αθανασόπουλος,1986*)

Στην πραγματικότητα, στην καθομιλουμένη οι όροι «γεύση», «άρωμα» και «οσμή» χρησιμοποιούνται με τρόπο εναλλακτικό. Οι περισσότερες από τις ενώσεις που σχετίζονται με το άρωμα στα τυριά, μπορούν να γίνουν αντιληπτές από την αίσθηση της όσφρησης, και ως εκ τούτου με βάση αυτή την άποψη πρέπει να θεωρηθούν ενώσεις αρώματος (*MartinAlewijn,2006*). Επειδή, λοιπόν δεν υπάρχουν σαφείς διαφοροποιήσεις μεταξύ της γεύσης και του αρώματος κάποιες ουσίες που θεωρούνται αρωματικές, ταυτόχρονα παρουσιάζουν και γευστικά χαρακτηριστικά.

Η ανάπτυξη αρώματος-γεύσης στα τυριά οφείλεται στην σύνθετη αλληλεπίδραση μεταξύ πτητικών κυρίως ενώσεων, αλλά και μη πτητικών. Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του αρώματος διαδραματίζει και η υφή του τροφίμου. Υφή είναι το άθροισμα των ιδιοτήτων ενός τροφίμου, οι οποίες προκύπτουν από τα δομικά του στοιχεία και τον τρόπο με τον οποίο αυτά επιδρούν στα αισθητήρια όργανα. Χαρακτηριστικά της υφής είναι:

- Η τρυφερότητα
- Η μαλακότητα
- Το χυμώδες
- Η συνεκτικότητα
- Η τραγανότητα
- Το εύθραυστο

(*Αθανασόπουλος,1986*)

Πολλές από τις ενώσεις οι οποίες συμβάλλουν στην ανάπτυξη του αρώματος των τυριών υπάρχουν στο γάλα τυροκόμησης (*Fors,1979*), αλλά οι ενώσεις που είναι κυρίως υπεύθυνες για τη διαμόρφωση του αρωματικού προφίλ παράγονται κατά την ωρίμανση (*McSweeny&Sousa,2000*). Ωρίμανση των τυριών είναι το σύνολο των μεταβολών, όχι μόνο ποιοτικών αλλά και ποσοτικών, των χημικών, βιοχημικών, φυσικοχημικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων που συμβάλλουν στη διαμόρφωση της οσμής και των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών. Πολλοίπαράγοντες επηρεάζουν την ωρίμανση και κατά συνέπεια την ανάπτυξη αρώματος και γεύσης στα τυριά. Κάποιοι από αυτούς είναι:

- ❖ Το pH
- ❖ Η υγρασία
- ❖ Η συγκέντρωση του NaCl και η μέθοδος αλατίσματος
- ❖ Η θερμοκρασία ωρίμανσης
- ❖ Οι καλλιέργειες των οξυγαλακτικών βακτηρίων
- ❖ Η δευτερεύουσα μικροχλωρίδα

Είναι δεδομένο ότι τα τυριά αποτελούν πολύπλοκο βιοσύστημα, που επηρεάζεται από ποικιλία ενδογενών και εξωγενών παραγόντων.

Αμέσως μετά την πήξη, πριν υποστύν ωρίμανση είναι συνεκτικά και στερούνται γεύσης. Περιλαμβάνουν όλα τα συστατικά του γάλακτος σε διαφορετική όμως σχέση, καθώς μέρος τους μεταφέρεται στο τυρόγαλα. Δεσπόζουσα θέση κατέχουν οι πρωτεΐνες, το λίπος και η λακτόζη. Τα συστατικά αυτά μετασχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ωρίμασης με συνέπεια αλλαγές στη δομή, το χρώμα, τη γεύση και το άρωμα των τυριών. Επίσης, μερικά συστατικά του γάλακτος όπως τα κιτρικά, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν στα τυριά σε μικρές συγκεντρώσεις, ζυμώνονται από μικροοργανισμούς και τους προσδίδουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά.

Σε ότι αφορά στα ένζυμα που συμμετέχουν στην ωρίμανση των τυριών είναι δυνατόν να προέχονται από το γάλα της τυροκόμησης (φυσικά ένζυμα), τη φυσική του χλωρίδα, τις μικροβιακές καλλιέργειες (starters ή άλλες καλλιέργειες που προστίθενται στα τυριά ανάλογα με το είδος), την πυτιά και άλλα ένζυμα που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν.

Το γάλα περιέχει πάντοτε μια μεγάλη ποικιλία φυσικών ενζύμων, τα οποία με εξαίρεση την πλασμίνη, την όξινη φωσφατάση και την υπεροξειδάση καταστρέφονται με την παστερίωση και για το λόγο αυτό η συμβολή τους στην ωρίμανση των τυριών είναι αξιόλογη μόνο όταν αυτά παρασκευάζονται από νωπό γάλα.

Ο ρόλος των ενζύμων της πυτιάς δεν είναι μόνο να προκαλέσουν την πήξη του γάλακτος κατά την τυροκόμηση. Μέρος τους, που εξαρτάται από το είδος του τυριού μεταφέρεται κατά την τυροκόμηση στο τυρί και συμβάλει στην ωρίμανση του. Τα ένζυμα της πυτιάς (χυμοσίνη, πεψίνη) παρουσιάζουν αξιόλογη πρωτεολυτική δράση διαμέσου της οποίας επηρεάζουν τις διαδικασίες της ωρίμασης. Το 1918 ο [Hammarsten](#) διαπίστωσε ότι το γαστρικό υγρό των μοσχάρων περιέχει δύο ένζυμα με διαφορετικές ιδιότητες. Τη χυμοσίνη που έχει μεγάλη πηκτική δύναμη και περιορισμένη πρωτεολυτική και την πεψίνη με μεγάλη πρωτεολυτική ισχύ σε όξινες διαλύσεις. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 50 °C, τα ένζυμα αυτά καταστρέφονται, άρα εμφανίζουν πρωτεολυτική δράση μόνο σε τυριά που δεν αναθερμαίνονται σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες κατά την παραγωγική τους διαδικασία. Όσο χαμηλότερο είναι το pH του τυριού τόσο μεγαλύτερη αναλογία ενζύμου μεταφέρεται στο τυρί. Σε περιπτώσεις που χρησιμοποιείται για την πήξη πυτιά σε μορφή πάστας, λόγω της παρουσίας λιπασών προσδίδεται μια πικάντικη γεύση στο τυρί.

Κατά την παρασκευή τυριών από παστεριωμένο γάλα προστίθενται πάντοτε οξυγαλακτικά βακτήρια, μέσω των οποίων γίνεται προσπάθεια ελέγχου των αποτελεσμάτων της τυροκόμησης. Αυτά αναπτύσσονται ταχύτατα και αποκτούν μέγιστο αριθμό προς το τέλος της τυροκόμησης ή λίγο μετά από αυτήν, ο οποίος διατηρείται για κάποιο διάστημα και στη συνέχεια αρχίζει η μείωση τους. Οι μικροοργανισμοί αυτοί συμβάλλουν στην ωρίμανση των τυριών με τα εξωένζυμα και κατά κύριο λόγο με τα ενδοένζυμα που παράγουν, τα οποία απελευθερώνονται και δρουν μετά την αυτόλυση τους. Τα ένζυμα αυτά καθορίζουν το άρωμα των τυριών και μπορεί να είναι:

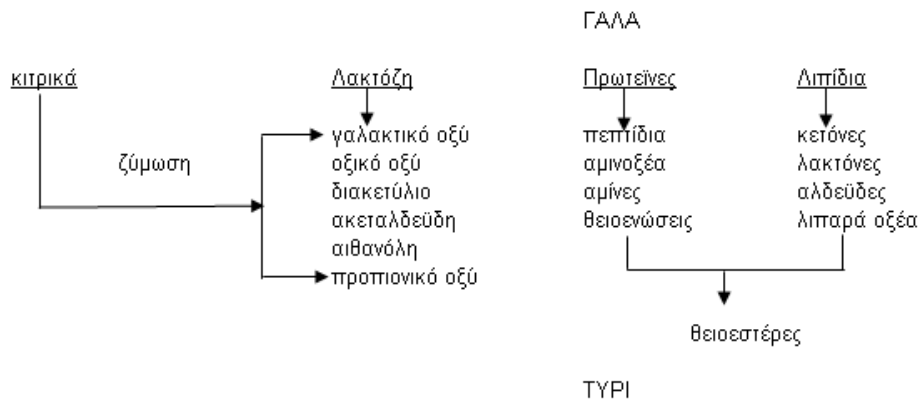
- ✓ Πρωτεϊνάσες (υδρολύουν τις πρωτεΐνες και απελευθερώνουν πεπτίδια)

- ✓ Εξωπεπτιδάσες (διασπούν τα πεπτίδια σε ελεύθερα αμινοξέα)
- ✓ Λιπάσες (υδρολύουν το λίπος και παράγουν ελεύθερα λιπαρά οξέα)
- ✓ Ενεργά συστήματα αμινοξέων (τροποποιούν ή διασπούν αμινοξέα, δρουν επί των λιπαρών οξέων ή των προϊόντων τους και οδηγούν στο σχηματισμό β-κετονικών οξέων, μεθυλοκετονών και αλκοολών), (Fox&Grufferty,1991)

Αξίζει να σημειωθεί ότι η πρωτεολυτική δράση των οξυγαλακτικών βακτηρίων είναι πιο έντονη από την λιπολυτική και ότι οι λακτόκοκοι έχουν μεγαλύτερη λιπολυτική δράση από τους λακτοβακίλλους.

Οι μύκητες είναι οι πιο λιπολυτικοί από τους μικροοργανισμούς που απαντούν στα τυριά. Αυτά που ωριμάζουν με μύκητες του γένους *Penicillium* περιέχουν πάντοτε μεγάλη αναλογία ελεύθερων λιπαρών οξέων εξαιτίας του ισχυρού λιπολυτικού συστήματος των μικροοργανισμών αυτών (Cerningetal.,1987). Για τις ζύμες, παρά το γεγονός ότι η γνώση για τη λιπασική τους δράση στα τυριά είναι περιορισμένη, μπορεί να λεχθεί ότι επιδεικνύουν τέτοια δράση που όμως κυμαίνεται εντός ευρέων ορίων.

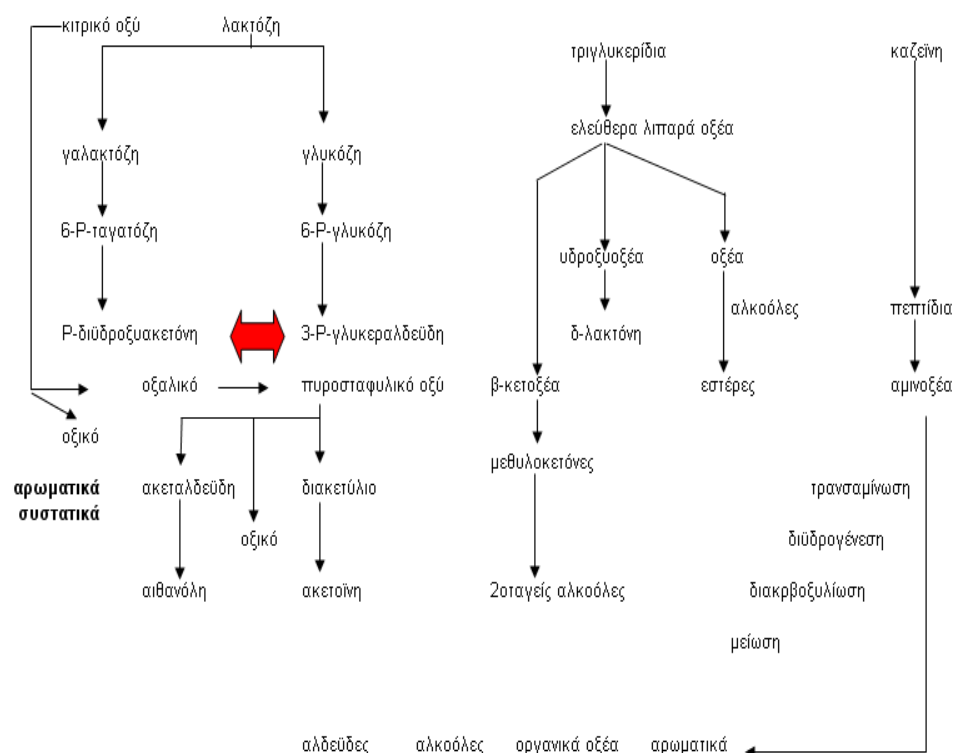
Συνοψίζοντας, οι κύριες οδοί ανάπτυξης αρώματος στα τυριά αφορούν στην αποικοδόμηση της λακτόζης, των πρωτεϊνών, των λιπιδίων καθώς και στη ζύμωση των κιτρικών, όπως παρουσιάζονται διαγραμματικά στο σχήμα 5.



Σχήμα 1: Κύριες οδοί σχηματισμού αρώματος-γεύσης στα τυριά (Ρούσσης,1992)

2.2 Βιοχημικές μεταβολές κατά την ωρίμανση των τυριών

Στο πιο πάνω σχήμα δόθηκαν συνοπτικά οι κύριοι οδοί που οδηγούν στην παραγωγή των αρωματικών συστατικών των τυριών. Στη συνέχεια αναφέρονται εκτενέστερα ο μεταβολισμός της λακτόζης, των πρωτεϊνών, του λίπους και του κιτρικού οξέος. Στο σχήμα 6 που ακολουθεί δίνεται μια πιο αναλυτική περιγραφή των μεταβολικών μονοπατιών:



Σχήμα 2: Μεταβολικά μονοπάτια που οδηγούν στο σχηματισμό αρωματικών συστατικών

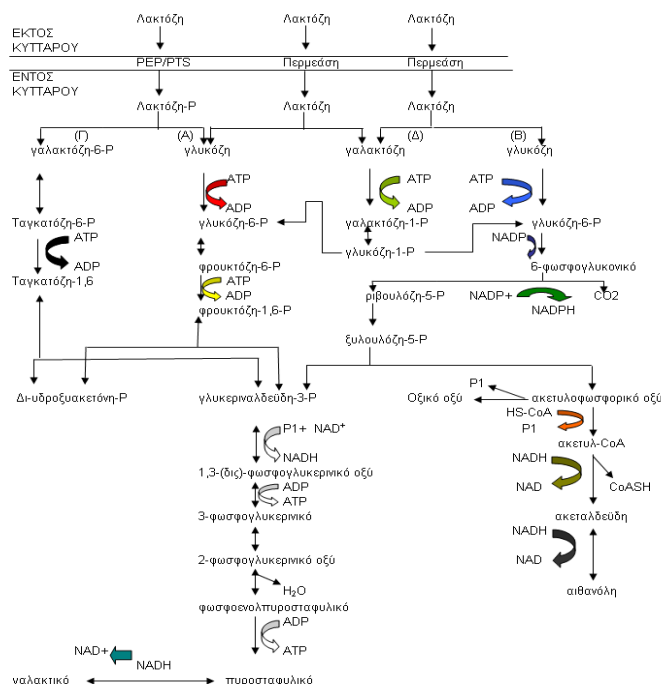
2.3.1 Μεταβολισμός της λακτόζης

Η λακτόζη αποτελεί τον κύριο υδατάνθρακα του γάλακτος. Τα τυριά, ανάλογα με την τεχνολογία παρασκευής τους, περιέχουν πάντοτε μικρή ποσότητα λακτόζης, συνήθως 0,7-1,5%, καθώς η μεγαλύτερη ποσότητα της απομακρύνεται στο τυρόγαλα και διασπάται ή καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς. Το ποσοστό της λακτόζης που παραμένει στο τυρόπηγμα εξαρτάται εκτός από την ποσότητα που

απομακρύνεται στο τυρόγαλα, από τη μεταβολική δραστηριότητα των οξυγαλακτικών βακτηρίων και τη συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου στο τυρόπηγμα. Παρά τη μικρή ποσότητα, στο τυρί η λακτόζη διαδραματίζει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των τυριών. Η συμβολή της δεν έγκειται στο ότι ως συστατικό επηρεάζει τη θρεπτική αξία και τις ιδιότητες των τυριών, αλλά στο γεγονός ότι αποτελεί πηγή ενέργειας των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε αυτά, από τους οποίους και καταβολίζεται προς διάφορα προϊόντα (Marilley&Casey,2004).

Οι οξυγαλακτικές καλλιέργειες προκειμένου να πολλαπλασιαστούν, ζυμώνουν τη λακτόζη και αντλούν την απαιτούμενη ενέργεια. Προκαλούν όμο- ή ετεροζυμωτικές ζυμώσεις, κατά τις οποίες παράγονται και ουσίες που αποβάλλονται στο περιβάλλον των κυττάρων και συμβάλλουν σε μικρό ή μεγάλο βαθμό στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τυριών.

Ο καταβολισμός της λακτόζης από τα οξυγαλακτικά βακτήρια προϋποθέτει τη μεταφορά της μέσα στο κύτταρο, όπου και διασπάται από τη β-γαλακτοζιδάση σε γλυκόζη και γαλακτόζη. Οι δύο μονοσακχαρίτες μετατρέπονται στη συνέχεια σε διάφορα προϊόντα μεταξύ των οποίων δεσπόζει το γαλακτικό οξύ. Οι μετατροπές αυτές επιτυγχάνονται μέσω πολύπλοκων βιοχημικών αντιδράσεων οι οποίες συνοψίζονται στο σχήμα 6.

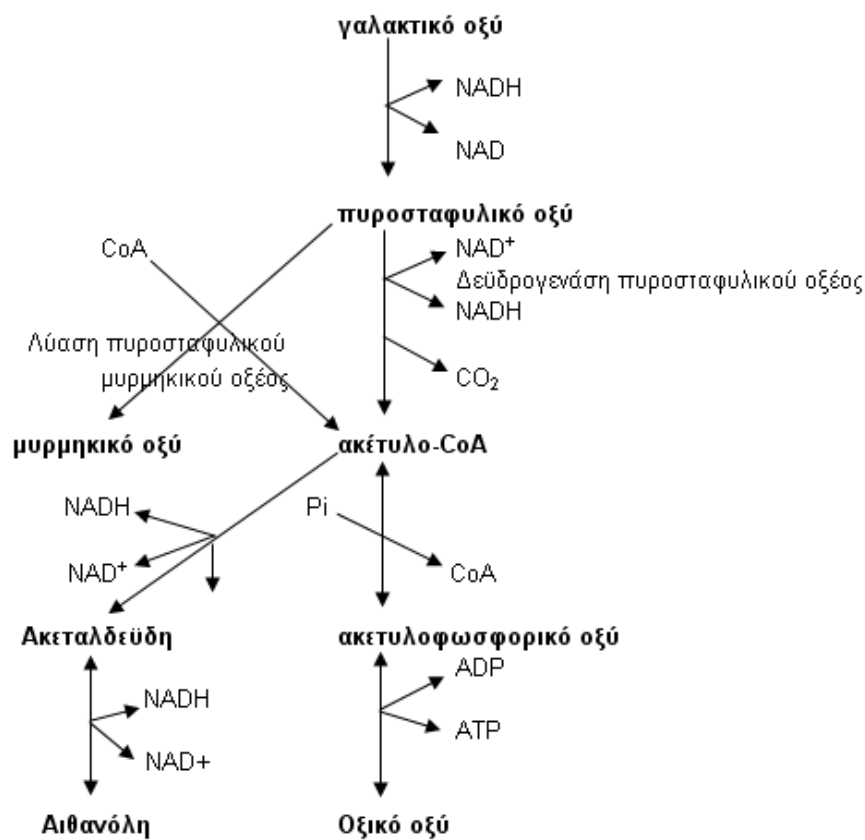


Σχήμα 3: Ζύμωση λακτόζης από οξυγαλακτικά βακτήρια

Παράλληλα με την παραγωγή του γαλακτικού οξέος κατά τη ζύμωση της λακτόζης, παράγονται και άλλες ουσίες που συμβάλλουν στο άρωμα και τη γεύση των τυριών.

Τα φρέσκα τυριά οφείλουν τα γευστικά χαρακτηριστικά τους σε μη πτητικές ουσίες (πυροσταφυλικό, οξαλικό) και πτητικά οξέα (φορμικό, οξικό, προπιονικό, βουτυρικό) καθώς και καρβονυλικά παράγωγα (ακεταλδεΐδη, ακετοΐνη, διακετύλιο). Αντίθετα, στα σκληρά τυριά η συμβολή των συστατικών αυτών είναι περιορισμένη, καθώς κατά τη διάρκεια της ωρίμασης τους δημιουργούνται και άλλες ουσίες με πιο σημαντικό ρόλο για τα γευστικά χαρακτηριστικά τους.

Η σημασία της οξυγαλακτικής ζύμωσης για τα τυριά είναι προφανής. Το γαλακτικό οξύ που παράγεται κατά τη διάρκεια της τυροκόμησης αλλά και στις αρχές της ωρίμασης, μειώνει το pH και παρέχει προστασία από την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών, ενώ παράλληλα τα εμπλουτίζει με ποικιλία νέων συστατικών που παίζουν σημαντικό ρόλο στα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά (σχήμα 7).



Σχήμα 4: Μεταβολισμός του γαλακτικού οξέος

Η λακτόζη καταβολίζεται στα τυριά που ωριμάζουν, σε χρόνο που διαφέρει από τυρί σε τυρί.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει επίσης η ζύμωση του γαλακτικού οξέος και των αλάτων του από τους μικροοργανισμούς που ωριμάζουν. Τα προπιονικά βακτήρια το μετατρέπουν σε προπιονικό και οξικό οξύ, που επηρεάζουν τη γεύση και το άρωμα τους και σε διοξείδιο του άνθρακα, που συμβάλλει στη δημιουργία των οπών.

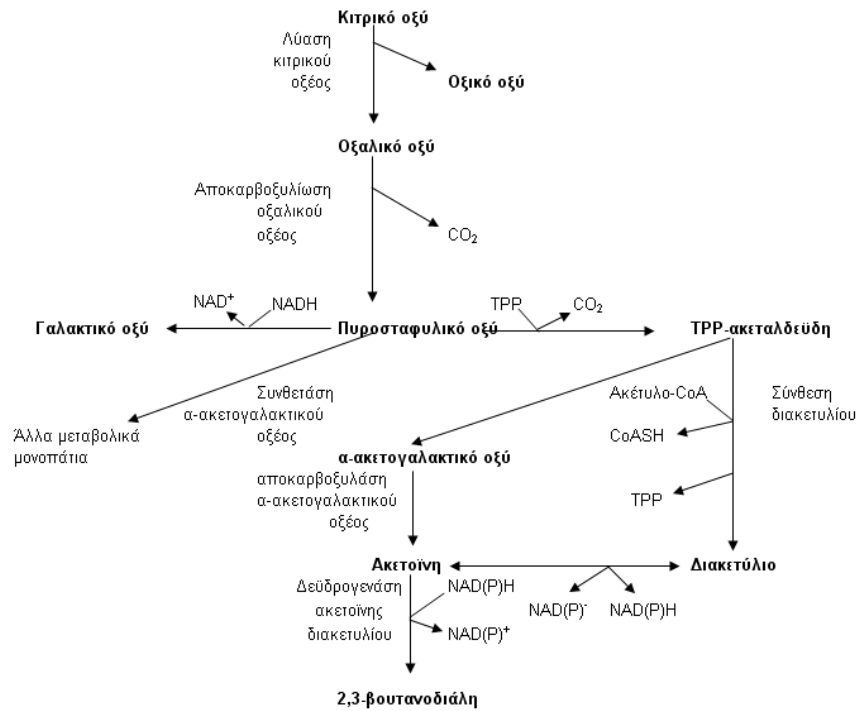
Αντίθετα, τα βουτυρικά το μετατρέπουν σε βουτυρικό οξύ που δημιουργεί προβλήματα στη γεύση τους και σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, τα οποία προκαλούν φούσκωμα και πάρα πολλές μικρές και μεγάλες οπές στη μάζα τους.

Τέλος, η ανάπτυξη επιφανειακής χλωρίδας στα τυριά που έχουν γλοιώδη επικάλυψη θεωρείται ότι οφείλεται στο μεταβολισμό της λακτόζης σε γαλακτικό οξύ. Στα τυριά αυτά θεωρείται ότι η ζύμωση πραγματοποιείται από ζυμομύκητες που καταναλώνουν τη λακτόζη, η ανάπτυξη των οποίων αυξάνει το pH και επιτρέπει την επιφανειακή ανάπτυξη άλλων μικροοργανισμών. Τέτοιοι ζυμομύκητες είναι είδη των γενών *Geotricum* και *Candida* (Πούσσης, 1992).

2.3.2 Μεταβολισμός του κιτρικού οξέος

Παρά το γεγονός ότι το κιτρικό οξύ υπάρχει στο γάλα της τυροκόμησης σε πολύ μικρή συγκέντρωση, περίπου 8mM (Πούσσης, 1992) παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τυριών. Όπως και στην περίπτωση της λακτόζης δεν είναι το οξύ που ενδιαφέρει, αλλά τα προϊόντα που παράγονται από κατά το μεταβολισμό του από ορισμένους μικροοργανισμούς. Το οξύ αυτό δε χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας από τους μικροοργανισμούς, μεταβολίζεται όμως γρήγορα από ορισμένα μεσόφιλα οξυγαλακτικά βακτήρια και παράγονται αρωματικά συστατικά (*Cit⁺Llactissubsp. Lactis* και *Leuconostocsp.*), (Khalid & Marth, 1990). Οι μεταβολές και τα προϊόντα που παράγονται δίνονται συνοπτικά στο σχήμα 6.

Ο μεταβολισμός του κιτρικού οξέος είναι ιδιαίτερα σημαντικός για πολλά τυριά. Για παράδειγμα η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα συμβάλλει στη δημιουργία των οπών στα Ολλανδικά τυριά, ενώ η παραγωγή διακετυλίου και οξικού οξέος αποτελούν τα συστατικά που διαμορφώνουν τη γεύση και το άρωμα των τυριών που δεν ωριμάζουν. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα σε πολύ μεγάλες ποσότητες πολλές φορές δεν είναι επιθυμητή (Olson, 1990).



Σχήμα 5: Μεταβολισμός κιτρικού οξέος σε *Cit⁺ Lactococcus* και *Leuconostocsp.*

2.3.3 Πρωτεόλυση

Η αποικοδόμηση των πρωτεϊνών είναι κατά πάσα πιθανότητα το πιο σημαντικό βιοχημικό γεγονός κατά την ωρίμαση των περισσοτέρων ειδών τυριών, με σημαντική επίδραση στο άρωμα, τη γεύση και την υφή τους (Ρούσσης, 1992). Από τις πρωτεΐνες του γάλακτος, οι καζεΐνες είναι αυτές που δημιουργούν κατά την τυροκόμηση το πήγμα. Σε αυτό ενσωματώνονται μικρές ποσότητες πρωτεϊνών του ορού, κυρίως α-λακταλβουμίνη και β-λακτογλοβουλίνη, οι οποίες όμως δε μεταβάλλονται σε σημαντικό βαθμό κατά την ωρίμαση. Το ενδιαφέρον κατά συνέπεια, για τις πρωτεολυτικές διεργασίες, που συντελούνται στο τυρί, περιορίζεται στις καζεΐνες και κυρίως στις πιο σημαντικές από αυτές, που είναι οι α_{s1} -, α_{s2} -, β - και κ - καζεΐνες.

Από τη στιγμή της δημιουργίας του καζεϊνικού πηγματος αρχίζει η προοδευτική διάσπαση των καζεϊνών σε απλούστερες ουσίες. Η έκταση της πρωτεόλυσης μπορεί να είναι ασήμαντη έως πολύ εκτεταμένη, ανάλογα με τον τύπο του τυριού, ενώ τα προϊόντα της αποτελούν πολύ μεγάλα πεπτιδία έως ελεύθερα αμινοξέα και αμμωνία. Σε κάθε περίπτωση η πρωτεόλυση συμβάλλει στην ωρίμαση των τυριών, άμεσα με την παραγωγή πεπτιδίων μικρού μοριακού βάρους και αμινοξέων και έμμεσα με το δευτερογενή μεταβολισμό των αμινοξέων σε αμίνες, θειόλες, θειοεστέρες και άλλες ουσίες πολύ σημαντικές για τη γεύση και το άρωμα. Επιπλέον, προκαλεί μεταβολές στην υφή των τυριών, εξαιτίας της διάσπασης του καζεϊνικού πλέγματος (Urbach, 1997a).

Ένζυμα πρωτεόλυσης: Η πρωτεόλυση είναι απόρροια της συνδυαστικής δράσης των ενζύμων (της φυσικής πρωτεάσης-πλασμίνη- και των πρωτεασών της μικροχλωρίδας του κάθε τυριού).

Πλασμίνη: είναι η φυσική πρωτεάση του γάλακτος, η οποία είναι ιδιαίτερος θερμοάντοχη, με αποτέλεσμα να είναι ενεργή ακόμα και όταν το γάλα παστεριώνεται. Βρίσκεται στο γάλα σε μεγαλύτερη αναλογία από το καζεϊνικό μικκύλιο και στην μεμβράνη των λιποσφαιρίων σε ένα μικρότερο ποσοστό, με αποτέλεσμα να μένει στο τυρόπηγμα. Δρα κυρίως πάνω στη β-καζεΐνη, πολύ λίγο πάνω στην αs1- και σχεδόν καθόλου στην κ-καζεΐνη (Chenetal.,2003). Με άλλα λόγια υδρολύει σχεδόν αποκλειστικά δεσμούς λυσίνης. Η δραστηριότητα της διαφέρει στα διάφορα τυριά ανάλογα με το pH τους κατά το στράγγισμα. Η πλασμίνη δρα πάνω στις β-καζεΐνες και παράγει γ-καζεΐνες, οι οποίες δεν εκχυλίζονται με νερό, με συνέπεια να μη συμβάλλει στην αύξηση του υδατοδιαλυτού αζώτου. Οι γ-καζεΐνες θεωρούνται γενικά πρόδρομοι πικρής γεύσης στα τυριά.

Ένζυμα πήξης του γάλακτος: η πήξη του γάλακτος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, γίνεται με την πυτιά, η δράση της οποίας είναι σημαντική για την ωρίμανση των τυριών καθώς επηρεάζει την πρωτεόλυση. Όμως, στο τυρόπηγμα η συγκέντρωση της προστιθέμενης πυτιάς μειώνεται δραματικά καθώς ένα μέρος της απομακρύνεται στο τυρόγαλα. Έτσι, η πυτιά δρα κυρίως πάνω σε υδρόφιλα και αρωματικά αμινοξέα, δηλαδή επί της αs1-καζεΐνης και λιγότερο επί της β- και κ- καζεΐνης. Παρατηρείται λοιπόν, η υδρόλυση της αs1-καζεΐνης (με την ειδική διάσπαση του δεσμού φαινυλαλανίνης 23-φαινυλαλανίνης 24 ή του δεσμού φαινυλαλανίνης 24-βαλίνης 25), που συμβαίνει κυρίως στα αρχικά στάδια ωρίμανσης των τυριών, με τη δράση της χυμοσίνης και παράγεται το πολυπεπτίδιο αs1-I και το πεπτίδιο CNf1-23, το οποίο θεωρείται σημαντική πηγή γεύσης- αρώματος (Ρούσσης,1992). Η πρωτεολυτική δράση της πυτιάς είναι ισχυρότερη σε χαμηλό pH παρά σε υψηλό. Επομένως, από τη δράση της πυτιάς, φαίνεται ότι παράγονται μακροπεπτίδια κυρίως και λιγότερο μικροπεπτίδια, ενώ τα αμινοξέα με την ελεύθερη μορφή τους είναι αμελητέα. Η επιπλέον διάσπαση των μακροπεπτιδίων σε μικροπεπτίδια, αμινοξέα και άλλες ουσίες διάσπασης των αμινοξέων γίνονται από μικροβιακά ένζυμα (Ζερφυρίδης,2001).

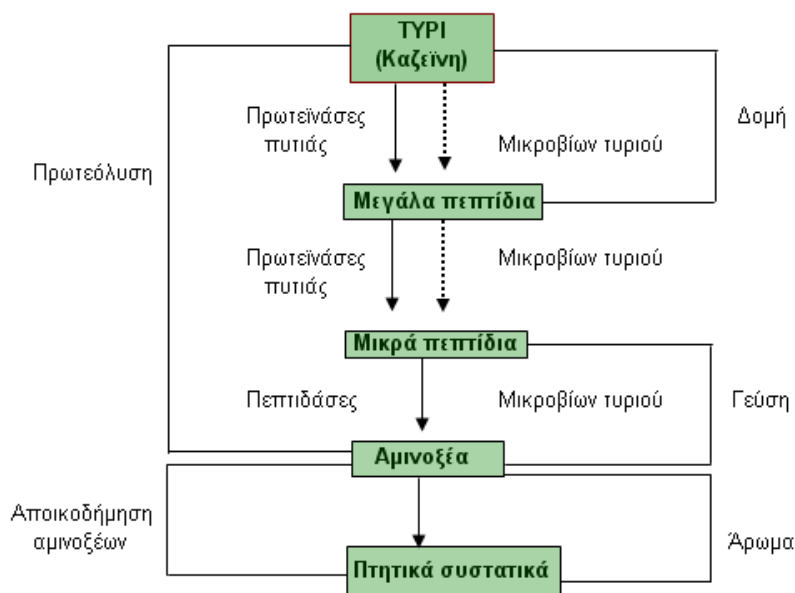
Μικροβιακά πρωτεολυτικά ένζυμα: η μικροβιακή πρωτεόλυση οφείλεται κυρίως στις καλλιέργειες. Οι εξωκυτταρικές πρωτεάσες είναι σημαντικές στην αρχική πρωτεόλυση του τυριού, δηλαδή στην διάσπαση των καζεϊνών σε πεπτίδια. Οι μικροβιακές πρωτεάσες φαίνεται να δρουν και επί της β-καζεΐνης. Η δράση αυτή έχει βραδύ ρυθμό και τελικά συμβάλλει λιγότερο στην παραγωγή μακροπεπτιδίων από ότι η χυμοσίνη. Οι ενδοπεπτιδάσες (καταλύουν τη διάσπαση εσωτερικών και εξωτερικών πεπτιδικών δεσμών) των οξυγαλακτικών καλλιεργειών, οδηγούν στην παραγωγή πεπτιδίων από τις καζεΐνες αλλά ο κύριος ρόλος τους είναι η διάσπαση των μακροπεπτιδίων που έχουν ήδη παραχθεί από τη δράση της χυμοσίνης και από άλλα ένζυμα και να παράγουν μικροπεπτίδια μεσαίου μοριακού βάρους μικρότερου του 1400. η δράση των ενδοπεπτιδασών είναι βραδεία και γίνεται κατά τα πρώτα στάδια της ωρίμανσης, αφού προηγηθεί η λύση των βακτηριακών κυττάρων.

2.3.3.1 Πεπτιδόλυση

Τα μόρια των καζεϊνών υδρολύονται σε μεγάλα πεπτίδια, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται σε μικρά πεπτίδια και αμινοξέα (σχήμα 7). Οι διεργασίες αυτές εξελίσσονται ταυτόχρονα κατά την ωρίμανση με διαφορετική ταχύτητα κατά

περίπτωση. Η διάσπαση των καζεϊνών σε μεγάλα πεπτίδια οφείλεται κατά κύριο λόγο στα ένζυμα της πυτιάς και σε μικρότερο βαθμό στις πρωτεϊνάσες που ελευθερώνονται από τα μικροβιακά κύτταρα που αυτολύονται (Ανυφαντάκης,2004). Αντίθετα, η διάσπαση των μεγάλων πολυπεπτιδίων σε μικρά πεπτίδια και αμινοξέα γίνεται σχεδόν αποκλειστικά από μικροβιακά ένζυμα. Είναι προφανές ότι οι αλλαγές που εκδηλώνονται στην αρχή της ωρίμασης επηρεάζουν κατά κύριο λόγο τη δομή των τυριών, ενώ οι αρωματικές ουσίες παράγονται προς το τέλος της.

Τα πεπτίδια αρώματος και γεύσης που έχουν χαρακτηριστεί στο τυρί σχετίζονται με το «πικρό». Η γνώση για αυτού του είδους τα πεπτίδια προέρχεται έμμεσα από τις μελέτες επιτάχυνσης της ωρίμασης των τυριών. Την αίσθηση του πικρού στα τυριά έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν πεπτίδια με υψηλό περιεχόμενο σε υδρόφοβα αμινοξέα, πεπτίδια που παράγονται από τη δράση της χυμοσίνης, κυρίως στη β-καζεΐνη και πεπτίδια που παράγουν οι πρωτεϊνάσες των οξυγαλακτικών βακτηριών (Ρούσσης,1992).



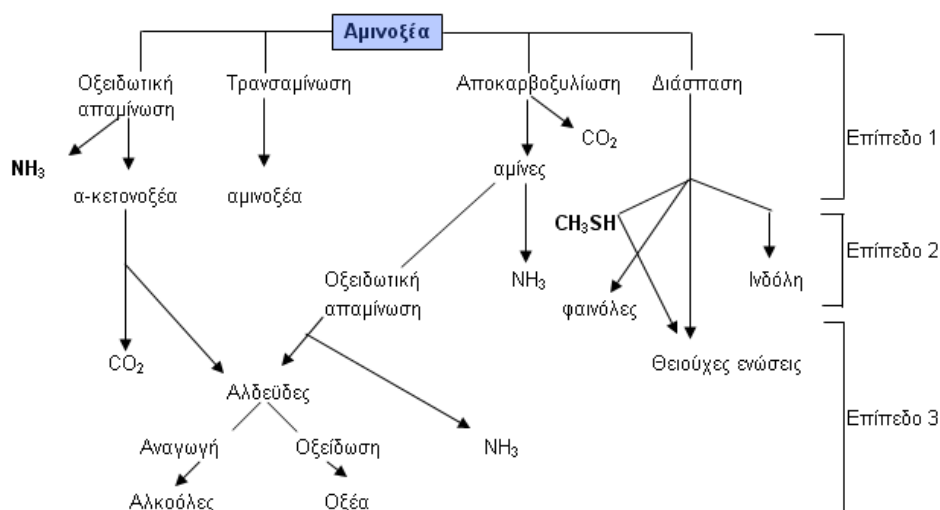
Σχήμα 6: Συμβολή της πυτιάς και των μικροβιακών ενζύμων, στη δομή, στη γεύση και στο άρωμα των τυριών (με διακεκομμένη γραμμή απεικονίζεται ο παράγοντας με τη μικρότερη συμβολή στην πρωτεόλυση κατά στάδιο)

2.3.3.2 Αποικοδόμηση αμινοξέων

Τα διάφορα αμινοξέα που παράγονται κατά την πρωτεόλυση είναι δυνατόν υπό την επίδραση ενζύμων, να μετατραπούν προς ουσίες με σημαντική συμβολή στο άρωμα των τυριών (Ρούσσης,1992). Τα ένζυμα που κατά κύριο λόγο εμπλέκονται στη διεργασία αυτή είναι οι αποκαρβοξυλάσες, οι τρανσαμινάσες και οι απαμινάσες.

Οι αποκαρβοξυλάσες, σε pH γύρω από το 5,5 απελευθερώνουν διοξείδιο του άνθρακα από την καρβοξυλική ομάδα των αμινοξέων και παράγουν αμίνες, οι τρανσαμινάσες μετατρέπουν ένα αμινοξύ σε ισοδύναμο κετο-οξύ μεταφέροντας την ομάδα των αμινοξέων σε ένα άλλο κετο-οξύ, ενώ οι απαμινάσες μετατρέπουν αμινοξέα ή τις

αμίνες τους σε αμμωνία και σε αντίστοιχο κετο-οξύ ή αλδεΐδες ή προϊόντα διάσπασης τους (Hemmeetal.,1982). Ο καταβολισμός των αμινοξέων κατά την ωρίμανση στα τυριά παρουσιάζεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 7: Καταβολισμός των ελεύθερων αμινοξέων κατά την ωρίμανση των τυριών

2.3.4 Λιπόλυση

Τα ένζυμα που αποικοδομούν το λίπος ονομάζονται λιπάσες. Αυτές μπορεί να υπάρχουν φυσικά στο γάλα ή να προέρχονται από διάφορους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στο τυρί (μικροβιακές λιπάσες) ή να προστίθενται στο γάλα πριν την προσθήκη της πυτιάς κατά τη διάρκεια της τυροκόμησης (εξωγενείς λιπάσες). Οι φυσικές λιπάσες είναι ευαίσθητες στη θερμοκρασία και καταστρέφονται με την παστερίωση, κάτι που δεν παρατηρείται στην περίπτωση των μικροβιακών (Deeth&Fitz-Gerald,1994). Η πυτιά, ιδιαίτερα σε μορφή πάστας, περιέχει συνήθως λιπολυτικά ένζυμα και προκαλεί λιπόλυση. Σε περιπτώσεις που επιδιώκεται αυξημένη λιπόλυση προστίθενται στο γάλα της τυροκόμησης ένζυμα που βοηθούν να επιτευχθεί το επιθυμητό κάθε φορά αποτέλεσμα.

Οι διάφοροι μικροοργανισμοί είναι δυνατόν να παράγουν εξωκυτταρικές λιπάσες και να προκαλέσουν γρήγορα υδρόλυση του λίπους ή ενδοκυτταρικές οι οποίες ελευθερώνονται μετά τη λύση των κυττάρων και κατά συνέπεια αργούν να δράσουν. Οι λιπάσες που παράγουν διαφέρουν στην εξειδίκευσή τους να ελευθερώνουν λιπαρά οξέα από το μόριο των τριγλυκεριδίων. Εξάλλου και η δυνατότητα των μικροοργανισμών να δρουν λιπολυτικά διαφέρει. Τα οξυγαλακτικά βακτήρια έχουν ασθενή λιπολυτική δράση, σε αντίθεση με τους μύκητες που εμφανίζουν αυξημένη (Freyeretal.,1967).

Ιδιαίτερη σημασία για τη δράση των λιπασών έχει το pH και η θερμοκρασία του τυριού, ενώ καθοριστική για τη λιπόλυση είναι και η κατάσταση του λίπους στο τυρί. Σε περίπτωση που ομογενοποιείται το γάλα της τυροκόμησης, αυτή είναι αυξημένη καθώς αυξάνεται η επιφάνεια των λιποσφαιρίων επί της οποίας δρουν οι λιπάσες.

Κατά τη διάρκεια της ωρίμασης των τυριών το λίπος υδρολύεται σε μικρό ή μεγάλο βαθμό και ελευθερώνονται λιπαρά οξέα. Το λίπος απαντά στο τυρί σε ποσοστό 98% σε μορφή τριγλυκεριδίων και η υδρόλυση τους που αποτελεί την κύρια βιοχημική αποικοδόμηση κατά την ωρίμαση των τυριών οδηγεί στην παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων, μόνο- και διγλυκεριδίων και γλυκερόλης. Η υδρόλυση συμβαίνει σε ποικίλο βαθμό στα τυριά και επομένως συμβάλλει με διαφορετικό τρόπο στο άρωμα και τη γεύση κάθε τυριού (Ρούσσης,1992). Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορούν είτε να συμβάλλουν απευθείας στη γεύση των τυριών είτε να λειτουργήσουν ως πρόδρομες ουσίες για περαιτέρω αντιδράσεις που θα οδηγήσουν σε προϊόντα καταβολισμού, τα οποία έχουν έντονη επίδραση στη γεύση (Collins,McSweeneyandWilkinson,2003).

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που παράγονται κατά τη λιπόλυση προσδίδουν στα τυριά χαρακτηριστική γεύση, η οποία όμως δεν τα αναβαθμίζει πάντοτε . Υπάρχουν τυριά στα οποία μια ελεγχόμενη λιπόλυση είναι πάντοτε επιθυμητή (φέτα, κεφαλοτύρι, σκληρά τυριά Ιταλίας) και άλλα (Emmental) που πρέπει να αποφεύγεται.

Η λιπόλυση επηρεάζεται από μια ποικιλία παραγόντων που είναι αδύνατον να συνδυαστούν ισοδύναμα στα διάφορα είδη τυριών. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων που παράγεται στους διάφορους τύπους τυριών να παρουσιάζει αξιοσημείωτες διακυμάνσεις.

Από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, που παράγονται κατά τη λιπόλυση, αυτά με το μικρό και μεσαίο μήκος αλυσίδας –C4 έως C12- είναι που επηρεάζουν πιο πολύ το άρωμα και τη γεύση των τυριών. Τα οξέα που συμμετέχουν σε μεγαλύτερο βαθμό είναι: το οξικό, το βουτυρικό, το καπρονικό, το καπρυλικό, το καπρινικό, το βαλερικό, το ισοβουτυρικό, το ισοβαλερικό και το ισοκαπρονικό οξύ. Καθένα τους έχει το δικό του χαρακτηριστικό άρωμα με το οποίο συμβάλλει περισσότερο στο άρωμα παρά στη γεύση. Ιδιαίτερη σημασία από την άποψη αυτή, έχει αν τα οξέα είναι διαλυμένα στην λιπαρή ή την υγρή φάση των τυριών, καθώς και η μορφή με την οποία εμφανίζονται. Η αδιάστατη μορφή τους συνδέεται περισσότερο με το άρωμα και μειώνεται με την αύξηση του pH. Κατά συνέπεια η συμβολή των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο άρωμα των τυριών δεν είναι μόνο θέμα ποσοτικό. Διάφοροι παράμετροι επηρεάζουν το αποτέλεσμα όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Όρια ανίχνευσης λιπαρών οξέων σε ρυθμιστικό διάλυμα, νερό και έλαιο

Λιπαρά οξέα	Όρια ανίχνευσης (ppm)				
	3,2	Ρυθμιστικό διάλυμα		Νερό	Έλαιο
		PH			
		4,5	6,0		
4:0	0,4	1,9	6,1	6,8	0,6
6:0	6,7	8,6	22,7	5,4	2,5
8:0	2,2	8,7	11,3	5,8	350,0
10:0	1,4	2,2	14,8	3,5	200,0

Μεγάλου βαθμού υδρόλυση, ανάλογα με το είδος του τυριού, οδηγεί σε ελαττώματα αρώματος και γεύσης. Η τάγγιση των τυριών οφείλεται κυρίως στα C4:0 και C12:0 λιπαρά οξέα, το σαπωνώδες ελάττωμα οφείλεται στα οξέα: καπρυλικό, καπρινικό και λαυρικό, ενώ το φρουτώδες ελάττωμα οφείλεται κυρίως στους αιθυλεστέρες του βουτυρικού και εξανοϊκού οξέος (Ρούσσης, 1992).

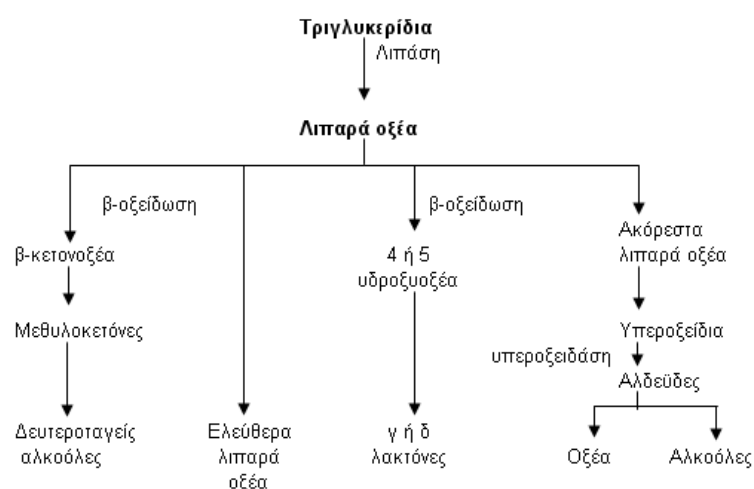
Ο βαθμός και ο τύπος της λιπόλυσης στα τυριά επηρεάζονται από:

- ✓ Τη φύση και την ανάπτυξη της χλωρίδας
- ✓ Την παραγωγή και τις ιδιότητες των λιπαρών τους
- ✓ Το pH του τυριού
- ✓ Την υγρασία και το NaCl
- ✓ Τη φυσική κατάσταση και τη διασπορά του λίπους
- ✓ Τη θέση των λιπολυτικών οργανισμών

Στα περισσότερα είδη τυριών (κυρίως στα φρέσκα τυριά) παρατηρείται μικρή μόνο λιπόλυση κατά την ωρίμανση (Ρούσσης, 1992).

2.3.4.1 Αποικοδόμηση λιπαρών οξέων

Πέρα από τη συμβολή που έχουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα στο άρωμα των τυριών, σε συνδυασμό με τα δεσμευμένα στα μόρια του λίπους οξέα αποτελούν υπόστρωμα για διάφορα συστήματα ενζύμων, τα οποία οδηγούν στον μετασχηματισμό τους σε άλλα αρωματικά προϊόντα τα οποία επηρεάζουν τη γεύση και το άρωμα. Τον ίδιο ρόλο διαδραματίζουν και οι λακτόνες, οι οποίες αποτελούν προϊόντα διάσπασης των τριγλυκεριδίων (Collinsetal., 2003b). Πολύ συνοπτικά, οι μεταβολές του λίπους που επηρεάζουν τη γεύση και το άρωμα παρουσιάζονται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα.

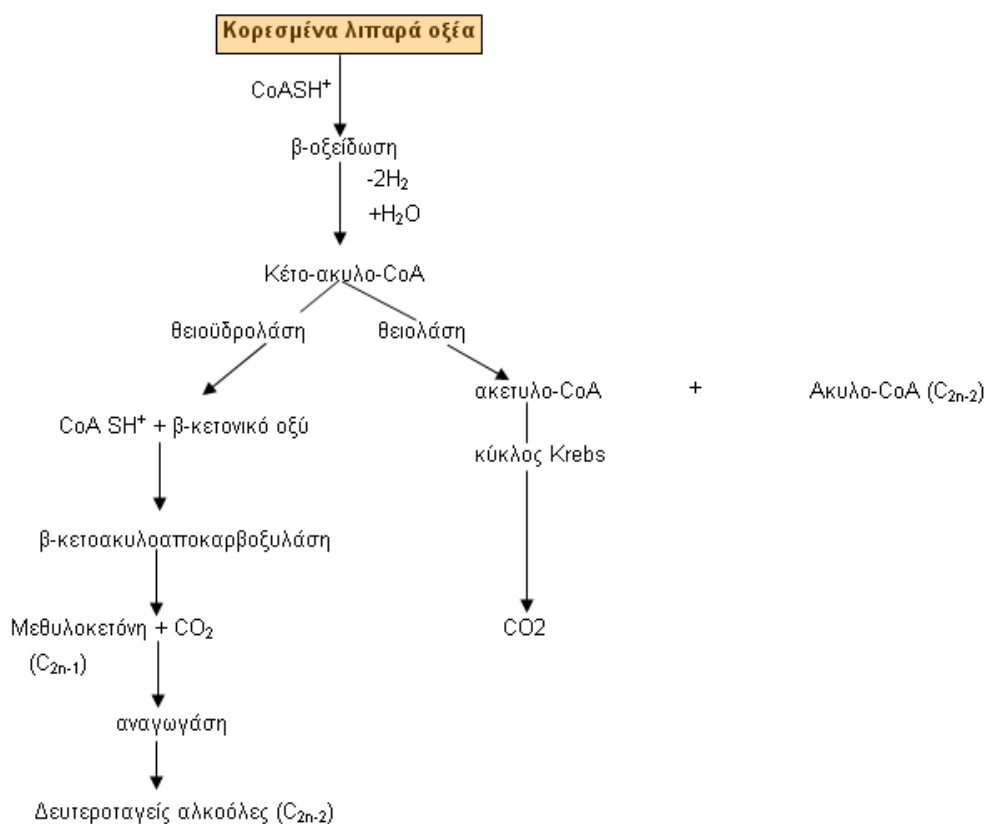


Σχήμα 8: Οδοί καταβολισμού των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο τυρί

Τα σημαντικότερα προϊόντα αποικοδόμησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων κατά την ωρίμανση των τυριών είναι ο σχηματισμός μεθυλκετονών, αλδευδών και λακτονών, καθώς και η σύνθεση εστέρων. Πολλές φορές οι δευτερογενείς ζυμώσεις του λίπους είναι πιο σημαντικές από την πρωτογενή διάσπαση του λίπους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Πιο αναλυτικά στις δευτερογενείς ζυμώσεις γίνεται:

❖ Β-οξείδωση ή κετονοποίηση των λιπαρών οξέων

Αποτελεί πολύπλοκη διεργασία που οδηγεί στην παραγωγή μεθυλκετονών και δευτεροταγών αλκοολών, οι οποίες είναι ανιχνεύσιμες οργανοληπτικά σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση από τα λιπαρά οξέα και οι οποίες επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των τυριών (Schulz,1991).



Σχήμα 9: Μετασχηματισμός λιπαρών οξέων σε διάφορα συστατικά, μέσω της β-οξείδωσης

❖ Εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων

Η εστεροποίηση αφορά λιπαρά οξέα χαμηλού και μεσαίου μοριακού βάρους και αλκοόλες όπως αιθανόλη και φαινυλαιθανόλη. Γίνεται με την παρουσία ενζύμων που προέρχονται από μικροοργανισμούς. Προϊόντα της εστεροποίησης είναι οι αιθυλεστέρες και οι θειοεστέρες. Οι μεν πρώτοι είναι οι πιο κοινοί και από αυτούς ο εξανοϊκός είναι υπεύθυνος για το ελάττωμα της γεύσης φρούτου, οι δε δεύτεροι δίνουν άρωμα στα τυριά που εμφανίζουν ανάπτυξη επιφανειακής μικροχλωρίδας.

❖ **Μετατροπή των δ-κετονοοξέων σε υδρόξυ-οξέα και τέλος σε λακτόνες**

Οι λακτόνες συναντώνται κυρίως σε τυριά τα οποία ωριμάζουν με μύκητες αλλά βρίσκονται σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις ασκώντας έτσι περιορισμένη επιρροή στη δημιουργία αρώματος.

3. Προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων που συμβάλλουν στο άρωμα του τυριού

3.1 Γενικές θεωρήσεις για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων που συμβάλλουν στο άρωμα του τυριού

Ο προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων στο τυρί δεν είναι μια εύκολη διαδικασία. Ουσίες όπως αυτές σχετικά εύκολα διαχωρίζονται από την αέρια χρωματογραφία (GC) και μετά μπορούν να ανιχνευθούν από έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) ή συχνότερα με τη χρήση της φασματοσκοπίας μάζας (MS). Η χρωματογραφική ανάλυση του συστήματος «τυρί» είναι μάλλον δύσκολη, αφού τα συστατικά του είναι αρκετά ασυμβίβαστα με αυτήν την ανάλυση. Το λίπος, οι πρωτεΐνες και τα πεπτίδια, το άλας και το νερό είναι συστατικά που βρίσκονται στο τυρί σε μεγαλύτερες αναλογίες από τα πτητικά αρωματικά συστατικά. Το σημαντικότερο πρόβλημα έγκειται στον ποσοτικό διαχωρισμό των πτητικών από τα λοιπά συστατικά. Εντούτοις, έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι που βοηθούν στην εξαγωγή των πτητικών ουσιών από το τυρί.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εκχύλιση-εξαγωγή (extraction) των ελεύθερων λιπαρών οξέων και ο προσδιορισμός της ποσότητας τους. Αυτή η μέθοδος συνδυάζει τη υγρή εκχύλιση με έναν εξαγωγέα στερεάς φάσης (SPE).

Το βασικό κριτήριο για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου προσδιορισμού των αρωματικών ουσιών των τυριών είναι στην ουσία η πτητικότητα τους. Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι: η απόσταξη μεθ' ατμών (SDE) (Buchgraber&Ulberth,1999), μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) (Adahchour,Vreuls,Heijden&Brinkman,1999), στατική και δυναμική headspace ανάλυση (Thierry,maillard&Quere,1999), απόσταξη σε κενό και μοριακή απόσταξη. Λόγω της πολυπλοκότητας του τυριού είναι σχεδόν αδύνατος ο προσδιορισμός όλων των πτητικών ουσιών. Σε μερικές περιπτώσεις είναι πιθανό να αναλυθούν τα ολικά ποσά πτητικών ουσιών που διατηρούνται στα τυριά, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις αναλύονται μόνο αποσπασματικά οι πτητικές ουσίες (Gonzalez-de-Llano,Ramos,Polo,Sanz&Martinez-Castro,1990; ShakeelUretal., 2000b;Villasenor,Valero,Sanz&Martinez,2000).

Άλλες μέθοδοι που κατάφεραν να απελευθερώσουν από το τυρί πτητικές ουσίες βασίζονται στην υγρή/στερεά εκχύλιση (Mariaca&Bosset,1997) και στην εξαγωγή ουσίας σε στερεή φάση (solidphaseextraction), (Coulibaly&Jeon,1992). Τελευταία εισήχθη και η χρήση της αποκαλούμενης «ηλεκτρονικής μύτης» (OlfactometryGC/MS), που φαίνεται να δίδει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ανίχνευση των αρωματικών συστατικών (Marilley&Casey,2003). Επίσης, χρησιμοποιείται στην ανίχνευση πτητικών αρωματικών ουσιών η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC), η χρήση της όμως περιορίζεται σε αναλύσεις συγκεκριμένων κατηγοριών ενώσεων όπως τα οργανικά οξέα, τα αμινοξέα και πεπτίδια.

3.2 Μέθοδοι ανίχνευσης και προσδιορισμού των πτητικών συστατικών του τυριού

Ένα δείγμα τροφίμου δεν είναι συνήθως δυνατό να εγχυθεί σε έναν αέριο χρωματογράφο χωρίς την εκτέλεση κάποιας προετοιμασίας δειγμάτων. Οι πρωτεΐνες, τα λίπη, οι σύνθετοι υδατάνθρακες και τις χημικές ουσίες που μπορεί να βρίσκονται στο υπό εξέταση δείγμα είναι δυνατόν να αλλοιωθούν στο θερμαινόμενο κλίβανο τις αέριες χρωματογραφίας, στο σημείο έγχυσης του δείγματος, με συνέπεια το σχηματισμό στο συγκεκριμένο χρωματογράφημα πολυάριθμων κορυφών που δεν αντιστοιχούν σε αληθινές συστατικές ενώσεις που υπάρχουν στο δείγμα. Ο διαχωρισμός των πτητικών ενώσεων από πολύπλοκα δείγματα και ο υπολογισμός τις συγκέντρωσης τις μπορεί να είναι δυνατός, αλλά συνήθως απαιτείται προετοιμασία των δειγμάτων, τις απομόνωση των ολικών πτητικών και αύξηση τις συγκέντρωσης πριν να γίνει η ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Είναι σημαντικό να μην εισάγονται πτητικές ουσίες που δεν υπάρχουν στο προϊόν μέσω των τεχνικών προετοιμασίας του δείγματος καθώς αυξάνεται η πιθανότητα δημιουργίας ψεύτικων κορυφών που νομοτελειακά θα οδηγήσουν σε εσφαλμένα συμπεράσματα σχετικά με το αρωματικό προφίλ του δείγματος.

Σήμερα, έχουν πλέον αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές προετοιμασίας του δείγματος που μπορούν να απομονώσουν και να συγκεντρώσουν τις αρωματικές ουσίες πριν την χρωματογραφική ανάλυση. Τέτοιες μέθοδοι προετοιμασίας για την ανάλυση του αρώματος είναι: η απόσταξη σε κενό, η ταυτόχρονη εκχύλιση/απόσταξη σε κενό, η στατική headspace, η δυναμική headspace και η στερεής φάσης μικροεκχύλιση (SolidPhaseMicroExtraction,SPME). Μερικές από τις δημοφιλέστερες μεθόδους θα περιγραφούν εκτενέστερα στη συνέχεια.

Headspaceτεχνικές

Στατική (staticheadspace): η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εισαγωγή δείγματος από σύνθετο υλικό όπως είναι το τυρί, σε ένα ερμητικά σφραγισμένο δοχείο (φιαλίδιο) και στη μεταφορά μερικών από τις πιο πτητικές ουσίες από το δείγμα στον υπερκείμενο χώρο-headspace- γύρω από αυτό. Η ποσότητα των ενώσεων που εισάγεται στο headspace χώρο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας στο δείγμα, την αστάθεια της χημικής ουσίας, τη διαλυτότητα της χημικής ουσίας, τη θερμοκρασία του φιαλιδίου και το χρόνο παραμονής του δείγματος στο φιαλίδιο (Pilloneletal.,2002). Στην πράξη το δείγμα του τροφίμου τοποθετείται σε ειδικό headspace φιαλίδιο, το οποίο σφραγίζεται και θερμαίνεται για να ενισχυθεί η εξάτμιση των πτητικών ουσιών. Έπειτα αφήνεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα για να επιτευχθεί η ισορροπία στη θερμοκρασία που εφαρμόζεται.

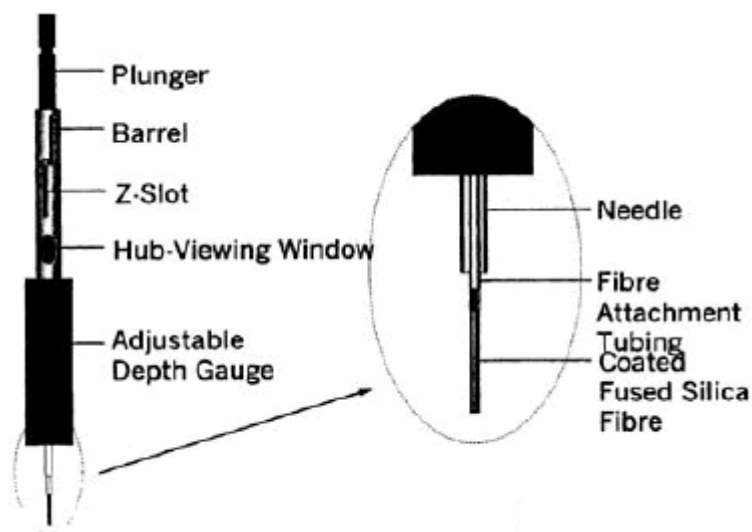
Μόλις εξισορροπηθούν οι πτητικές ουσίες, ένα τμήμα των αερίων του υπερκείμενου χώρου αποσύρεται από το φιαλίδιο με μια σύριγγα και εγχύεται σε αέριο χρωματογράφο. Οι στατικές μέθοδοι αποβάλλουν την κορυφή του διαλύτη, η οποία μπορεί να κρύψει τα σημαντικά ενεργά αρωματικά κατάλοιπα. Το στατικό headspace είναι μια σχετικά γρήγορη τεχνική που είναι εύκολα αυτοματοποιημένη και εφαρμόζεται πολύ συχνά σήμερα. Η εφαρμογή κατάλληλης θερμοκρασίας στο φιαλίδιο με το δείγμα και η καλή χρονική επώαση για την επίτευξη ισορροπίας των πτητικών συστατικών μεταξύ του δείγματος και του υπερκείμενου ατμοποιημένου χώρου, σε συνδυασμό με αυτόματη έγχυση παρέχει τη δυνατότητα αναπαραγωγής της ανάλυσης χωρίς μεγάλο κόστος. Εκτός από τα παραπάνω πλεονεκτήματα με τη συγκεκριμένη ανάλυση δε γίνεται χρήση ακριβών αντιδραστηρίων, η επαναληψιμότητα είναι αρκετά υψηλή και η μέθοδος είναι απλή και εύκολη. Το μειονέκτημα της είναι η χαμηλή ευαισθησία σε σχέση με άλλες μεθόδους όπως η εκχύλιση ή η απόσταξη.

Δυναμική (dynamic headspace): με την τεχνική αυτή το δείγμα των τροφίμων θερμαίνεται κανονικά στους 40-60 °C. Αντί τα δείγματα να αφήνονται για κάποιο χρόνο ώστε να επέλθει ισορροπία, η ατμόσφαιρα γύρω από το υλικό των δειγμάτων τροφοδοτείται με συνεχή ροή από αδρανές αέριο (συνήθως ήλιο), το οποίο λαμβάνει τα πτητικά συστατικά του δείγματος. Οι πτητικές ουσίες που παραλαμβάνονται από το αέριο κατευθύνονται σε μια παγίδα (συνήθως tenax), όπου συλλέγονται και αποθηκεύονται μέχρι το πέρας του κύκλου ροής. Η παγίδα στη συνέχεια εκροφάται επάνω στη στήλη αέριας χρωματογραφίας. Με τη συνεχή ροή αυξάνεται ο αριθμός των ουσιών που συλλέγονται για την ανάλυση του δείγματος, βελτιώνοντας έτσι την ευαισθησία της δοκιμής. Το δυναμικό headspace είναι σημαντικά πιο ευαίσθητο από το στατικό, αλλά απαιτεί περισσότερο χρόνο για την ανάλυση των δειγμάτων εντούτοις είναι σαφέστατα μικρότερος από τις μεθόδους εκχύλισης με διαλύτη (Thierryetal.,1999). Από την άλλη, συγκρίνοντας το δυναμικό headspace με την προαναφερόμενη μέθοδο (εκχύλιση με διαλύτη) προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα: δεν χρειάζεται διαλύτης για την εξάτμιση, δεν εμφανίζονται ανεπιθύμητες κορυφές στο χρωματογράφημα (λόγω έλλειψης διαλύτη), είναι σχετικά απλή τεχνική που αυτοματοποιείται εύκολα (Marsili,1999). Τα μειονεκτήματα είναι τα εξής: είναι πιο δύσκολη στην εφαρμογή της τεχνική σε σχέση με τη στατική headspace και έχει αρκετά μεγαλύτερο κόστος.

Εκχύλιση και απόσταξη: συνήθως περιλαμβάνει τη χρήση διαλύτη όπως πεντάνιο, διχλωρομεθάνιο, διαιθυλαιθέρα ή κάποιο άλλο πτητικό οργανικό διαλύτη. Αυτό περιορίζει τη μέθοδο στην απομόνωση μόνο των συστατικών που δεν περιέχουν λίπος, εκτός αν χρησιμοποιηθεί μια πρόσθετη τεχνική που θα απομονώνει το λίπος. Ο W.Engeletal. το 1999, ανέπτυξε μια νέα μέθοδο απόσταξης, αποκαλούμενη απομόνωση αρώματος μέσω εξάτμισης (solventassistedflavorevaporation,SAFE). Με τη μέθοδο αυτή διαλύτης βοηθά στην εξάτμιση των αρωματικών συστατικών, για την εκχύλιση των πτητικών ουσιών αρώματος από σύνθετα υδάτινα δείγματα τροφίμων. Το δοχείο απόσταξης και οι σωλήνες μεταφοράς βρίσκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (20-30 °C) για να αποφευχθεί η συμπύκνωση των ενώσεων με υψηλά σημεία βρασμού και το δείγμα προστίθεται αποσπασματικά για να μειωθεί ο χρόνος

εξαγωγής των ολικών πτητικών ουσιών. Η μέθοδος επιτρέπει τη χρήση διαλύτη εκτός του διαιθυλαιθέρα και του διχλωρομεθανίου, και για το λόγο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή του λίπους.

Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SolidPhaseMicroExtraction, SPME): η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί μια κοντή, λεπτή, στερεά ράβδο πυριτίου με χαρακτηριστικά 1 εκατοστό μήκος και εξωτερική διάμετρο 0,11 χιλιοστά, η οποία περιβάλλεται από οργανικό πολυμερές. Η ράβδος αυτή (η ίνα SPME) είναι συνδεδεμένη με μια ράβδο από ανοξείδωτο χάλυβα και οι δύο προστατεύονται από θήκη μετάλλων που καλύπτει την ίνα όταν αυτή δεν είναι σε χρήση. Το σύστημα καταλήγει σε μια βάση ινών αποτελώντας έτσι στην ουσία μια τροποποιημένη σύριγγα. Η ίνα έχει δυνατότητα μετακίνησης μεταξύ δύο θέσεων, στο εσωτερικό και το εξωτερικό της βελόνης με ένα μεταλλικό έμβολο ακριβώς όπως στην περίπτωση μιας απλής σύριγγας. Η διάμετρος του όλου συστήματος δεν υπερβαίνει κατά πολύ το αντίστοιχο μιας σύριγγας αέριου χρωματογράφου. Εντούτοις, παρά την απλότητα του εξοπλισμού αρκετά βήματα στην προετοιμασία του δείγματος συμπυκνώνονται σε έναν και μόνο μηχανισμό (*Ulrich,2000*). Η εξαγωγή και ο εμπλουτισμός του δείγματος ολοκληρώνεται όταν η ίνα κατέρχεται εκτός της βελόνης. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η έγχυση στον αέριο χρωματογράφο η ίνα επανέρχεται στην αρχική της θέση, στο εσωτερικό της βελόνης, ενώ η απορρόφηση και η μεταφορά του δείγματος στη στήλη πραγματοποιείται, όταν μετά την τοποθέτηση της στη θέση εισαγωγής του δείγματος επί του χρωματογράφου η ίνα εξέρχεται ξανά εκτός βελόνης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές με τη χρήση του ίδιου μηχανισμού.

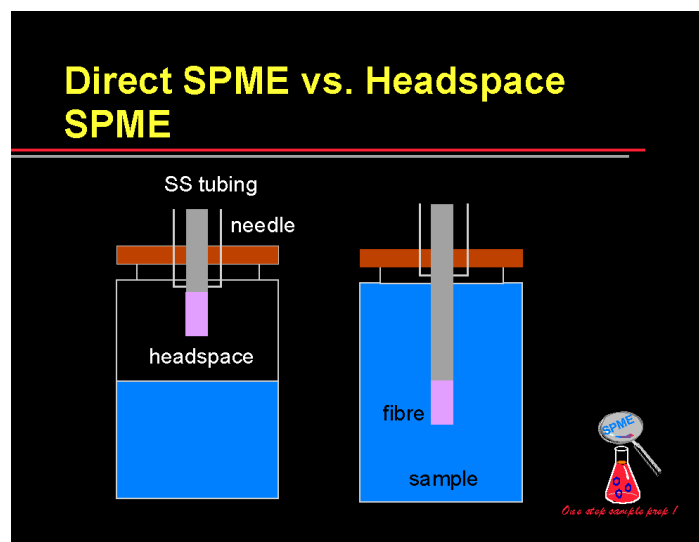


Σχήμα 10: Η μεταλλική ράβδος της μεθόδου SPME

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής δεν πρέπει για κανένα λόγο να υποτιμηθούν, αφού είναι παραδεκτό ότι σε σχέση με παρόμοιες τεχνικές προετοιμασίας δείγματος εμφανίζει υψηλότερη ποιότητα τόσο στον παράγοντα της εκχύλισης όσο κυρίως στον εξειδικευμένο τρόπο με τον οποίο αυτή πραγματοποιείται. Η ιδιοφυής «γεωμετρία» του μηχανισμού καθιστά τη μέθοδο ικανή να ξεχωρίζει για την απλότητα της και τον απόλυτο αυτοματισμό της.

Η τεχνική ανακαλύφθηκε και παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τον *Pawliszyn* και τους συνεργάτες του το 1990, καθώς χρησιμοποιήθηκε για την

εξαγωγή και ανίχνευση οργανικών συστατικών σε φυσικά υποστρώματα. Σήμερα πλέον, γίνεται ευρύτατη χρήση σε αναλύσεις τροφίμων και κυρίως στην ανίχνευση και τον προσδιορισμό των ουσιών αρώματος στα τρόφιμα (Malliaetal., 2005). Χρησιμοποιείται κυρίως για αέριο χρωματογράφο (GC), εντούτοις μπορεί να προσαρμοστεί σε υγρή χρωματογραφία (LC) με χρήση ειδικής συνδεσμολογίας. Δύο μέθοδοι προετοιμασίας δείγματος με SPME μπορούν να επιλεγούν. Η μία αφορά στην άμεση εμβάπτιση της ίνας μέσα στο δείγμα (αυτόσιο) και η δεύτερη στην τοποθέτηση της ίνας στο χώρο του headspace του δείγματος. Για τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα οποία περιέχουν υψηλά ποσά λίπους, υδατάνθρακα και πρωτεΐνης, προτιμάται η τεχνική headspace. Για παράδειγμα κατά την ανάλυση των πτητικών ουσιών σε δείγμα γάλακτος, όγκου 3ml αυτό τοποθετείται σε φιαλίδιο όγκου 9 ml, το οποίο σφραγίζεται με αδιαπέραστα διαφράγματα. Το δείγμα θερμαίνεται στη θερμοκρασία που ορίζει η μέθοδος (π.χ. 70 °C) και η ίνα εκτίθεται στα αέρια που αναπτύσσονται στο χώρο του headspace για χρονικό διάστημα μεταξύ 10-30 λεπτών, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του δείγματος. Εφόσον, παρέλθει ο χρόνος έκθεσης του δείγματος η ίνα αποσύρεται στην αρχική της θέση, εντός της βελόνης και απομακρύνεται. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονισθεί ότι μετά την εξαγωγή της ίνας από το δείγμα, επιβάλλεται υποτυπώδης καθαρισμός της σύριγγας για την αφαίρεση ανεπιθύμητων υδρατμών, ενώ επιβάλλεται να τηρείται μεγάλη προσοχή στις μεταχειρίσεις του εξοπλισμού καθώς η ίνα είναι εύθραστη. Οι εξαγόμενες πτητικές ουσίες εκροφώνται θερμικά από την ίνα και ακολουθεί η έγχυση στον αέριο χρωματογράφο όπου και μεταφέρεται στη στήλη για το χωρισμό και ανάλυση τους.



Σχήμα 11: Οι δύο μέθοδοι προετοιμασίας δείγματος (άμεση-headspace)

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Η μη χρήση διαλύτη
- Εύκολη στο χειρισμό

Ο απαραίτητος εξοπλισμός είναι ελάχιστος

Γρήγορη μέθοδος

Μεγάλη αυτοματοποίηση

Καλή γραμμικότητα

Υψηλή ευαισθησία *(Ulrich,2000)*.

Διάφοροι τύποι ινών, πολλές φορές εξειδικευμένες σε ειδικές κατηγορίες ενώσεων, με δυνατότητα αρκετά ικανοποιητική στην απορρόφηση πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων κυκλοφορούν στο εμπόριο και μάλιστα η λίστα συνεχώς διευρύνεται καθώς αυξάνονται δραματικά οι απαιτήσεις από τα ερευνητικά κέντρα ανά τον κόσμο *(Mills&Walker,2000)*. Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται μερικά από τα είδη των ινών που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο, ενώ επίσης παρουσιάζονται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους και οι προτεινόμενες χρήσεις τους:

Πίνακας 3: Τύποι ινών SPME που βρίσκονται στο εμπόριο

Fibre coating	Film thickness (µm)	Polarity	Coating stability	Maximum Temperature (oC)	Analytical application	Recommended uses
<i>Polydimethylsiloxane</i>	100	Non-polar	Non-bonded	280	GC/HPLC	Volatiles
(PDMS)	30	Non-polar	Non-bonded	280	GC/HPLC	Non-polar semivolatiles
	7	Non-polar	Bonded	340	GC/HPLC	Mid- to non-polar semivolatiles
<i>PDMS-divinylbenzene</i>	65	Bi-polar	Cross-linked	270	GC	Polar volatiles
(DVB)	60	Bi-polar	Cross-linked	270	HPLC	General purpose
	65	Bi-polar	Cross-linked	270	GC	Polar volatiles
<i>Polyacrylate (PA)</i>	85	Polar	Cross-linked	320	GC/HPLC	Polar semivolatiles (phenols)
<i>Carboxen-PDMS</i>	75	Bi-polar	Cross-linked	320	GC	Gases and volatiles
	85	Bi-polar	Cross-linked	320	GC	Gases and volatiles
<i>Carbowax/DVB</i>	65	Polar	Cross-linked	265	GC	Polar analytes (alcohols)
	70	Polar	Cross-linked	265	GC	Polar analytes (alcohols)
<i>Carbowax-templated resin (TPR)</i>	50	Polar	Cross-linked	240	HPLC	Surfactants
<i>DVB-PDMS-Carboxen</i>	50/ 30	Bi-polar	Cross-linked	270	GC	Odours and flavours

Η διάμετρος της ίνας (filmthickness) είναι πολύ σημαντική για την επιλογή της κατάλληλης ίνας. Ίνες με μεγάλη διάμετρο επιτρέπουν την εκχύλιση μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων σε αντίθεση με τις μικρότερης διαμέτρου ίνες. Επιπροσθέτως, οι μεγαλύτερης διαμέτρου ίνες είναι περισσότερο αποτελεσματικές για την περίπτωση

των πτητικών συστατικών επιτρέποντας καλύτερη μεταφορά στον χρωματογράφο με λιγότερες απώλειες. Από την άλλη, οι ίνες μικρότερης διαμέτρου προτείνονται για απομόνωση συστατικών με υψηλό σημείο ζέσεως γιατί μειώνουν αισθητά το χρόνο της εκχύλισης (*Wardencki, Mchulec&Curylo,2004*).

Τέλος, φαίνεται ότι η SPME αποτελεί μια τεχνική που «ταιριάζει» στην ανάλυση των γαλακτοκομικών προϊόντων. Είναι σε θέση να εξάγει έναν ευρύτερο αριθμό αρωματικών ενώσεων που θα ήταν αδύνατο να συμβεί με άλλες headspace τεχνικές. Είναι, για παράδειγμα σε θέση να ανιχνεύσει αρωματικές ενώσεις σε επίπεδο ppb, οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες ουσιών και με διαφορετικά χαρακτηριστικά, δηλαδή χαμηλομοριακές πτητικές ενώσεις, ενώσεις με υψηλά μοριακά βάρη, ακόμη ενώσεις με υψηλά σημεία βρασμού έως και λιπαρά οξέα μέχρι 14 άτομα C.

3.3 Χρωματογραφικές μέθοδοι

Αρχές χρωματογραφίας: Η χρωματογραφική ανάλυση περιλαμβάνει μια σειρά μεθόδων διαχωρισμού μιγμάτων, ανόργανων ή οργανικών ουσιών, στις επιμέρους ενώσεις του μίγματος. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με την κατανομή των συστατικών του μίγματος μεταξύ δύο φάσεων, μιας κινητής και μιας στατικής.

Το μίγμα εισάγεται με τη βοήθεια μιας ρευστής (κινητή) φάσης σε μια προσροφητική (στατική) φάση με μεγάλη ειδική επιφάνεια και τα συστατικά του διαπερνούν με διαφορετική ταχύτητα, λόγω της διαφορετικής τους κατανομής μεταξύ των δύο φάσεων. Το σήμα καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου από την έναρξη της ροής του δείγματος στη στήλη.

Οι διάφορες μέθοδοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη φύση της κινητής φάσης (υγρή ή αέρια) ή της στατικής (στερεό ή υγρό πάνω σε στερεό υπόστρωμα), ως προς το μηχανισμό διαχωρισμού (προσρόφηση, κατανομή, ιοντοανταλλαγή, μέγεθος μορίων) και ως προς το μέσο στο οποίο έχει τοποθετηθεί η στατική φάση.

Τα σήματα των συστατικών που ανιχνεύονται απεικονίζονται με τη μορφή κορυφών έκλυσης (peaks). Οι ζώνες των συστατικών που στην είσοδο της στήλης είναι οξείες, διευρύνονται καθώς διέρχονται μέσα από τη στήλη και κατά συνέπεια γειτονικές κορυφές δε διαχωρίζονται τέλεια λόγω αλληλοεπικάλυψης.

Αέριος χρωματογραφία: Η Αέρια Χρωματογραφία διακρίνεται σε Αέρια-Στερεή Χρωματογραφία (GasSolidChromatography,GSC) όταν η στατική φάση είναι στερεό και σε Αέρια-Υγρή Χρωματογραφία (GasLiquidChromatography,GLC) όταν η στατική φάση είναι υγρό σε στερεό φορέα.

Η Αέρια-Στερεή Χρωματογραφία (GSC) χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αερίων μικρού μοριακού βάρους και βρίσκει περιορισμένη εφαρμογή στην ανάλυση.

Η Αέρια-Υγρή Χρωματογραφία (GLC) ή Αέρια Χρωματογραφία (GC) αποτελεί ένα είδος χρωματογραφίας κατανομής στην οποία ο διαχωρισμός των συστατικών γίνεται πάνω σε μη πτητικό υγρό (στατική φάση) που είναι καθηλωμένο πάνω σε αδρανές

στερεό υλικό. Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα στη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις διαφορετικές τάσεις ατμών και τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση.

Τα πλεονεκτήματα της Αέριας Χρωματογραφίας είναι:

Η μεγάλη ευαισθησία

Η ταχύτητα

Η απλότητα

Η επίτευξη δύσκολων, επίπονων και πολλές φορές απραγματοποιήτων με τις συνήθεις μεθόδους διαχωρισμών

Σε πολλές περιπτώσεις τα συστατικά μπορούν να απομονωθούν ποσοτικά και να ληφθούν με τη μορφή που βρίσκονται στο αρχικό μίγμα

Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων η Αέρια Χρωματογραφία είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς, τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική ανάλυση. Χρησιμοποιείται για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό ενώσεων σε πολύπλοκα δείγματα. Απαραίτητη προϋπόθεση όμως αποτελεί οι εξεταζόμενες ουσίες να είναι πτητικές ή να μετατρέπονται σε πτητικά παράγωγα με κατάλληλα αντιδραστήρια.

Τα βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου είναι αναφορικά τα εξής:

Οβίδα ή φιάλη φέροντος αερίου (κινητής φάσης)

Ρυθμιστής πίεσης-ροόμετρο

Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Θερμοστατούμενος κλίβανος

Στήλη χρωματογραφίας

α) πληρωμένες στήλες (packed columns)

β) τριχοειδείς στήλες (capillary columns) ή πληρωμένες με επικάλυψη (coated)

Ανιχνευτής

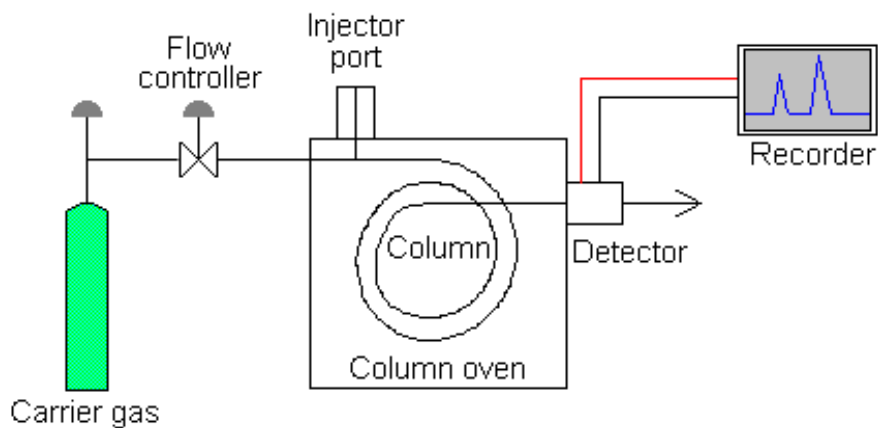
α) θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD)

β) ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID)

γ) συλλήψεως ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD)

Ενισχυτής

Καταγραφέας ή ηλεκτρονικός υπολογιστής



Σχήμα 12: Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου

Κατά την ανάλυση η θερμοκρασία της στήλης μπορεί να είναι σταθερή σε όλη τη διάρκεια της (ισόθερμη ανάλυση), ή να μεταβάλλεται με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα, συνήθως στην περιοχή 50-250 °C.

Ο ανιχνευτής πρέπει να είναι αρκετά θερμός ώστε τα συστατικά του δείγματος να μη συμπυκνώνονται μέσα σε αυτόν. Έτσι, η θερμοκρασία του ρυθμίζεται πιο πάνω από τη θερμοκρασία στήλης.

Στην ισόθερμη ανάλυση ενός μίγματος πολλών συστατικών με διαφορετικά σημεία ζέσεως επιλέγεται μια μέση θερμοκρασία. Έτσι, όμως τα πολύ πτητικά συστατικά δε διαχωρίζονται σωστά και τα λιγότερο πτητικά παρουσιάζουν κορυφές με μεγάλο πλάτος και είναι δυσδιάκριτες.

Στην ανάλυση με προγραμματισμένη θερμοκρασία η ανάλυση ξεκινά από χαμηλή θερμοκρασία και αυξάνεται με συγκεκριμένο ρυθμό. Έτσι, βελτιώνεται η διαχωριστική ικανότητα της στήλης. Ο καλύτερος διαχωρισμός των πολύ πτητικών συστατικών οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάλυση αρχίζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ τα λιγότερο πτητικά φτάνουν στην έξοδο της στήλης γρηγορότερα σε σχέση με την ισόθερμη ανάλυση και με μικρότερο πλάτος στην κάθε βάση κορυφής, κάτι που συνεπάγεται μεγαλύτερη ένταση (*Πολυσίου και Ταραντίλης, 2003*).

Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης: Στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης η στατική φάση είναι στερεό πορώδες υλικό ή υγρό καθηλωμένο σε στερεό υπόστρωμα, που βρίσκεται συσκευασμένο σε στήλη, ενώ η κινητή φάση είναι υγρό.

Διακρίνεται σε κλασική όταν η διαβίβαση της υγρής κινητής φάσης μέσα από τη στατική φάση επιτυγχάνεται λόγω βαρύτητας και η στατική φάση αποτελείται από σχετικά μεγάλης διαμέτρου σωματίδια και σε Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης όταν η διαβίβαση της υγρής κινητής φάσης γίνεται με τη χρησιμοποίηση αντλιών υψηλής πίεσης και η στατική φάση αποτελείται από πολύ μικρής διαμέτρου και επομένως μεγάλης αντιστάσεως σωματίδια υψηλής διαχωριστικής ικανότητας.

Υπερτερεί της GC γιατί:

Αναλύει απευθείας και μη πτητικές ουσίες

Παρέχει τη δυνατότητα συνδυασμού δύο φάσεων για καλύτερο διαχωρισμό

Λειτουργεί σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες, οπότε ελαχιστοποιείται η πιθανότητα απώλειας μέρους του δείγματος

Παρέχει δυνατότητα χρήσης ποικιλίας ανιχνευτών

Σημαντικό μειονέκτημα το υψηλό κόστος των συσκευών. Στην HPLC ανάλυση για την επίτευξη του επιθυμητού διαχωρισμού χρησιμοποιείται η τεχνική της βαθμιδωτής έκλουσης. Με αυτήν την τεχνική κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού και έπειτα από προγραμματισμό του οργάνου, μεταβάλλεται η πολικότητα του διαλύτη, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός του δείγματος (*Πολυσίου και Ταραντίλης, 2003*).

Φασματομετρία μαζών: Η φασματομετρία μάζας είναι μια μέθοδος με την οποία ηλεκτρόνια σχετικά υψηλής ηλεκτρονιακής στάθμης προσκρούουν σε μόρια μιας ένωσης που βρίσκονται σε αέρια φάση και παράγουν ιόντα με θετικό φορτίο. Τα παραχθέντα ιόντα διαχωρίζονται με το λόγο μάζας προς φορτίο. Χρησιμοποιείται κατά κόρον συνδυαστικά με την αέρια χρωματογραφία για την ταυτοποίηση, διαχωρισμό και ανάλυση των αρωματικών συστατικών των τυριών. Χαρακτηρίζεται από αυξημένη ευαισθησία, υψηλή δυνατότητα ταυτοποίησης ενώσεων. Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν το υψηλό κόστος των οργάνων της και συντήρησης αυτών.

Ένας φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα εξής όργανα:

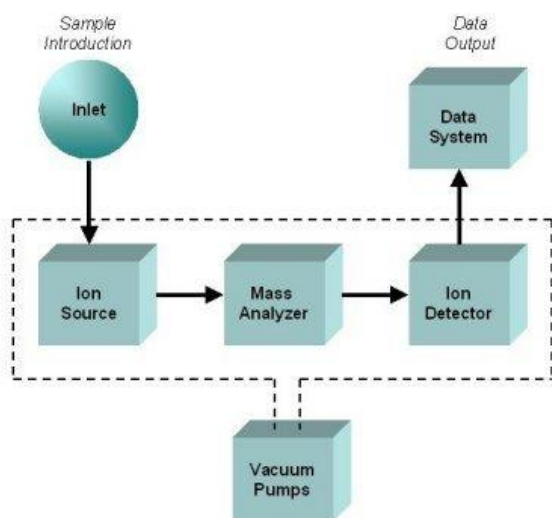
Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Πηγή ιόντων

Αναλυτής μαζών

Τα κατιοντικά θραύσματα, αφού διαχωριστούν καταγράφονται μετά από κατάλληλη μετατροπή σε ηλεκτρικά σήματα σε φωτογραφικό φιλμ και έτσι λαμβάνεται το φάσμα μαζών. Η χρησιμότητα των φασμάτων μαζών στη διευκρίνιση της σύνταξης των οργανικών ενώσεων είναι αναμφισβήτητη, αφού μας δίνουν απευθείας το μοριακό τους βάρος. Εξάλλου από τη μάζα των θραυσμάτων υπολογίζονται οι διάφορες ομάδες της ενώσεως, είτε άμεσα είτε έμμεσα (*Αλεξάνδρου & Βαρβόγλη, 1986*).

Mass Spectrometer



Σχήμα 13: Οργανολογία ενός φασματοφωτομέτρου μάζας (MS)

Αέρια χρωματογραφία-Φασματομετρία μάζας (GC-MS): Πρόκειται για μια συνδυασμένη τεχνική, που αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο και ένα φασματόμετρο μαζών, μέσω των οποίων είναι δυνατή η ακριβής ποσοτική και ποιοτική ανάλυση πτητικών αρωματικών ουσιών και γενικότερα πολικών ενώσεων ακόμη και ιδιαίτερα μικρομοριακών, από πολύπλοκα βιολογικά και οργανικά δείγματα. Για να είναι δυνατός ο προσδιορισμός μιας ένωσης πρέπει να χαρακτηρίζεται από θερμική σταθερότητα και πτητικότητα αλλιώς το σύστημα GC-MS δε θα καταφέρει να την αναλύσει- ταυτοποιήσει. Επιπλέον, οι ενώσεις πιθανώς να απαιτούν χημική τροποποίηση, πριν την ανάλυση, για την εξάλειψη ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων προσρόφησης.



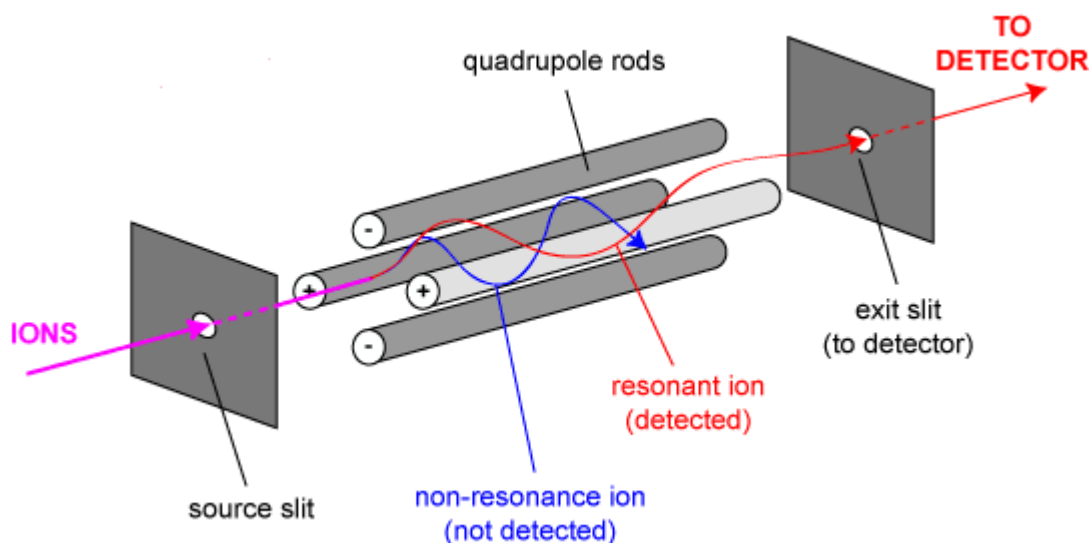
Εικόνα 1: GC/MS-QP5050 (Shimadzu)

Το δείγμα εισάγεται στο σύστημα εισαγωγής δείγματος του GC, όπου και ατμοποιείται και μεταφέρεται σε μια χρωματογραφική στήλη μέσω του αερίου μεταφορέα-φέροντος αερίου (συνήθως ήλιο). Η ροή των δειγμάτων μέσω της στήλης και των ενώσεων που αποτελούν το υπό ανάλυση μίγμα διαχωρίζονται δυνάμει της σχετικής αλληλεπίδρασης τους με τη στατική φάση και το φέρον αέριο (κινητή φάση). Το τελευταίο τμήμα της στήλης περνά μέσω μιας θερμασμένης γραμμής μεταφοράς και καταλήγει στην είσοδο της ιονικής πηγής, όπου οι ενώσεις που διαχωρίζονται από τη στήλη μετατρέπονται στα ιόντα. Υπάρχουν δύο τρόποι ιονισμού. Η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι ο ιονισμός με ηλεκτρόνια (EI) και η περιστασιακά χρησιμοποιούμενη εναλλακτική λύση είναι ο χημικός ιονισμός (CI). Σχετικά με την πρώτη μέθοδο, μια δέσμη ηλεκτρονίων ιονίζει τα μόρια των δειγμάτων με συνέπεια την απώλεια ενός ηλεκτρονίου. Το μόριο που χάνει το ηλεκτρόνιο καλείται μοριακό ιόν. Όταν η προκύπτουσα αιχμή από αυτό το ιόν φαίνεται σε ένα μαζικό φάσμα, τότε λαμβάνεται το μοριακό βάρος της ένωσης. Λόγω του μεγάλου ποσού ενέργειας που μεταδίδεται στο μοριακό ιόν, συνήθως προκαλείται θραύση του που οδηγεί στην παραγωγή περαιτέρω μικρότερων ιόντων με χαρακτηριστικές σχετικές αναλογίες μαζών που παρέχουν ένα «αποτύπωμα» για τη συγκεκριμένη χημική δομή. Αυτές οι πληροφορίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν έπειτα για να προσδιορισθούν οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν και μέσω αυτών διευκρινίζεται η δομή των άγνωστων συστατικών των μιγμάτων. Ο χημικός ιονισμός (CI) αρχίζει με τον ιονισμό ενός κατάλληλου αερίου δημιουργώντας ένα σύνολο από θραύσματα, που στη συνέχεια αν συναντήσουν πυρηνόφιλα αντιδραστήρια θα σχηματίσουν μοριακά ιόντα. Ο χημικός ιονισμός είναι λιγότερο ενεργητικός τρόπος «τεμαχισμού» ενός μορίου από τον ηλεκτρονιακό ιονισμό, ως εκ τούτου παρέχονται λιγότερες πληροφορίες για τη λεπτομερή δομή του μορίου, αλλά παράγει το μοριακό ιόν το οποίο δεν ανιχνεύεται με τη χρήση του ιονισμού με ηλεκτρόνια. Επομένως, η συνδυαστική χρήση τους αποτελεί τη λύση του προβλήματος.

Το επόμενο τμήμα του GC-MS είναι ένας αναλυτής μαζών, ο οποίος διαχωρίζει τα θετικά παραγόμενα ιόντα ανάλογα με τις μάζες τους και τον τύπο του οργάνου που χρησιμοποιείται. Υπάρχουν διάφοροι τύποι αναλυτών: τετραπολικών μαζών, ιονικές παγίδες, μαγνητικής απόκλισης απλής και διπλής εστίασεως. Οι συνηθέστεροι χρησιμοποιούμενοι τύποι αναλυτών είναι οι τετραπολικές μάζες και οι ιονικές παγίδες. Αφότου χωρίζονται τα ιόντα εισάγονται σε έναν ανιχνευτή στην έξοδο του οποίου το σήμα ενισχύεται. Ο ανιχνευτής στέλνει τις πληροφορίες σε έναν υπολογιστή που καταγράφει όλα τα παραγόμενα στοιχεία και μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα σε οπτικό και τα αντιγράφει σε χαρτί. Επιπρόσθετα, μέσω του υπολογιστή ελέγχεται η λειτουργία του φασματομέτρου μάζας.

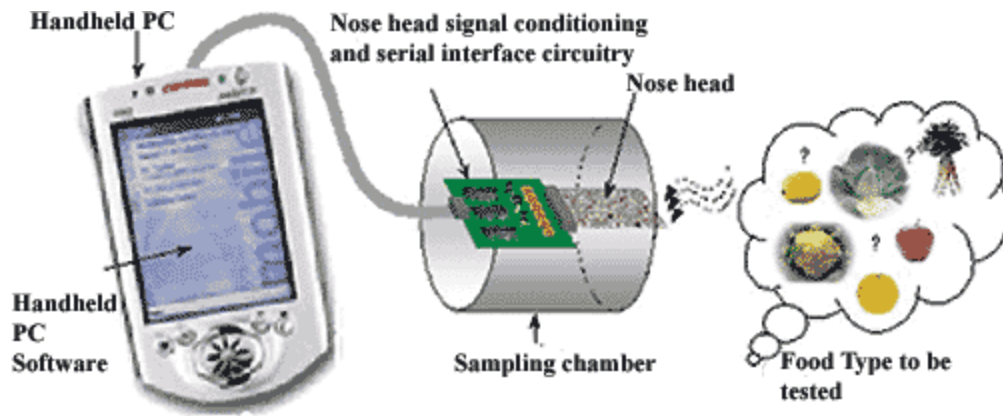
Τέλος, συνοπτικά θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των πτητικών ενώσεων

ενώ το φασματόμετρο μάζας αναλαμβάνει το ρόλο της ταυτοποίησης. Κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, αυτό το όργανο χρησιμοποιήσαμε για την εύρεση-ταυτοποίηση και διαχωρισμό των αρωματικών πτητικών συστατικών στο τυρί Φέτα.



Σχήμα 14: Σχηματική απεικόνιση τετραπολικού μαζικού αναλυτή

Μέθοδος GasChromatography-Olfactometry: το οσφρητήριο ανθρώπινο όργανο έχει ιδιαίτερα μεγάλη ικανότητα αντίληψης των διάφορων πτητικών ενώσεων (Marsili,1995). Καθώς μια πτητική ουσία φτάνει στους κάλυκες της μύτης δημιουργείται ηλεκτρικό σήμα που αποτελεί το σινιάλο με το οποίο ο εγκέφαλος την αντιλαμβάνεται και την κατηγοριοποιεί (Ragazzoetal.,2003). Αυτή τη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού επεξεργάστηκαν οι επιστήμονες με στόχο τη δημιουργία συσκευών ικανών να λειτουργούν και να ανιχνεύουν ουσίες όπως οι οσφρητικοί κάλυκες. Τα διάφορα λειτουργικά εργαλεία-συσκευές που κατασκευάστηκαν έχουν τη χαρακτηριστική ονομασία «ηλεκτρονικές μύτες». Τα κύρια μέρη ενός τέτοιου συστήματος είναι: το σύστημα εισαγωγής δείγματος, το σύστημα ανίχνευσης και το σύστημα ανάλυσης (ηλεκτρονικός υπολογιστής). Οι «ηλεκτρονικές μύτες» είναι εργαλεία χρήσιμα στην ταυτοποίηση χημικών ουσιών στον τομέα των τροφίμων και των καλλυντικών. Χαρακτηρίζονται από υψηλή τεχνολογία και ιδιαίτερη ευαισθησία αναγνώρισης ακόμη και σύνθετων οσμών. Επιπλέον πλεονεκτήματα αποτελούν ο εύκολος χειρισμός, η γρήγορη ανάλυση και η ευκολία προετοιμασίας του δείγματος σε συνδυασμό με την ακρίβεια των αποτελεσμάτων (O.R.F.,Ltd.,1996). Η μέθοδος συνδυάζεται με την αέρια χρωματογραφία (GC) και τη GC/MS. Η τεχνική φέρει την ονομασία GasChromatography-Olfactometry (GCO). Βάσει αυτής της τεχνικής, μόλις το δείγμα εκλουστεί από τη στήλη της αέριας χρωματογραφίας αναρροφάται από το σύστημα ανίχνευσης της ηλεκτρονικής μύτης. Με τον περαιτέρω συνδυασμό της MS επιτυγχάνεται ο καλύτερος χημικός προσδιορισμός των πτητικών συστατικών του δείγματος.



Σχήμα 15: Οργανολογία «ηλεκτρονικής μύτης»

Το πρώτο βήμα είναι η παραλαβή των πτητικών ενώσεων από το δείγμα, κάτι που επιτυγχάνεται συνήθως με κάποια μέθοδο εκχύλισης (όπως η SPME που θα χρησιμοποιήσουμε και για τη διεξαγωγή του πειράματος), ωστόσο πρόσφατα εισήχθη και η χρήση της ηλεκτρονικής μύτης.

Η ηλεκτρονική μύτη είναι μια συσκευή που προορίζεται για την ανίχνευση οσμών ή γεύσεων. Κατά την τελευταία δεκαετία, τα "ηλεκτρονικά αισθητήρια όργανα" και οι τεχνολογίες ανίχνευσης έχουν υποστεί σημαντικές εξελίξεις από τεχνική και εμπορική άποψη. Η έκφραση "ηλεκτρονικά αισθητήρια όργανα" αναφέρεται στην ικανότητα αναπαραγωγής ανθρώπινων αισθήσεων χρησιμοποιώντας συστοιχίες αισθητήρων και συστημάτων αναγνώρισης. Οι ηλεκτρονικές μύτες, μπορούν να ανιχνεύσουν και να αναγνωρίσουν τις οσμές και τις γεύσεις. Τα στάδια της διαδικασίας αναγνώρισης είναι παρόμοια με την ανθρώπινη όσφρηση και εκτελούνται για τον προσδιορισμό, τη σύγκριση, την ποσοτικοποίηση και άλλες εφαρμογές, όπως η αποθήκευση δεδομένων και η ανάκτηση. Σε όλες τις βιομηχανίες, η εκτίμηση οσμής συνήθως εκτελείται με αισθητηριακή ανάλυση με ανιχνευτές ή με αέρια χρωματογραφία. Η τελευταία τεχνική δίνει πληροφορίες για τις πτητικές οργανικές ενώσεις, αλλά ο συσχετισμός μεταξύ των αναλυτικών αποτελεσμάτων και της πραγματικής αντίληψης των οσμών δεν είναι άμεσος λόγω πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων δύσοσμων συστατικών. Η ηλεκτρονική μύτη αναπτύχθηκε με σκοπό να μιμηθεί την ανθρώπινη όσφρηση και περιλαμβάνει τρία βασικά μέρη: ένα σύστημα παροχής δείγματος, ένα σύστημα ανίχνευσης και ένα υπολογιστικό σύστημα.

Στις περισσότερες ηλεκτρονικές μύτες, κάθε αισθητήρας είναι ευαίσθητος σε όλα τα πτητικά μόρια, αλλά το καθένα με συγκεκριμένο τρόπο. Ωστόσο, σε βιοηλεκτρονικές μύτες, οι πρωτεΐνες υποδοχέα ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένα μόρια οσμής που χρησιμοποιούνται. Διάφορα υλικά χρησιμοποιούνται για τους αισθητήρες στις ηλεκτρονικές μύτες, όπως MOSFET συσκευές, αγωγίμα πολυμερή, σύνθετα πολυμερή, κρύσταλλοι χαλαζία, επιφανειακά ακουστικά κύματα, φασματομετρία μάζας ή υπερταχεία χρωματογραφία αερίου. Το υπολογιστικό σύστημα λειτουργεί για να συνδυάσει τις αποκρίσεις όλων των αισθητήρων, και αντιπροσωπεύει την είσοδο για την επεξεργασία των δεδομένων. Αυτό το μέρος του οργάνου εκτελεί σφαιρική ανάλυση των δακτυλικών αποτυπωμάτων των οσμών και παρέχει αποτελέσματα και αναπαραστάσεις που μπορούν να ερμηνευθούν εύκολα. Στη βιομηχανία τροφίμων οι

ηλεκτρονικές μύτες χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ποιότητας των προϊόντων (πρώτες ύλες, ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα), την ανίχνευση μόλυνσης, αλλοίωσης και νοθείας, την παρακολούθηση των συνθηκών αποθήκευσης και την ανίχνευση επικίνδυνων και επιβλαβών βακτηρίων.

4.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1. 1.Δειγματοληψία

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν 118 δείγματα φέτας που αγοράστηκαν από το λιανικό εμπόριο. Τα 38 δείγματα προήλθαν από φέτα που συσκευάστηκε σε δρύινο βαρέλι και τα 80 από φέτα που συσκευάστηκε σε δοχείο από λευκοσίδηρο. Ως προς την ηλικία τα τυριά ομαδοποιήθηκαν ανάλογα με το χρόνο παραγωγής τους, ο οποίος ήταν από 3 μέχρι 12 μήνες. Ως προς την περιοχή, ο αριθμός των δειγμάτων που λήφθηκαν από κάθε περιφέρεια φαίνεται στον χάρτη της εικόνας 4.1.1. Μελετήθηκαν οι διαφοροποιήσεις στο αρωματικό τους προφίλ ανάλογα με τα χαρακτηριστικά αυτά (συσκευασία, ηλικία, περιοχή).

Εικόνα 4.1.1: Χάρτης, στον οποίο παρουσιάζεται ο αριθμός δειγμάτων ανά περιοχή.



4. 1. 2. Χειρισμός δείγματος

Μετά την παραλαβή τα δείγματα διατηρούνται στο ψυγείο. Την ημέρα της ανάλυσης ανοίγεται η συσκευασία και χωρίζονται σε 2 κομμάτια. Ένα κομμάτι περίπου 500-800g χρησιμοποιείται για οργανοληπτικό έλεγχο, το άλλο κομμάτι περίπου 350g μετά από λειτρίβιση και ομογενοποίηση χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης και τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων.

4.2.1. Προσδιορισμός πτητικών ουσιών υπεύθυνων του αρώματος

Υλικά

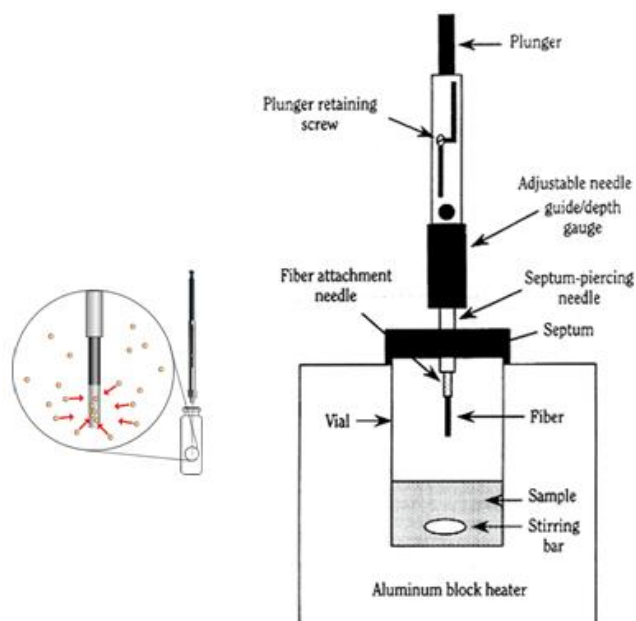
- Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας
- Σύριγγα με ίνα PDMS-DVB Coating 65μm
- Προσαρμογέας σύριγγας
- Συσκευή GCMS (QP5050 Shimadzu)
- Clear Vial Screw Top Hole Cap with PTFE /Silicone Septa
- Θερμόμετρο
- Μαγνητάκι
- Ποτήρια ζέσεως
- Κουτάλι
- Πιπέτες

Αντιδραστήρια

- Πρότυπο διάλυμα κυκλοεξανόνης 1000 ppm
- Na₂SO₄

Διαδικασία

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπεύθυνων για το άρωμα ενώσεων ήταν η SPME. 5g λειοτριβημένου δείγματος φέτας, 2g άλατος, 3g νερού και 150ml προτύπου διαλύματος κυκλοεξανόνης 1000ppm ομογενοποιήθηκαν και εν συνεχεία παρελήφθησαν 3 g από το πολτοποιημένο δείγμα εισήχθησαν στα ειδικά φιαλίδια όγκου 22 ml (Clear Vial Screw Top Hole Cap with PTFE /Silicone Septa), κατάλληλα για τη μέθοδο SPME, τα οποία είναι γυάλινα και κλείνουν ερμητικά με πλαστικό, βιδωτό καπάκι. Προσαρμόστηκε η ίνα στο καπάκι και το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 65 °C για χρονικό διάστημα 10 λεπτών για εξισορρόπηση. Το είδος της ίνας που χρησιμοποιήθηκε ήταν 50/30 PDMS-DVB Coating 65μm. Κατόπιν, η ίνα παρέμενε στο χώρο του headspace για 30 λεπτά προκειμένου να απορροφηθούν τα πτητικά συστατικά, που πρόκειται να αναλυθούν. Καθ' όλη τη διάρκεια της προαναφερθείσας διαδικασίας το δείγμα βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Μία σχηματική απεικόνιση της προαναφερθείσας διάταξης φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



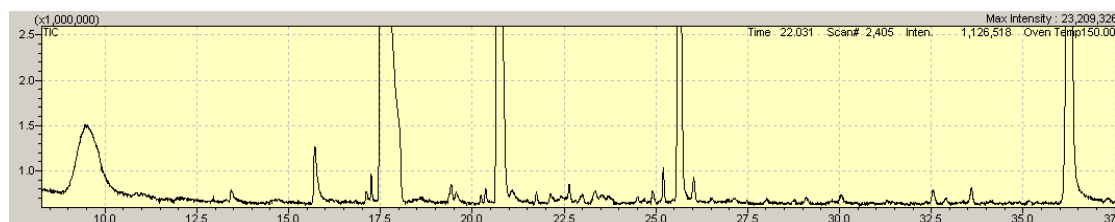
Σχήμα 4.2.1.1.: Η σύριγγα της μεθόδου (SPME) με την ίνα (fiber) στο χώρο του headspace

Στη συνέχεια η ίνα τοποθετήθηκε στον εισαγωγέα (injector) της συσκευής του GCMS (QP5050 Shimadzu) (εικόνα 4.2.2.2), όπου και πραγματοποιήθηκε η απελευθέρωση των πτητικών με την παραμονή της ίνας για 3 λεπτά και ακολούθησε η ανάλυση. Η στήλη της αέριας χρωματογραφίας συνδέθηκε άμεσα χωρίς διαχωρισμό με την ιονική πηγή του QP5050, του ανιχνευτή του φασματογράφου μάζας. Η αναλυτική διαδικασία είχε ως εξής: στα δείγματα διοχετεύτηκε αδρανές αέριο, υψηλής καθαρότητας, το ήλιο. Οι συνθήκες στις οποίες έγινε ο διαχωρισμός των πτητικών ενώσεων ήταν: θερμοκρασία έγχυσης 250 °C , με ταχύτητα μεταφοράς του φέροντος αερίου 0,6 ml/min. Το πρόγραμμα θερμοκρασιών που εφαρμόστηκε ήταν : αρχική θερμοκρασία φούρνου 45 °C, για 5 min, αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό ανύψωσης 7 °C/min μέχρι τους 100 °C και παραμονή για 5 min, έπειτα αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 2 °C/min μέχρι τους 180 °C και παραμονή για διάστημα 2 min και τέλος αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 8 °C/min έως τους 220 °C και παραμονή για διάστημα 5 min.

Εικόνα 4.2.1.2: Συσκευή GCMS



Εικόνα 4.2.1.3. Παράδειγμα χρωματογραφήματος



Η ταυτοποίηση των ουσιών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις βιβλιοθήκες χημικών ουσιών WILEY7, SZTERP, NIST11, NIST11s και PMW. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη χρήση εσωτερικού προτύπου κυκλοεξανόνης 1000 ppm.

4.2.2. Προσδιορισμός χημικής σύστασης

Υλικά

- Τρυβλία
- Σπάτουλα
- Συσκευή Foodscantης εταιρείας Foss

Διαδικασία

Η χημική σύσταση των τυριών (Υγρασία, λίπος, πρωτεΐνες, NaCl) προσδιορίστηκαν με τη συσκευή Foodscantης εταιρείας Foss. Ο προσδιορισμός με τη συσκευή στηρίζεται στην τεχνική FTIR. Για την μέτρηση της χημικής σύστασης τα δείγματα, μετά από ομογενοποίηση τοποθετούνταν επιμελώς σε τρυβλίο και έπειτα στη συσκευή, όπου γινόταν ο προσδιορισμός. Η συσκευή Foodscan φαίνεται στην εικόνα 4.3.1.1 που ακολουθεί.

Εικόνα 4.2.2.1: Το α) εξωτερικό και β) εσωτερικό της συσκευής FossFoodscan



4.2.3. Οργανοληπτικός έλεγχος

Δείγμα φέτας τοποθετούνταν σε δίσκους στην αίθουσα δοκιμασίας. Τα δείγματα, πριν από την εξέταση, αφήνονται να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Οι δοκιμαστές, μια ομάδα 15 ατόμων (προσωπικού του εργαστηρίου γαλακτοκομίας), εξοικειωμένων στον οργανοληπτικό έλεγχο τυριών, καλούνταν να τα κρίνουν και να τα βαθμολογήσουν ανάλογα με την υφή (σε κλίμακα από 0-40), τη γεύση (σε κλίμακα 0-50) και το χρώμα τους (σε κλίμακα 0-10). Η ομάδα, επίσης κλήθηκε να σχολιάσει τυχόν ελαττώματα εμφάνισης, όπως απόκλιση από το λευκό χρώμα, ελαττώματα υφής-δομής, όπως δομή ασβεστώδης, κοκκώδης κ.τ.λ., και ελαττώματα οσμής και γεύσης, όπως ξινή, υπόπικρη κ.τ.λ.. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως οι μέσοι όροι της βαθμολογίας των 15 εξεταστών. Στην εικόνα 2 ακολουθεί το έντυπο που παραδίδεται προς συμπλήρωση στους δοκιμαστές.

Εικόνα 4.2.3.1: Δελτίο οργανοληπτικής εξέτασης

ΔΕΛΤΙΟ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ						
Όνοματεπώνυμο δοκιμαστή:						
Ημερομηνία:						
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ						
ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ		ΔΕΙΓΜΑΤΑ				
ΚΩΔΙΚΟΙ		A	B	Γ	Δ	E
ΥΦΗ						
Εξαιρετική	33-40					
Πολύ καλή	25-32					
Καλή	17-24					
Μη	9-16					
ικανοποιητική	0-8					
Κακή						
ΓΕΥΣΗ						
Εξαιρετική	41-50					
Πολύ καλή	31-40					
Καλή	21-30					
Μη	11-20					
ικανοποιητική	0-10					
Κακή						
ΧΡΩΜΑ						
Εξαιρετικό	9-10					
Πολύ καλό	7-8					
Καλό	5-6					
Μη	3-4					
ικανοποιητικό	0-2					
Κακό						
ΣΥΝΟΛΟ						
ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ :						

4.3. Στατιστική επεξεργασία

Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πακέτο Statgraphics. Τα αποτελέσματα υποβλήθηκαν σε ανάλυση παραλλακτικότητας (analysis of variance) και συγκεκριμένα σε multifactoranova και onewayanova. Ακόμη, διεξήχθη από τις μεθόδους κατηγοριοποίησης (Classification methods) η διακριτική στατιστική ανάλυση (Discriminant analysis). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πτητικών ενώσεων, πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τόσο τη συνολική συγκέντρωση των ενώσεων ανά κατηγορία ένωσης, όσο και τη συγκέντρωση των ουσιών που ανιχνεύτηκαν σε περισσότερα από 30 δείγματα επί συνόλου 118 δειγμάτων.

5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1.Προσδιορισμός των ουσιών υπεύθυνων του αρώματος

Από την ανάλυση στο GC/MSγια τον προσδιορισμό των υπεύθυνων του αρώματος ουσιών, προσδιορίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν συνολικά 235 ουσίες,σε διάφορες συγκεντρώσεις, οι οποίες κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες: αλκοόλες (40), εστέρες (72), αλδεΐδες (18), κετόνες (38), οξέα (20), αλκάνια (25) , αλκένια (17) και αμίνες (4). Αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα. Οι ενώσεις που βρέθηκαν στη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι τα οξέα και ακολουθούν οι αλκοόλες, οι κετόνες, οι εστέρες, τα αλκάνια, οι αλδεΐδες και τα αλκένια. Οι κετόνες και οι αλδεΐδες, παρά το μικρό τους ποσοστό, παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματος των τυριών, μαζί με τους εστέρες, οι οποίοι προσδίδουν ένα πιο γλυκό και φρουτώδες άρωμα.

Πίνακας: Ονομαστικά οι ενώσεις που ανιχνεύτηκαν

Acids	2-Tridecanone	propyl-butyrate
9-Decenoic acid	Tr-Methyl-Hydroxy-octanoicacidlactone	Propyl-decanoate
2-Hydroxy-propanoic acid	Geranylacetone	Propyl-lactate
3-Methyl-Valeric acid	Dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone	Propyl octanoate
Benzoic acid	3-Octanone	Salicylic acid, hexylester
Butanoic acid	Beta-methyl-gamma-octalactone	Tetradecanoic acid, ethylester
Decanoic acid	2-Dodecanone	Tetrahydro-lavandulolacetate
Dodecanoic acid	Nerylacetone	Tetrahydro-linaloolacetate
Formic acid	Heptanone	Undecanoic acid, ethylester
Heptanoic acid	2-Hexanone	2-Butoxy-ethanol
Hexanoic acid	acetone	2-Ethenyloxy-ethanol
Hexadecanoic acid	gamma Nonalactone	Benzaldehyde-methyl-amine
Isovaleric acid	2-Butanone	Alkanes
Methyl butyric acid	2-Cyclohexen-1-one	Decane
Nonanoic acid	5-Methyl-2-Hexanone	Nonane
Octanoic acid	5-Methyl-3-Heptanone	Undecane
Pentanoic acid	Acetophenone	Dodecane
Propanoic acid	Pentadecane-2,4-dione	Tridecane
Tetradecanoic acid	N-Decanone	3-Methyl-hexane
Undecanoic acid	Esters	2,2-Dimethyl-butane
alcohols	Acetic acid, ethylester	Tetradecane.

Ethanol	Decanoic acid, ethylester	1,3-Dimethyl-cyclopentane
Benzeneethanol	Octanoic acid, ethylester	2-Methyl-butane
Dihydrocitronellol	Isopentyl-isovalerate	2-Methyl-hexane
1-Propanol	Hexanoic acid, ethylester	2-Methyl-pentane
Dodecanol	2-phenyl-ethylester	2-Methyl-propane
Phenol	1,2-Benzenedicarboxylic acid,dibutylester	3,7-Dimethyl-decane
Farnesol	2-Hydroxy-propanoic acid, ethylester	Butane
Tridecanol	4-methyl-hexanoic acid, methylester	Cyclooctacosane
Tetrahydro-lavandulol	Allylhexanoate	Docosane
Tetradecanol	Acetic acid, phenylester	Heneicosane
Decanol	Butanoic acid, ethylester	Heptane
Dehydro-apofarnesol	Butylacetate	Hexadecane,
Sesquilavandulol	Carbamic acid, ethylester	Hexane
Nonanol	Carbamic acid, phenylester	Octane
P-cresol	Citronellyl butyrate	Pentane
Hexadecanol	Citronellyl formate	Pentadecane
Pentadecanol	Citronellyl isobutyrate	Alkenes
Octadecanol	Decanoic acid, decylester	Styrene
3-Methyl-1-butanol	Decanoicacid, methylester	1,3,5,7-Cyclooctadecatraene
2-Butanol	Decanolacetate	Tetrahydro-citronellene
2-methyl-1-propanol	Dodecanoic Acid EthylEster	1-Decene
1-Butanol	Dotriacontane	2,6,10-Trimethyl-1,5,9-undecatriene
2,3-Butanediol	Dihydrocitronellolacetate	2-Methyl-1-pentene
Isopentylalcohol	Ethyl 9-decenoate	5-Methyl-1-hexene
3,7-Dimethyl-1-octanol	Ethyl-acetate, Ethyl-butyrate	Alpha-bergamontene
Polyethyleneglycol	Ethyl-heptanoate	Alpha-chamigrene
Undecanol	Ethyl-pentanoate	Alpha-terpinolene
Menthol	Ethyl-tridecanoate	Caryophyllene
Pentanol	Ethyl-acetate	Delta-elemene
Heptanol	Ethylene-brassylate	Eicosene
Octanol	Hexanedioicaciddimethylester	Octadecene
Pinocampheol	Hexadecanoicacidethylester	Octene
4-Morpholineethanol	Hexadecylacetate	Sesquithujene
2-Propen-1-ol	Hexylacetate	Toluene
2-Pentanol	Hexyl-butyrate	Aldehydes
3-Octanol	Hexyl-isobutyrate	Benzaldehyde

Cyclopentanol,	Isoamylsalicylate	Nonanal, Decanal
Isoamylalcohol	Isopentyl-2-methyl-butanoate	Heptanal
Octen-3-ol	Isopentyl-acetate	Tetrdecanal
Dimethyl-1-octanol	Isopentyl-formate	Dodecanal
Ketones	Isopentyl-n-butyrate	2,4-Dimethylpentanal
2H-Pyran-2-one,	Isopropyl-butyrate	3-Hydroxybutanal
tetrahydro-6-propyl,	Isopropyl-myristate	2-methylpentanal
Camphor, 2-Nonanone,	Methyl-butyl-acetate	Acetaldehyde
tetrahydro-6-pentyl-2H-Pyran-2-one	Methyl-decanoate	Dihydro-apofarnesal
2-Undecanone,	Methyl-Dodecanoate	Furfural
Delta-nonalactone,	Methyl-Tetradecanoate	Hexanal
2-Decanone,	Methyl-undecanoate	Methylpentaldehyde
3-Methyl-4-heptanone	Nonadecanoicacidethylester	Octadecanal,
Gamma-dodecalactone	Nonanoicacidethylester	Octanal,
5-Heptyldihydro-2(3H)-Furanone	Nonanolacetate	Pentanal
Delta-decalactone	Octadecanolacetate	Undecanal
Gamma-decalactone	Octanolacetate	Amines
6-ethyltetrahydro-6-propyl-2H-pyran-2-one	P-cresolacetate	6-Undecyl-amine
Cis-Methyl-hydroxyoctanoic acid Lact.	Pentadecanoic acid, ethylester	4-Morpholine-ethanamine
2-Piperidinone	Pentanedioic acid, dimethylester	Piperidini
2-Heptanone	Pentyl-acetate	Dimethyl-amine
2-Methyl-4-heptanone	Pentyl-isobutyrate	Amide
5-Hydroxy-dodecanoic acid lactone	Phytol-acetate	Dimethylformamide
2-Octanone		

Οξέα

Τα οξέα αποτελούν σημαντικά συστατικά του αρώματος σε πολλά είδη τυριών. Μπορεί να προέρχονται από λιπόλυση ενώ παράγονται και από κετόνες, εστέρες και αλδεϋδες μέσω οξείδωσης (Curioni&Bosset,2002).

Τα οξέα μακράς αλυσίδας (C>12 άτομα) παίζουν ελάχιστο ρόλο στο άρωμα των τυριών. Αντιθέτως, οξέα με άτομα C<12 διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο χαρακτηριστικό άρωμα των τυριών (Qian et al,2002). Κατά την ωρίμανση των τυριών τα οξέα προκύπτουν μέσω 3 κυρίως βιοχημικών οδών: λιπόλυσης, πρωτεόλυσης και μεταβολισμό της λακτόζης. Τα οξέα ευθείας αλυσίδας προέρχονται από τη λιπόλυση, η οποία σε ορισμένα τυριά οφείλεται στη δράση είτε της εστεράσης που βρίσκεται στην πυτιά είτε της λιποπρωτεϊνικής λιπάσης του νωπού γάλακτος (McSweeney & Sousa,2000). Τα διακλαδισμένα οξέα παράγονται μέσω της πρωτεόλυσης των αμινοξέων, κυρίως της λευκίνης και της βαλίνης (Berdague et al,1987) και τα μικρής αλυσίδας οργανικά οξέα μέσω του μεταβολισμού της λακτόζης και του γαλακτικού οξέος (Belitz & Grosch,1987e).

Τα οξέα εντοπίστηκαν στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.Ανιχνεύθηκαν συνολικά 19 οξέα (8,5% επί του συνολικού αριθμού των ενώσεων), από τα οποία στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρίσκονται τα Butanoic acid,το οποίο πιθανώς σχηματίζεται κατά την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων στο τυρί (McSweeney & Sousa, 2000),ενώ η ύπαρξη του σηματοδοτεί βουτυρική ζύμωση που είναι καθοριστική για το σχηματισμό του αρώματος (Scolarietal, 1985), Acetic acid και ακολουθούν τα Benzoic acid, Hexanoic acid,Octanoic acid, Heptanoic acid, Propanoic acid, το οποίο προέρχεται κυρίως από το μεταβολισμό της λακτόζης με τη δράση μικροοργανισμών όπως ο Propionibacteriumsp. (Steffenetal, 1987), Decanoic acid, Dodecanoic acid, Nonanoic acid, Pentanoic acid, Tetradecanoic acid, Undecanoic acid, 9-Decenoic acid, Isovaleric acid. Τα Formic acid, Hexadecanoic acid, 2-Hydroxy-propanoic acid, 3-Methyl-Valeric acid, Methyl butyric acid ανιχνεύτηκαν σε μικρότερες ποσότητες και σε μικρό ποσοστό των δειγμάτων.

Αλκοόλες

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες προκύπτουν από την αναγωγή των αλδεϋδών που σχηματίζονται κατά το μεταβολισμό των αμινοξέων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων (Barbierietal, 1992). Στο μεταβολικό αυτό δρόμο παραγωγής των αλκοολών συμμετέχουν ένζυμα όπως οι δεϋδρογενάσες (Molimard&Spinnler,1996). Οι 1^οταγείς αλκοόλες προσδίδουν φρουτώδη οσμή στο άρωμα των τυριών, ενώ σε μερικά τυριά υψηλά ποσά από αυτές είναι δυνατόν να προκαλέσουν προβλήματα αρώματος (Vitovaetal,2006). Οι δευτεροταγείς αλκοόλες παράγονται μέσω ενζυματικής αναγωγής από τις αντίστοιχες κετόνες. Οι 2^οταγείς αλκοόλες συνεισφέρουν στο άρωμα των τυριών εμμέσως λόγω της ικανότητάς τους να δημιουργούν εστέρες με τα λιπαρά οξέα (Sable&Cottenceau,1999). Οσον αφορά στις διακλαδισμένες αλκοόλες έχει αναφερθεί ότι κύριος δρόμος σχηματισμού τους είναι ο καταβολισμός των αμινοξέων (Christensenetal,1999).

Στα δείγματα τυριών φέτας που εξετάστηκαν, προσδιορίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν 40 αλκοόλες (17% επί των αριθμό των πτητικών αρωματικών ουσιών), με βασικότερες τις Ethanol, Benzeneethanol, Dihydrocitronellol, 1-Propanol, Dodecanol, Phenol, Farnesol οι οποίες βρίσκονται στα περισσότερα δείγματα, αλλά και στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Ακολουθούν οι Tridecanol, Tetrahydro-lavandulol,

Tetradecanol, Decanol, Dehydro-apofarnesol, Sesquilandulol, Nonanol, P-cresol, Hexadecanol, Pentadecanol, Octadecanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-Butanol, 2,3-Butanediol, Isopentylalcohol, 3,7-Dimethyl-1-octanol και Polyethyleneglycol. Τέλος, οι Undecanol, Menthol, Pentanol, Heptanol, Octanol, Pinocampheol, 4-Morpholineethanol, 2-Propen-1-ol, 2-Pentanol, 3-Octanol, Cyclopentanol, Isoamylalcohol, Octen-3-ol και Dimethyl-1-octanol εντοπίστηκαν σε μικρότερο του αριθμό δειγμάτων (12%).

Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες προκύπτουν κυρίως από τα αμινοξέα κατά την τρανσαμίνωση ή την αποκαρβοξυλίωση τους, μέσω ενζυμικής κατάλυσης (Keeney&Day,1975). Οι γραμμικές αλδεΐδες προκύπτουν από τη β-οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων ή από τα αμινοξέα μέσω της αποικοδόμησης Strecker. Οι διακλαδισμένες αλδεΐδες πιθανώς παράγονται από την αποικοδόμηση των αμινοξέων μέσω ενζυματικών ή μη διαδικασιών (Curioni&Bosset,2002). Αν και η οξειδωση του λίπους στα τυριά είναι περιορισμένη λόγω του χαμηλού επιπέδου ακόρεστων λιπαρών οξέων, αναλύοντας διάφορα είδη τυριών που ωριμάζουν, βρέθηκε ότι τυριά με υψηλή λιπόλυση περιέχουν ιδιαίτερος υψηλά ποσά γραμμικών αλδεΐδων (Engelsetal,1997).

Οι αλδεΐδες είναι συστατικά που εμφανίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς διατηρούνται ελάχιστα στα τυριά. Ανάγονται ταχύτατα σε 1^οταγείς αλκοόλες ή οξειδώνονται στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα (Carbonelletal,2002). Όταν η συγκέντρωση τους φτάσει σε υψηλά επίπεδα, το άρωμα-γεύση τους μπορεί να γίνει ιδιαίτερος δυσάρεστο (Qianetal, 2002).

Στα δείγματα φέτας που αναλύθηκαν ανιχνεύθηκαν 18 αλδεΐδες(7,6%) με κύριες τις Benzaldehyde, Nonanal, Decanal, αλλά και Heptanal, Tetrdecanal, Dodecanal. Οι 2,4-Dimethylpentanal, 3-Hydroxybutanal, 2-methylpentanal, Acetaldehyde, Dihydro-apofarnesal, Furfural, Hexanal, η οποία συναντάται στα πρωτεϊνικά συμπυκνώματα τυρογάλακτος (Lee et al,1995) και δίνει "πράσινη", χορτώδη οσμή (Singh et al,2003), Methylpentaldehyde, Octadecanal, Octanal, Pentanal και Undecanal βρέθηκαν σε πολύ μικρότερο αριθμό δειγμάτων.

Οι 4 αμίνες που ανιχνεύθηκαν είναι οι 6-Undecyl-amine, 4-Morpholine-ethanamine, Piperidini και Dimethyl-amine, η οποία απαντάται ευρέως σε ζώα και φυτά, και ως εκ τούτου υπάρχει και σε αρκετά τρόφιμα. Από αμίδια προσδιορίστηκε μόνο το Dimethylformamide. Αμίνες και αμίδια ανιχνεύθηκαν σε μικρό αριθμό δειγμάτων.

Κετόνες

Οι κετόνες αποτελούν κοινά πτητικά συστατικά των γαλακτοκομικών προϊόντων. Οι κετόνες με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα ευθύνονται για την οσμή καμένου στο γάλα που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία (Contavini et al,1997), ενώ μπορούν να αναχθούν σε 2^οταγείς αλκοόλες (Carbonell et al, 2002). Μια κατηγορία κετονών που συναντώνται στα τυριά είναι οι μεθυλοκετόνες. Προκύπτουν από τα λιπαρά οξέα μέσω της β-οξειδωσης τους ή παράγονται από τη λιπολυτική δράση μυκήτων, μέσω της οποίας δημιουργούνται β-κετοοξέα, τα οποία εν συνεχεία με την απώλεια ενός ατόμου άνθρακα αποκαρβοξυλιώνονται σε 2-αλκανόνες (McSweeney & Sousa,2000). Υπάρχει περίπτωση μερικές από τις προκύπτουσες αλκανόνες με τη δράση του

ενζύμου οξειδοοξειδοκτάση, να αναχθούν σε 2-αλκανόλες (Belitz & Grosch,1987c). Λόγω των ιδιοτήτων τους οι μεθυλοκετόνες δρουν ως σημαντικά αρωματικά συστατικά ειδικά σε ημίσκληρα και μαλακά τυριά (Carbonell et al,2002).

Οι κετόνες που προσδιορίστηκαν και ταυτοποιήθηκαν στη φέτα ήταν συνολικά 38τοναριθμό (16,5 %), σημαντικότερες εκ των οποίων είναι οι 2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl, Camphor, 2-Nonanone, tetrahydro-6-pentyl-2H-Pyran-2-one, 2-Undecanone, Delta-nonalactone,2-Decanone, 3-Methyl-4-heptanone και Gamma-dodecalactone. Σε μικρότερο αριθμό δειγμάτων εντοπίζονται οι 5-Heptyldihydro-2(3H)-Furanone, Delta-decalactone, Gamma-decalactone,η οποία προσδίδει άρωμα καρύδας (Carpino, 2004), 6-ethyltetrahydro-6-propyl-2H-pyran-2-one, Cis-Methyl-hydroxyoctanoicacidLact., 2-Piperidinone, 2-Heptanone, 2-Methyl-4-heptanone, 5-Hydroxy-dodecanoicacidlactone, 2-Octanone, 2-Tridecanone, Tr-Methyl-Hydroxy-octanoicacidlactone, Geranylacetone, Dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone, 3-Octanone, Beta-methyl-gamma-octalactone, 2-Dodecanone, Nerylacetone, Heptanone, 2-Hexanone, acetone, gammaNonalactone και 2-Butanone, η οποία προκύπτει είτε από το διακετύλιο που παράγεται κατά τη ζύμωση της λακτόζης και το μεταβολισμό του κιτρικού οξέος (Adda,1986, Urbach,1993), είτε από τη 2,3-βουτανεδιόλη (Keen et al,1974) και έχει πρόσφατα αναφερθεί ως βασικό αρωματικό συστατικό σε διάφορα είδη τυριών, όπως στο Cheddar (Dimos et al,1996) και στα blue cheeses (Gallois & Langlois,1990), αν και γενικά έχει βρεθεί ότι στα αρχικά στάδια της ωρίμανσης η 2-βουτανόνη δεν ανιχνεύεται ούτε σε ίχνη, καθώς όμως προχωρά η διαδικασία της ωρίμανσης ανευρίσκεται σε υψηλά ποσά (Masouras et al,2004). Ακόμαεντοπίστηκανκαιοι 2-Cyclohexen-1-one, 5-Methyl-2-Hexanone, 5-Methyl-3-Heptanone, Acetophenone, Pentadecane-2,4-dioneκαιN-Decanone.

Εστέρες

Οι εστέρες είναι κοινά πτητικά συστατικά των τυριών (Ur-Rehmanetal,2000). Οι περισσότεροι εστέρες έχουν φρουτώδες άρωμα και σε μικρές συγκεντρώσεις συνεισφέρουν στη γευστική ισορροπία του τυριού ελαχιστοποιώντας την τραχύτητα των λιπαρών οξέων και των αμινών (Pinho,Peres&Ferreira,2003). Κυρίαρχο ρόλο στην πιο πάνω διαδικασία διαδραματίζουν οι αιθυλεστέρες (Anderson&Day,1966), για τον σχηματισμό των οποίων κύρια υπεύθυνη είναι η αιθανόλη. Γενικώς, θεωρείται ότι η συγκέντρωση των αλκοολών αποτελεί οριακό παράγοντα για τον σχηματισμό των εστέρων (Holland,2004).

Οι εστέρες παράγονται κυρίως μέσω ενζυμικής ή χημικής αντίδρασης των λιπαρών οξέων με πρωτοταγείς αλκοόλες (Engelsetal,1997). Η εστεροποίηση αυτή λαμβάνει χώρα στο μαστό των γαλακτοπαραγωγών ζώων (Tosoetal,2002). Επίσης, εστέρες μπορούν να παραχθούν με τη βιοσύνθεση του είτε από λιπάσες είτε από μικροοργανισμούς του γάλακτος (Liuetal,2004).

Στα δείγματα φέτας προσδιορίστηκε και ταυτοποιήθηκε σημαντικός αριθμός εστέρων. Επικρατέστεροι ήταν οι μεθυλεστέρες και οι αιθυλεστέρες, αλλά βρέθηκαν και αρκετοί φαιθυλεστέρες. Οι εστέρες ήταν οι ενώσεις στη μεγαλύτερη ποικιλία (72 τον αριθμό, δηλαδή 30,5%),με σημαντικότερους τους Aceticacid, ethylester, Decanoicacid, ethylester, Octanoicacid, ethylester, Isopentyl-isovalerate και Hexanoicacid, ethylestero οποίος δίνει φρουτώδη οσμή (Carpino,2004) και ο πιθανός

δρόμος σχηματισμού του είναι μέσω της αντίδρασης του ελεύθερου βουτυρικού οξέος με την αντίστοιχη αλκοόλη (McSweeney & Sousa,2000). Ουπόλοιποι, 2-phenyl-ethylester, 1,2-Benzenedicarboxylicacid, dibutylester, 2-Hydroxy-propanoicacid, ethylester, 4-methyl-hexanoicacid, methylester, Allylhexanoate, Aceticacidphenylester, Butanoicacidethylester, Butylacetate, Carbamicacid, ethylester, Carbamicacid, phenylester, Citronellylbutyrate, Citronellylformate, Citronellylisobutyrate, Decanoicacid, decylester, Decanoicacid, methylester, Decanolacetate, DodecanoicAcidEthylEster, Dotriacontane, Dihydrocitronellolacetate, Ethyl 9-decenoate, Ethyl-acetate, Ethyl-butyrate, Ethyl-heptanoate, Ethyl-pentanoate, Ethyl-tridecanoate, Ethyl-acetate, Ethylene-brassylate, Hexanedioicaciddimethylester, Hexadecanoicacidethylester, Hexadecylacetate, Hexylacetate ,Hexyl-butyrate, Hexyl-isobutyrate, Isoamylsalicylate, Isopentyl-2-methyl-butanoate, Isopentyl-acetate, Isopentyl-formate, Isopentyl-n-butyrate, Isopropyl-butyrate, Isopropyl-myristate, Methyl-butyl-acetate, Methyl-decanoate, Methyl-Dodecanoate, Methyl-Tetradecanoate, Methyl-undecanoate, Nonadecanoicacidethylester, Nonanoicacidψethylester, Nonanolacetate, Octadecanolacetate, Octanolacetate, P-cresolacetate, Pentadecanoicacidethylester, Pentanedioicacidimethylester, Pentyl-acetate, Pentyl-isobutyrate, Phytol-acetate, propyl-butyrate, Propyl-decanoate, Propyl-lactate, Propyloctanoate, Salicylicacid, hexylester, Tetradecanoicacidethylester, Tetrahydro-lavandulolacetate, Tetrahydro-linaloolacetate, UndecanoicAcidEthyl-Ester, 2-Butoxy-ethanol, 2-Ethenyloxy-ethanolκαιBenzaldehyde-methyl-amine.

Αλκάνια

Τα αλκάνια μπορεί να προκύψουν κατά την ωρίμανση των τυριών, ως δευτερογενή προϊόντα κατά την αυτοοξειδωση των λιπιδίων (Barbieri et al,1994). Εμφανίζονται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα τυριά, (Arora et al,1995).Προσδιορίστηκαν 25 αλκάνια (10,6%), με επικρατέστερα τα Decane, Nonane, Undecane, Dodecane αλλά και τα Tridecane, 3-Methyl-hexane, 2,2-Dimethyl-butane και Tetradecane. Σε μικρότερη συχνότητα είναι τα 1,3-Dimethyl-cyclopentane, 2-Methyl-butane, 2-Methyl-hexane, 2-Methyl-pentane, 2-Methyl-propane, 3,7-Dimethyl-decane, Butane, Cyclooctacosane, Docosane, Heneicosane, Heptane, Hexadecane, Hexane, Octane, PentaneκαιPentadecane.

Αλκένια

Τα αλκένια προκύπτουν επίσης κατά την ωρίμανση των τυριών, ως δευτερογενή προϊόντα κατά την αυτοοξειδωση των λιπιδίων και βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες. 17 στο σύνολο (7,2%), με μεγάλες διαφοροποιήσεις από δείγμα σε δείγμα και σε αρκετές περιπτώσεις προσδίδουν μια ιδιαιτερότητα στο τυρί. Τα ανιχνευθέντα αλκένια ήταν τα Styrene (προφανώς από τη συσκευασία του τυριού), 1,3,5,7-Cyclooctadecatraene, Tetrahydro-citronellene, αλλά και 1-Decene, 2,6,10-Trimethyl-1,5,9-undecatriene, 2-Methyl-1-pentene, 5-Methyl-1-hexene, Alpha-bergamontene, Alpha-chamigrene, Alpha-terpinolene, Caryophyllene, Delta-elemene, Eicosene, Octadecene, Octene, Sesquithujene και Toluene.

5.2. Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφεται ο μέσος όρος και η μέγιστη και ελάχιστη τιμή της βαθμολογίας για την υφή, τη γεύση, το χρώμα και το άθροισμά τους, όπως αυτές προσδόθηκαν από την ομάδα των δοκιμαστών (κατά Μ.Ο.)

Πίνακας 5.2.2. Μ.Ο., max και min των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

	Υφή	Γεύση	Χρώμα	Σύνολο
Μ.Ο.	28,66	32,20	8,29	68,95
max	34,56	42,3	9,38	85,4
min	19,36	18,89	5,6	32,4

Παρατηρούμε ότι το χαμηλότερο σύνολο ανήκει στην κατηγορία 22-41 και κατατάσσεται ως «μη ικανοποιητικό», όπως και η ελάχιστη βαθμολογία για τη γεύση, που είναι 18,89 και ανήκει στη βαθμίδα 11-20. Το ελάχιστο για το χρώμα (5,6) και για την υφή (19,36) εμπίπτουν στην κατηγορία «καλό» (με εύρος 17-24 και 5-6, αντίστοιχα). Όλες οι μέγιστες τιμές κατατάσσονται ως «εξαιρετικό».

Με βάση το μέσο όρο της συνολικής βαθμολογίας που συγκέντρωσαν από τους δοκιμαστές το 78,81% των δειγμάτων προσδιορίζονται ως «πολύ καλό» (62-81), το 16,95% ως «καλό» (42-61), το 0,03% ως «εξαιρετικό» (82-100) και μόλις το 0,008 εξ αυτών ως «μη ικανοποιητικό» (22-41). Κανένα από τα δείγματα δεν χαρακτηρίστηκε ως κακό (0-21)

5.3. Προσδιορισμός Φυσικοχημικών χαρακτηριστικών

Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφεται ο μέσος όρος και η μέγιστη και ελάχιστη τιμή του λίπους, της υγρασίας της πρωτεΐνης και του αλατιού, όπως αυτά προσδιορίστηκαν από την ανάλυση με τη συσκευή Foodscan.

Πίνακας 5.2.1. Μ.Ο., max και min των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

	Λίπος	Λίπος επι ξηρού	Πρωτεΐνη	Υγρασία	Αλάτι
Μέσος όρος	24,65	51,88	20,43	52,59	1,789
Max	30,92	57,42	27,14	62,59	2,74
Min	15,31	46,33	15,07	42,12	0,86

Παρατηρούμε ότι το λίπος επί ξηρού είναι πάνω από 43% σε όλα τα δείγματα, που είναι το ελάχιστο επιτρεπτό όριο για το τυρί φέτα. Όσο αφορά την υγρασία, ενώ η πλειονότητα των δειγμάτων (95,76%) είναι εντός των προδιαγραφών (δηλαδή $\leq 56\%$), εντοπίστηκαν δύο δείγματα με ποσοστό άνω του 60% (62,59 και 60,54) και τρία δείγματα με περίπου 57% (57,21, 57,25 και 57,37).

6.ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ (ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ, ΗΛΙΚΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΗ) ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΦΕΤΑΣ

Σκοπός της μελέτης ήταν να διαπιστωθεί κατά πόσο υπάρχουν διαφορές μεταξύ των τυριών φέτα που συσκευάζονται και ωριμάζουν σε διαφορετικές συσκευασίες, των τυριών φέτα διαφορετικών ηλικιών και των τυριών φέτα διαφορετικών περιοχών χρησιμοποιώντας σαν κριτήριο διάκρισης:

- 1) τις συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων υπεύθυνων του αρώματος
- 2) τις παραμέτρους που καθορίζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τυριών και
- 3) τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τυριών

6.1. Επίδραση της συσκευασίας της συσκευασίας στα χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

6.1.1. Επίδραση της συσκευασίας στις πτητικές ουσίες υπεύθυνες του αρώματος του τυριού φέτα

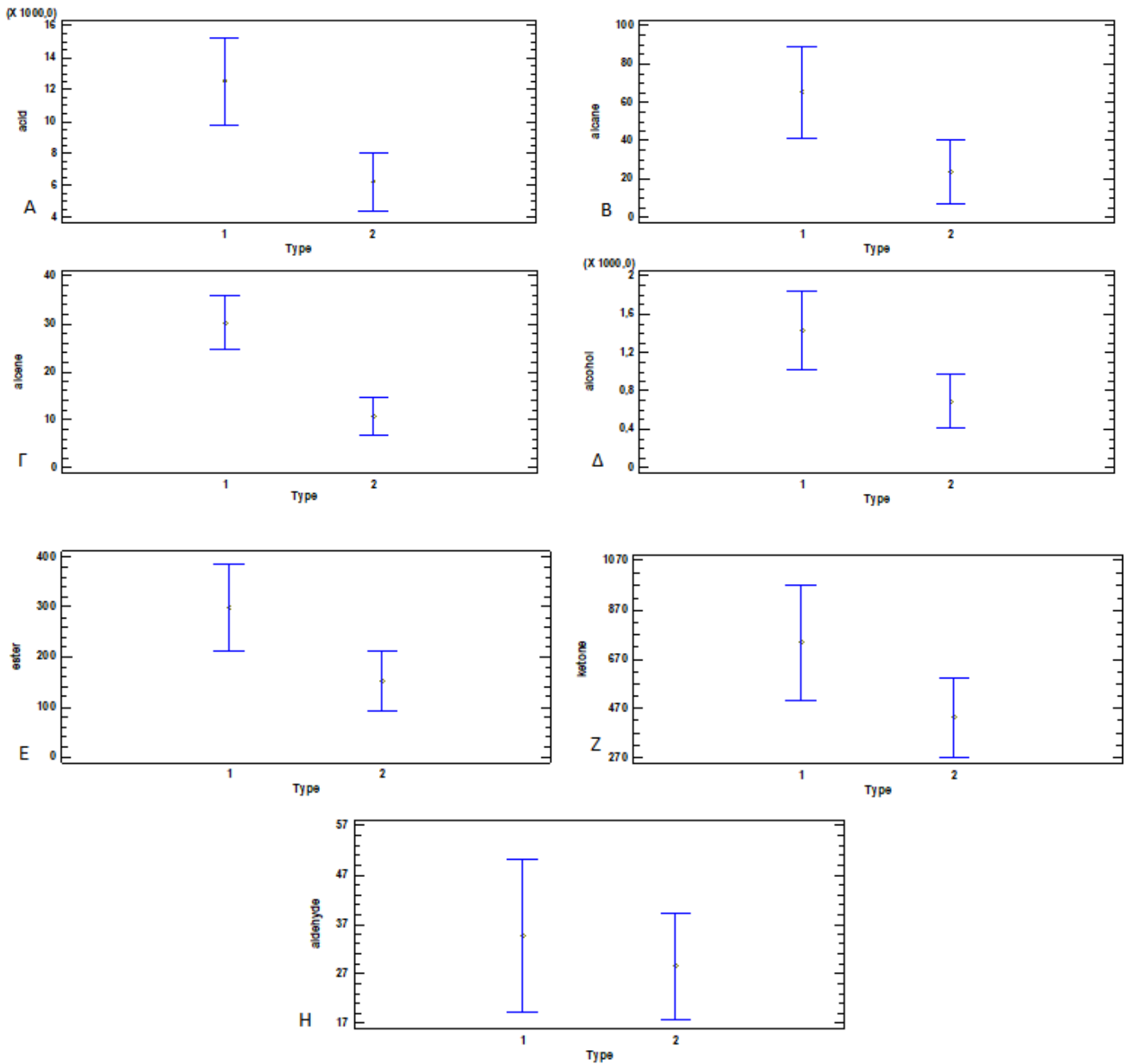
Στον παρακάτω πίνακα ακολουθεί μια σύγκριση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων ανά κατηγορία ενώσεων, μεταξύ των δειγμάτων φέτας δοχείου και φέτας βαρελιού.

Πίνακας 6.1.1.1: Σύγκριση των συγκεντρώσεων (μέσοι όροι) πτητικών ενώσεων ανά κατηγορία, των δειγμάτων διαφορετικής συσκευασίας

Κατηγορίες ενώσεων	Βαρέλι(C)	Δοχείο(C)	P
οξέα	11134,00	6675,65	0,0002 *
αλκάνια	49,72	24,68	0,022 *
αλκένια	25,23	11,39	0,0001 *
αλκοόλες	1367,1	784,04	0,0038 *
αλδεΐδες	31,73	29,78	0,6427
αμίδιο	1,00	0,76	0,7065
αμίνες	12,69	5,20	0,0988
εστέρας	297,32	170,71	0,0019*
κετόνες	405,22	210,66	0,1109

Από την επεξεργασία με multifactor anova διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($P < 0,05$), μεταξύ των τυριών που συσκευάστηκαν σε δοχείο και αυτών που συσκευάστηκαν σε βαρέλι στη συνολική συγκέντρωση (ppm) των οξέων

(p value=0.0002), των αλκανίων (p value=0.0220), των αλκενίων (p value=0.0001), των αλκοολών (p value=0.0038) και των εστέρων (p value=0.0019), των δειγμάτων, αλλά όχι και των αλδεϋδών (p value=0.6427) και των κετονών (p value=0.1109), όπως άλλωστε φαίνεται και στον πίνακα 6.1.1.1 αλλά και στο διάγραμμα 6.1.1.2.



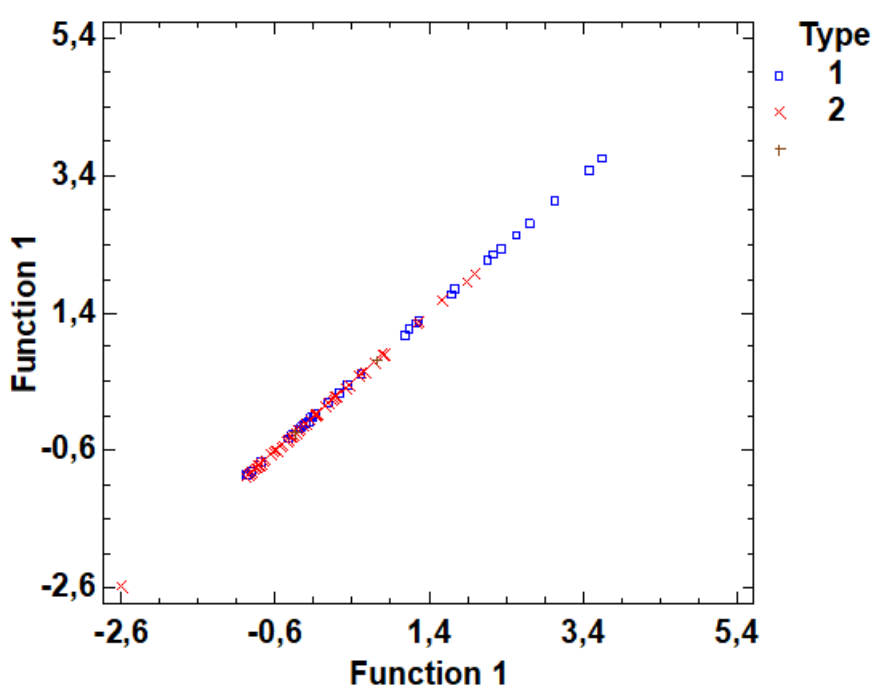
Διάγραμμα 6.1.1.2: Διάκριση των τυριών ως προς τη συσκευασία (δοχείο ή βαρέλι), χρησιμοποιώντας ως κριτήριο διάκρισης τη συνολική συγκέντρωση των δειγμάτων σε (A) οξέα (B) αλκάνια (Γ) αλκένια, (Δ) αλκοόλες, (E) εστέρες, (Z) κετόνες, (H) αλδεϋδες

Από την επεξεργασία με διακριτική στατιστική ανάλυση (discriminant analysis) των συγκεντρώσεων (ppm), όλων κατηγοριών πτητικών ενώσεων, ότι διαχωρισμός με βάση τη συσκευασία είναι εφικτός σε ποσοστό 71,19%.

Πίνακας 6.1.1.3: Διάκριση των δειγμάτων με βάση τη συσκευασία με τη χρήση της συνολικής συγκέντρωσης του καθενός σε κάθε κατηγορία ενώσεων

Συσκευασία	Συσκευασία	
	<i>Βαρέλι</i>	<i>Δοχείο</i>
<i>Βαρέλι (37)</i>	47,37%	52,63%
<i>Δοχείο (79)</i>	17,50%	82,50%

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.1.1.3 δεν κατέστη εφικτή η διαφοροποίηση μεταξύ των συσκευασιών με κριτήριο τις συγκεντρώσεις των ενώσεων ανά κατηγορία. Η εν λόγω αδυναμία διάκρισης των συσκευασιών (κυρίως του βαρελιού) γίνεται αντιληπτή και παρατηρώντας το διάγραμμα (6.1.1.4) που ακολουθεί.



Διάγραμμα 6.1.1.4: Διάκριση των τυριών φέτας ως προς τη συσκευασία (1:βαρέλι, 2:δοχείο) με βάση τη συγκέντρωση των πτητικών ενώσεων ανά κατηγορία

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων των τυριών φέτας που συσκευάστηκε σε δοχείο και βαρέλι. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων επιλέχθηκαν οι ουσίες που προσδιορίστηκαν στα περισσότερα δείγματα (σε 30 τουλάχιστον δείγματα)

Πίνακας 6.1.1.5: Συγκέντρωση ($M.O \pm SD$) των πτητικών ενώσεων των τυριών φέτας, ανά συσκευασία

	Συσκευασία				P1<0.005
	Βαρέλι (37)		Δοχείο (79)		
Ένωση	Μέσος όρος (ppm)	Τυπική Απόκλιση	Μέσος όρος (ppm)	Τυπική Απόκλιση	

Οργανικά οξέα					
9-Decenoic acid	59,77	77,70	30,89	52,99	0,0072 *
Aceticacid	1549,36	1542,22	970,98	1498,39	0,0112 *
Benzoicacid	120,52	106,42	69,87	85,69	0,0046 *
Butanoicacid	1917,56	1695,11	946,79	1265,92	0,0138 *
Decanoicacid	3156,79	3045,50	1567,71	1894,56	0,0011 *
Dodecanoicacid	302,96	326,34	154,05	210,99	0,0033 *
Heptanoicacid	29,18	21,42	22,99	59,72	0,8564
Hexanoicacid	2803,38	2351,61	1314,98	1498,60	0,0003 *
Isovalericacid	236,98	1354,31	2,41	6,04	0,0367 *
Nonanoicacid	41,87	37,12	22,48	25,52	0,0019 *
Octanoicacid	2281,38	1794,23	1289,52	1423,89	0,0016 *
Pentanoicacid	18,93	18,40	8,40	10,71	0,0007 *
Propanoicacid	60,99	111,65	17,15	54,26	0,0004 *
Tetradecanoicacid	65,73	76,22	43,45	76,88	0,0590
Undecanoicacid	10,74	13,30	13,84	48,86	0,7440
Αλκάνια					
2,2-Dimethylbutane	1,91	3,31	0,88	1,66	0,0176 *
3-Methyl-hexane	8,44	36,93	2,15	9,20	0,0968
Decane	4,74	3,99	3,37	4,86	0,0778
Dodecane	4,40	5,29	2,85	5,82	0,1742
Nonane	5,09	4,18	2,70	2,66	0,0003 *
Tetradecane	3,15	6,57	1,33	2,66	0,0242 *
Tridecane	3,28	4,92	2,28	3,64	0,2142
Undecane	5,86	5,34	2,52	3,68	0,0005 *
Αλκένια					
Styrene	4,28	8,23	2,52	7,28	0,0941
Tetrahydro-citronellene	2,47	3,67	1,50	4,89	0,1088
Αλκοόλες					
1-Propanol	106,50	283,83	55,03	207,75	0,0625
Benzeneethanol	74,89	185,52	28,85	71,50	0,0817
Decanol	2,22	5,00	0,92	1,84	0,0304 *

Dehydro-apofarnesol	1,33	3,00	2,14	4,60	0,3440
Dihydrocitronellol	9,15	7,14	4,42	4,94	0,0001 *
Dodecanol	10,64	23,90	3,37	7,47	0,0101 *
Ethanol	1170,11	1117,13	640,96	1066,13	0,0083 *
Farnesol	4,99	11,24	2,95	4,93	0,0858
Hexadecanol	2,26	4,61	1,01	2,93	0,0378 *
Phenol	1,92	2,84	1,40	2,33	0,1942
Sesquilandulol	1,01	3,21	2,12	4,54	0,3739
Tetradecanol	4,06	8,86	1,76	4,06	0,0273 *
Tetrahydro-lavandulol	2,94	7,10	2,18	4,41	0,6503
Tridecanol	6,14	10,43	2,51	4,21	0,0008 *
Αλδεΐδες					
Benzaldehyde	6,81	8,23	3,87	6,90	0,0199 *
Decanal	4,88	8,40	2,44	4,13	0,0275 *
Dihydro-apofarnesal	2,08	3,74	1,78	4,08	0,8242
Heptanal	2,71	11,61	0,92	1,89	0,1383
Nonanal	6,15	9,47	3,91	8,04	0,1116
Εστέρες					
2-Hydroxy-propanoic acid, ethyl ester	6,13	12,61	2,43	7,69	0,0060 *
Aceticacid, 2-phenylethyl ester	54,48	140,48	40,92	118,91	0,4883
Citronellylformate	2,15	3,70	2,27	4,64	0,7959
Decanoicacid, ethylester	110,00	106,49	49,81	81,84	0,0014 *
Dihydrocitronellolacetate	1,92	3,43	0,92	2,17	0,1616
Ethylacetate	23,48	95,65	9,97	28,54	0,1884
Hexadecanoicacid, ethylester	4,12	9,25	1,78	3,85	0,0797
Hexanoicacid, ethylester	8,46	12,28	4,26	7,01	0,0408 *
Isopentylformate	2,90	5,69	1,23	2,55	0,0377 *
Isopentyl-isovalerate	3,18	4,56	2,34	4,37	0,1762

Octanoicacid, ethylester	17,64	17,55	11,01	25,07	0.1118
Tetradecanoicacid, ethylester	10,58	15,66	4,46	7,85	0.0018 *
2-Ethenyloxy ethanol	4,00	10,71	29,51	176,93	0.7141
Κετόνες					
2-Decanone	1,92	3,38	1,03	2,33	0.4489
2-Nonanone	5,47	12,43	5,06	6,40	0.4832
2-Piperidinone	7,34	15,49	1,74	4,04	0.0160 *
2-Undecanone	2,64	2,89	3,18	4,88	0.6862
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl	13,68	14,35	10,31	14,21	0.1016
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl	14,57	13,53	11,27	13,85	0.6946
3-Methyl-4-heptanone	1,54	2,98	1,49	2,17	0.3866
5-Heptyldihydro-2(3H)-Furanone	5,70	16,57	6,52	15,17	0.5553
Camphor	12,62	7,91	11,20	8,42	0.3356
Delta-nonalactone	9,48	13,04	8,45	12,60	0.0432 *
Gamma-decalactone	0,97	2,67	1,35	3,82	0.2401
Gamma-dodecalactone	9,69	20,67	8,38	15,57	0.0351 *

* :στατιστικά σημαντικές διαφορές, Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

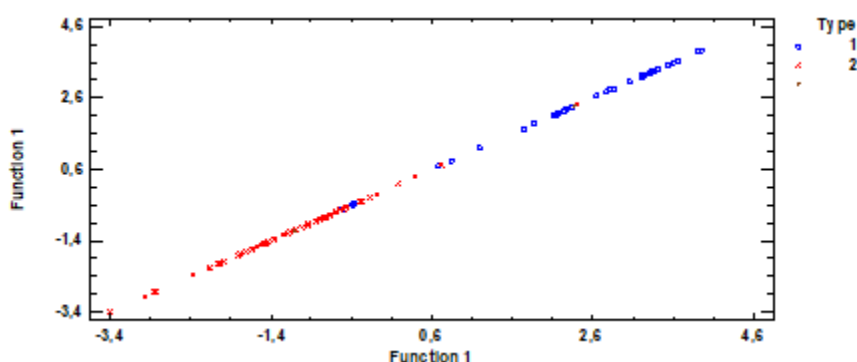
Η επεξεργασία με διακριτική στατιστική ανάλυση κατέστησε εφικτή τη διαφοροποίηση με βάση τη συσκευασία σε ποσοστό 94,83% (με pvalue 0.0065).Ενώσεις που συνετέλεσαν περισσότερο στη διαφοροποίηση αυτή ήταν οι Dihydrocitronellol, Sesquilandulol και Undecane, ενώ λιγότερο οι Delta-nonalactone, Benzeneethanol και 2-Ethenyloxy ethanol.

Πίνακας 6.1.1.6: Διάκριση των δειγμάτων ως προς τη συσκευασία με βάση τη συγκέντρωση των πτητικών ουσιών

Συσκευασία	Συσκευασία	
	Βαρέλι	Δοχείο
Βαρέλι (37)	33 (89,19%)	4 (10,81%)
Δοχείο (79)	2 (2,53%)	77 (97,47%)

Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Παρατηρώντας τον πίνακα 5.2.1.6, αλλά και το διάγραμμα 5.2.1.7 εντοπίζουμε όντως την προαναφερθείσα διάκριση, καθώς το ποσοστό δειγμάτων της κάθε κατηγορίας που εμφανίζεται στην επόμενη είναι αρκετά μικρό (10,81% για το βαρέλι και 2,53% για το δοχείο).



Διάγραμμα 6.1.1.7: Διάκριση των δειγμάτων ως προς τη συσκευασία με βάση τη συγκέντρωση των πτητικών ουσιών.

6.1.2. Επίδραση της συσκευασίας στα οργανοληπτικά

χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

Τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου επεξεργάστηκαν με discriminant analysis σύμφωνα με την οποία δεν κατέστη εφικτή η διάκριση ως προς τη συσκευασία, καθώς ταξινομήθηκε μόνο το 55,93% και η διάκριση δεν ήταν στατιστικά σημαντική, κάτι που φαίνεται και στους πίνακες και το διάγραμμα που ακολουθούν.

Πίνακας 6.1.2.8: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς τη συσκευασία με βάση τη βαθμολογία που συγκέντρωσαν στον οργανοληπτικό έλεγχο

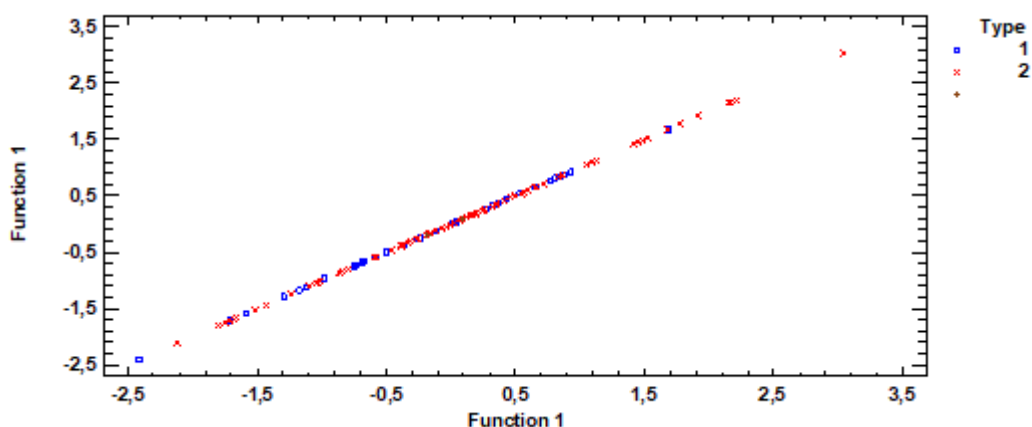
Συσκευασία	Συσκευασία	
	Βαρέλι	Δοχείο
Βαρέλι (38)	20 (52,63%)	18 (47,37%)
Δοχείο (80)	34 (42,50%)	46 (57,50%)

Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Πίνακας 6.1.2.9 : Μέσος όρος και SD των βαθμολογιών που συγκέντρωσαν τα δείγματα για την υφή, τη γεύση και το χρώμα τους, ανά συσκευασία

Συσκευασία	Βαρέλι (1) (38 δείγματα)		Δοχείο (2) (80 δείγματα)		P value
	M.O Βαθμολογίας	SD	M.O Βαθμολογίας	SD	
Υφή	28,67	3,50	28,41	3,92	0,7251
Γεύση	32,55	4,63	32,03	5,21	0,5986
Χρώμα	8,17	0,73	8,29	0,88	0,4577
Σύνολο	69,39	8,11	68,73	9,13	0,7045

Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων



Διάγραμμα 6.1.2.10: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς τη συσκευασία, σύμφωνα με τη βαθμολογία που συγκέντρωσαν στον οργανοληπτικό έλεγχο

(1:βαρέλι, 2: δοχείο)

6.1.3. Επίδραση της συσκευασίας στα χημικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

Κατάταξη ως προς τη συσκευασία χρησιμοποιώντας ως κριτήριο διάκρισης τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά επετεύχθη κατά 67,8% (pvalue=0.0052)

Πίνακας 6.1.3.1: Διάκριση των δειγμάτων φέτας ως προς τη συσκευασία με κριτήριο τη χημική τους σύσταση

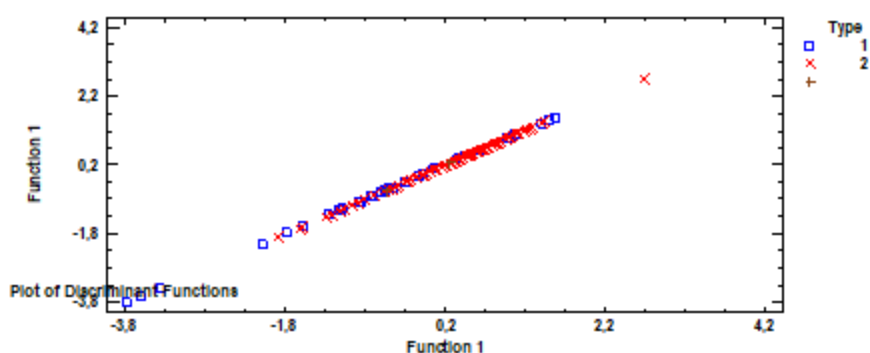
Συσκευασία	Συσκευασία	
	Βαρέλι	Δοχείο
Βαρέλι (38)	23 (60,53%)	15 (39,47%)
Δοχείο (80)	23 (28,75%)	57 (71,25%)

Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Πίνακας 6.1.3.2: Μέσος όρος και τυπικές αποκλίσεις των τιμών (%) λίπους, πρωτεΐνης, υγρασίας και αλατιού των δειγμάτων

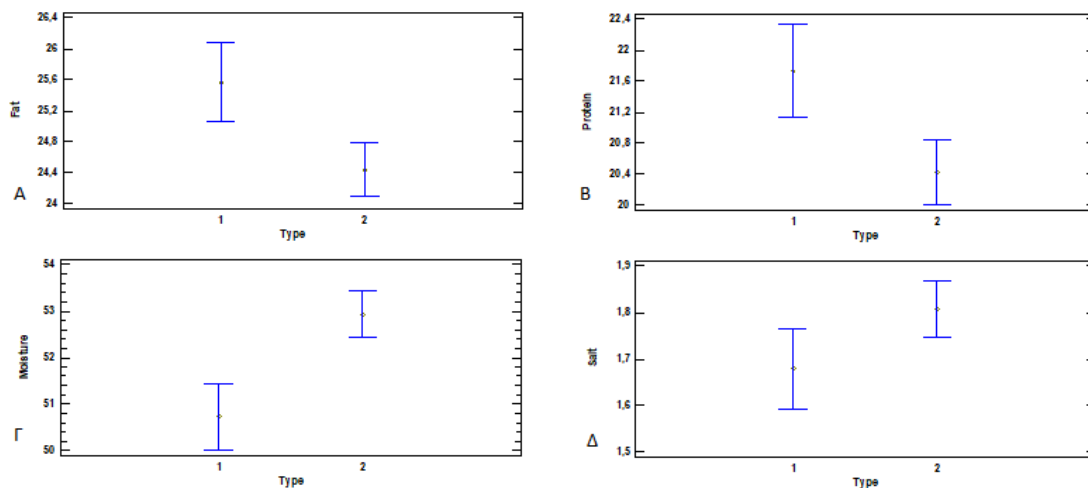
Συσκευασία	Βαρέλι (37)		Δοχείο (79)		P value
	C	SD	C	SD	
Λίπος	25,57	2,243	24,44	2,23	0.0112*
Πρωτεΐνη	21,73	2,764	20,43	2,61	0.0145*
Υγρασία	50,73	3,642	52,93	2,87	0.0006*
Αλάτι	1,679	0,3756	1,81	0,38	0.0870

* :στατιστικά σημαντική διαφορά (P<0.05)



Διάγραμμα 6.1.3.3: Διάκριση των τυριών φέτας ως προς τη συσκευασία με κριτήριο τη χημικά σύσταση(%) ποσοστό λίπους, πρωτεϊνών, υγρασίας και χλωριούχου νατρίου

Παρατηρούμε απ' τα παραπάνω αποτελέσματα ότι οι τιμές του λίπους, της πρωτεΐνης και της υγρασίας παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική διαφορά (P<0.05) μεταξύ των τυριών που συσκευάστηκαν σε βαρέλι και σε δοχείο. Συγκεκριμένα, οι τιμές του λίπους και της πρωτεΐνης είναι υψηλότερες στις βαρελίσιες φέτες, ενώ της υγρασίας στις φέτες δοχείου. Όσο αφορά τις τιμές του αλατιού, ήταν χαμηλότερες στη βαρελίσια φέτα, αλλά η διαφορά δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Αυτά φαίνονται και στο διάγραμμα 6.1.3.4. Σύμφωνα με τους Kondyli et al. η τιμή του λίπους ήταν υψηλότερη στις βαρελίσιες φέτες, ενώ της υγρασίας στις φέτες δοχείου (όπως βρέθηκε και στην παρούσα μελέτη), η τιμή του αλατιού ήταν χαμηλότερη στη βαρελίσια φέτα, ενώ στην τιμή των πρωτεϊνών δεν παρατηρήθηκε διαφορά.

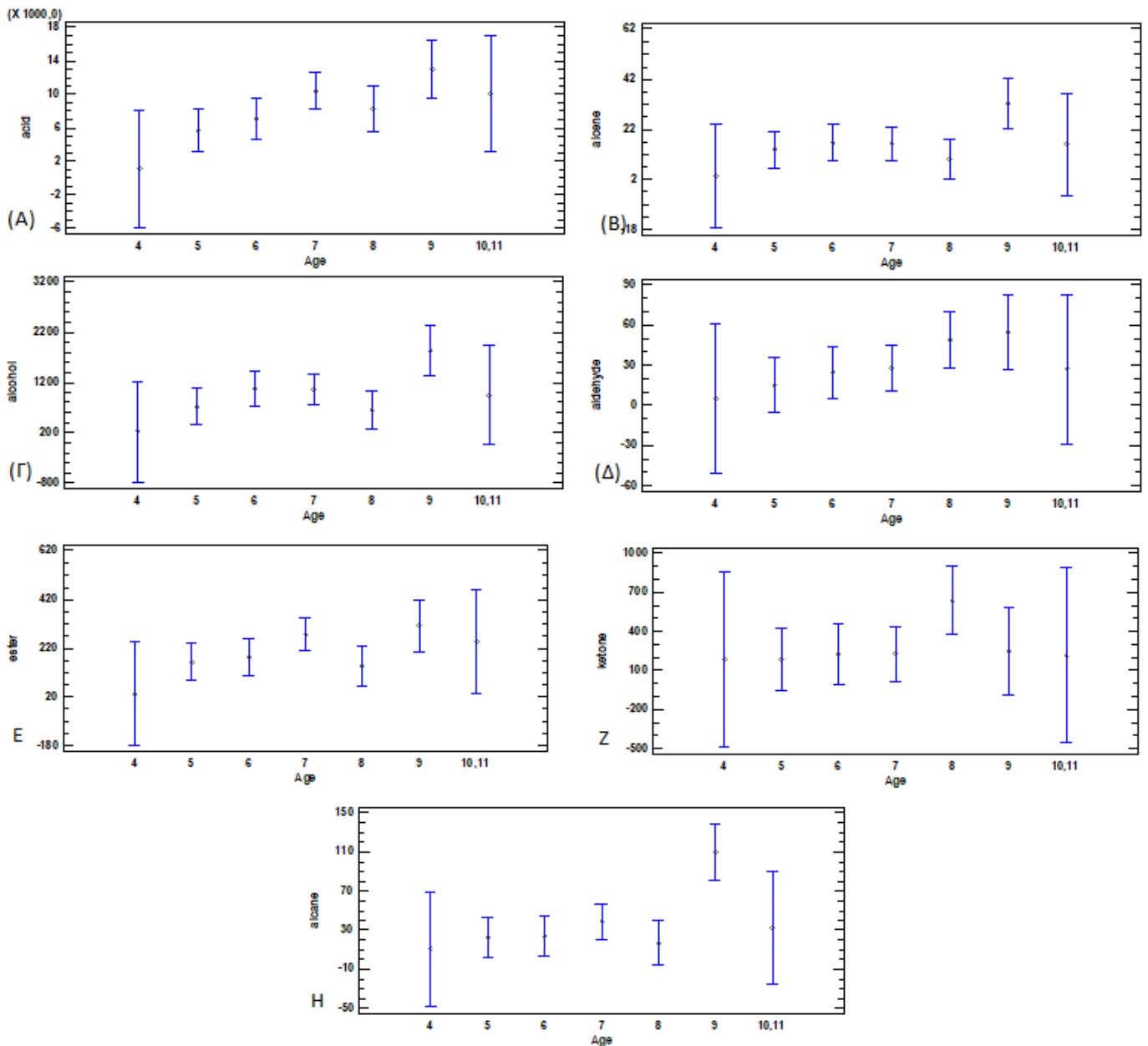


Διάγραμμα 6.1.3.4: Διάκριση τυριού φέτα ως προς τη συσκευασία, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο διάκρισης τις τιμές (Α) του λίπους, (Β) της πρωτεΐνης, (Γ) της υγρασίας, (Δ) του χλωριούχου καλίου

6.2. Επίδραση της ηλικίας στα χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

6.2.1. Επίδραση της ηλικίας στις πτητικές ουσίες υπεύθυνες του αρώματος του τυριού φέτα

Ως προς την ηλικία του τυριού, η επεξεργασία με multifactoranova δεν προσέδωσε διάκριση, ούτε με βάση τη συνολική συγκέντρωση των οξέων του κάθε δείγματος (p -value=0.132), ούτε των αλκενίων (p -value=0,3251), ούτε των αλκοολών (p -value=0,1513), ούτε των αλδευδών (p -value=0.5951), ούτε των εστέρων (p -value=0.2909) ή των κετονών (p -value=0.6385). Μόνο με βάση τη συνολική συγκέντρωση των αλκανίων (p -value=0.0173), τα τυριά με ηλικία 9 μήνες ξεχωρίζουν καθαρά από τα τυριά με ηλικίες 4-8 μήνες. Όσο για τα τυριά με ηλικίες 10 και 11 μήνες δεν διαχωρίζονται από καμία απ' τις δύο προηγούμενες κατηγορίες, λόγω του μεγάλου εύρους που παρουσιάζουν οι τιμές τους. Όλα αυτά είναι εμφανή και στο διάγραμμα 6.2.1.1.



Διάγραμμα 6.2.1.1: Διάκριση ως προς την ηλικία του τυριού, με κριτήριο τη συνολική συγκέντρωση των δειγμάτων σε (Α) οξέα (Β) αλκένια, (Γ) αλκοόλες, (Δ) αλδεϋδες, (Ε)εστέρες, (Ζ) κετόνες, (Η) αλκάνια

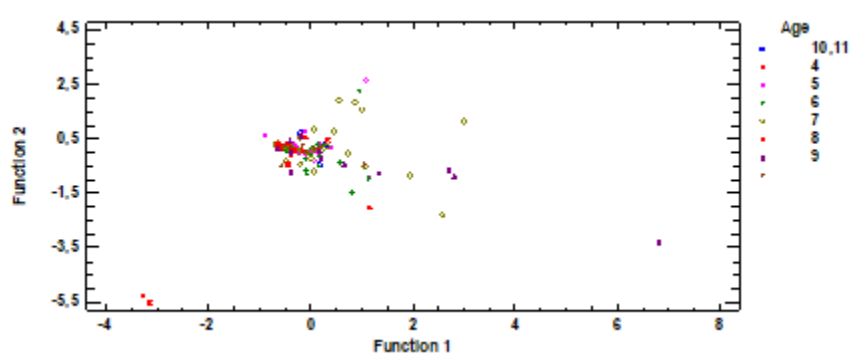
Από την επεξεργασία με διακριτική στατιστική ανάλυση (discriminant analysis) των συγκεντρώσεων των δειγμάτων ανά κατηγορία ενώσεων, διαπιστώθηκε ότι 22,41% των δειγμάτων διαχωρίζονται με βάση την ηλικία των τυριών. Αυτό φαίνεται και στο διάγραμμα 6.2.1.2.

Πίνακας 6.2.1.2.: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την ηλικία (με κριτήριο τη συνολική συγκέντρωση του καθενός σε κάθε κατηγορία ενώσεων)

Ηλικία	Ηλικία						
	4	5	6	7	8	9	10,11
4 (3)	3 (100,00%)	0	0	0	0	0	0
5	9	6	0	3	0	1	4

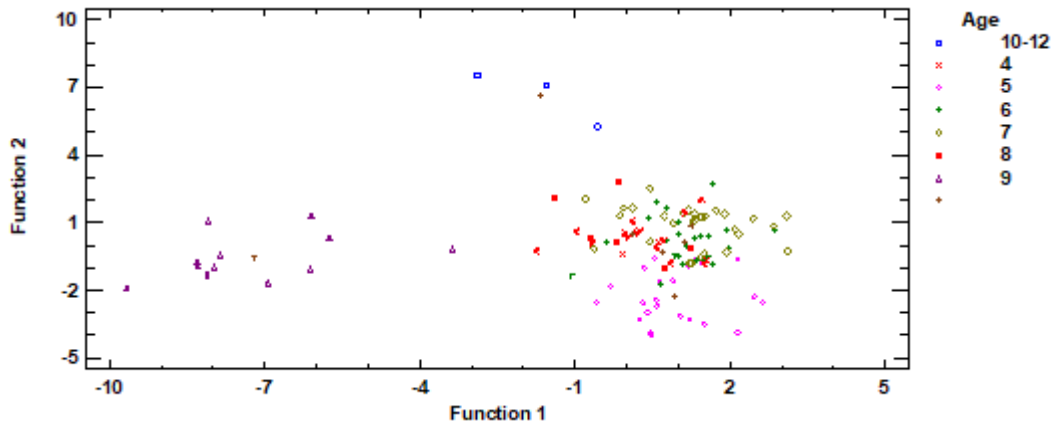
(23)	(39,13%)	(26,09%)		(13,04%)		(4,35%)	(17,39%)
6 (24)	9 (37,50%)	2 (8,33%)	5 (20,83%)	3 (12,50%)	0	2 (8,33%)	3 (12,50%)
7 (31)	9 (29,03%)	4 (12,90%)	2 (6,45%)	5 (16,13%)	2 (6,45%)	4 (12,90%)	5 (16,13%)
8 (20)	6 (30,00%)	4 (20,00%)	1 (5,00%)	2 (10,00%)	3 (15,00%)	1 (5,00%)	3 (15,00%)
9 (12)	1 (8,33%)	2 (16,67%)	1 (8,33%)	0	1 (8,33%)	3 (25,00%)	4 (33,33%)
10,11 (3)	0	1 (33,33%)	1 (33,33%)	0	0	0	1 (33,33%)

Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων



Διάγραμμα 6.2.1.3: ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την ηλικία (με κριτήριο τη συνολική συγκέντρωση του καθενός σε κάθε κατηγορία ενώσεων)

Η επεξεργασία με διακριτική στατιστική ανάλυση των συχνότερα απαντούμενων ουσιών κατέστησε εφικτή τη διάκριση με βάση την ηλικία σε ποσοστό 84,35% και η ουσία που συνετέλεσε περισσότερο στην επίτευξή της ήταν η Nonane. Από τον πίνακα 6.2.1.3 συμπεραίνουμε ότι με βάση τις 3-Methyl-hexane, Nonane, Tetradecane, Tridecanol, Isopentyl-isovalerate, Gamma-dodecalactone και 5-Heptyldihydro-2(3H)-Furanone διαχωρίζονται οι 9 μήνες, με βάση το Styrene διαχωρίζονται οι 10-11 μήνες, ενώ με βάση τη Phenol διαχωρίζονται οι ηλικίες από 9 μήνες και πάνω. Γενικά δηλαδή, παρατηρείται μια τάση διαφοροποίησης των μεγαλύτερων ηλικιών (9 μήνες και πάνω). Ο λόγος που η θέση των 10,11 μηνών δεν είναι τόσο ξεκάθαρη, είναι η ύπαρξη δύο μόνο δειγμάτων σε αυτό το ηλικιακό εύρος.



Διάγραμμα 6.2.1.4: ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την ηλικία με κριτήριο τη συγκέντρωση(ppm)των 70 βασικότερων πτητικών ουσιών που περιέχονται σε αυτά

Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα τα δείγματα με ηλικίες 9 και 10-11 μήνες διαχωρίζονται ικανοποιητικότερα, αλλά και τα ηλικίας 5 μηνών διαχωρίζονται επαρκώς. Στα υπόλοιπα δεν εντοπίζεται στατιστικά σημαντικός διαχωρισμός. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και βλέποντας τον πίνακα 6.2.1.5.

Πίνακας 6.2.1.5: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την ηλικία με βάση τη συγκέντρωση των συχνότερα απαντούμενων σε αυτά πτητικών ουσιών

Ηλικία	Ηλικία						
	4	5	6	7	8	9	10-11
4 (3)	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
5 (23)	0,00%	91,30%	8,70%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
6 (24)	12,50%	0,00%	83,33%	4,17%	0,00%	0,00%	0,00%
7 (30)	3,33%	3,33%	13,33%	76,67%	3,33%	0,00%	0,00%
8 (20)	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%	80,00%	0,00%	0,00%
9 (12)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	8,33%	91,67%	0,00%
10-11	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%

Πίνακας 6.2.1.6: Συγκεντρώσεις και τυπικές αποκλίσεις των 70 βασικότερων πτητικών ενώσεων τυριού φέτας δοχείου ανά ηλικία (μήνες)

Ηλικία	4 (3)		5 (13)		6 (20)		7 (20)		8 (14)		9 (9)		10-11 (2)		P value
	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	
Οργανικά οξέα															
9-Decenoic acid	0,36	0,62	18,65	21,17	38,16	80,33	31,85	47,89	26,62	38,62	48,49	46,41	53,34	46,16	0,5123
Acetic acid	211,13	305,88	584,16	570,56	853,86	1000,41	1380,82	2480,86	811,14	809,48	1316,87	1441,69	1681,25	21,97	0,2303
Benzoic acid	16,58	13,47	58,28	53,05	62,76	63,37	87,54	128,03	55,34	32,06	112,70	112,80	76,28	6,56	0,2434
Butanoic acid	132,32	164,25	804,67	1327,91	737,25	893,49	1217,51	1621,15	1021,14	1229,51	1312,88	1142,39	2173,16	1895,54	0,7315
Decanoic acid	224,62	169,49	1021,97	1322,47	1282,20	1624,09	1999,63	2371,66	1576,52	1854,63	2598,49	1965,78	3084,92	2043,22	0,1442
Dodecanoic acid	23,02	16,72	83,74	89,74	130,33	189,16	214,73	295,25	144,07	177,19	250,67	216,09	216,65	62,35	0,1901
Heptanoic acid	2,68	2,92	52,98	142,32	12,29	14,11	18,89	19,22	17,74	16,84	25,74	21,79	34,93	24,73	0,8881
Hexanoic acid	276,36	328,18	1060,92	1636,16	996,56	1063,05	1569,36	1620,58	1337,93	1448,76	2058,06	1542,36	3358,99	2925,43	0,1462
Isovaleric acid	0,00	0,00	12,12	30,25	1,54	3,07	1,03	4,47	3,05	6,60	1,13	2,88	8,99	12,71	0,0895
Nonanoic acid	4,12	2,68	14,96	16,94	17,38	19,23	27,38	33,04	22,95	21,67	37,33	30,19	44,84	30,05	0,1013
Octanoic acid	251,58	241,99	925,58	1169,82	1013,75	1181,24	1465,49	1519,99	1314,87	1337,96	2235,13	1760,15	2964,12	2231,47	0,0708
Pentanoic acid	1,22	1,44	7,71	11,36	6,46	7,37	10,01	14,38	8,91	8,81	12,32	9,90	17,72	12,53	0,1591
Propanoic acid	1,20	2,08	4,79	6,96	12,16	15,16	35,49	93,74	4,67	8,21	26,75	73,62	22,24	31,45	0,2137
Tetradecanoic acid	1,38	2,39	20,63	33,19	42,10	90,73	63,51	97,38	24,98	36,20	71,59	87,56	39,41	55,73	0,1819
Undecanoic acid	0,00	0,00	4,35	5,52	11,49	29,43	11,56	19,00	36,77	108,10	7,87	10,21	9,21	7,70	0,7973
Αλκάνια															
2,2-Dimethylbutane	0,30	0,26	0,85	1,59	1,01	2,15	0,76	1,18	0,41	0,89	0,62	1,10	2,92	4,13	0,5943
3-Methyl-hexane	0,56	0,49	2,11	2,43	0,83	1,88	0,96	1,89	0,41	0,74	10,94	26,39	0,00	0,00	0,0308 *
Decane	1,46	1,47	2,56	1,69	2,75	3,61	4,79	8,39	2,95	2,83	3,20	2,20	6,55	0,99	0,4009
Dodecane	0,92	0,43	2,04	1,29	2,46	3,02	4,15	10,72	1,61	1,89	3,54	3,41	7,66	0,59	0,3350
Nonane	0,91	0,88	2,33	1,76	1,77	1,61	2,92	2,46	2,20	1,88	5,90	4,70	4,97	2,93	0,0005 *

Tetradecane	0,54	0,73	0,61	1,05	1,81	3,22	0,59	1,22	0,80	1,44	3,40	5,10	2,24	3,17	0,0234 *
Tridecane	1,00	1,12	2,84	3,53	1,42	2,12	2,79	4,89	0,85	1,00	4,40	5,47	5,70	1,95	0,1208
Undecane	1,89	2,14	4,11	7,43	1,80	1,76	2,60	2,62	1,63	1,10	3,39	3,98	3,33	0,19	0,5674
Αλκένια															
Styrene	2,62	2,42	0,95	1,90	1,79	3,90	0,90	1,63	0,82	1,94	10,75	18,51	8,49	12,01	0,0164 *
Tetrahydro-citronellene	0,46	0,79	1,06	2,27	1,47	2,46	0,97	2,81	0,77	1,17	6,56	12,84	0,00	0,00	0,1867
Αλκοόλες															
1-Propanol	6,06	9,85	18,00	40,08	27,12	52,04	125,18	354,20	2,99	8,92	103,63	298,57	44,21	62,53	0,5194
Benzeneethanol	12,76	12,40	95,47	266,65	21,58	28,31	19,99	41,25	12,73	12,88	32,29	47,39	70,45	57,09	0,9443
Decanol	2,29	2,59	2,05	3,32	0,77	1,47	0,96	1,48	0,95	1,65	0,40	0,80	0,00	0,00	0,4060
Dehydro-apofarnesol	0,30	0,52	1,48	2,83	0,75	1,63	2,44	6,13	2,72	4,58	3,82	6,17	2,69	3,80	0,4262
Dihydrocitronellol	0,51	0,47	4,27	5,34	5,02	5,46	5,72	5,79	2,87	3,34	6,81	7,60	6,29	1,39	0,1119
Dodecanol	0,59	1,01	0,67	1,65	2,49	4,51	5,52	11,80	1,49	2,28	9,85	9,65	3,64	5,14	0,6529
Ethanol	157,21	188,63	371,16	337,90	650,53	727,87	660,03	748,85	327,96	254,26	1516,17	2643,74	775,36	342,32	0,1129
Farnesol	0,43	0,74	3,19	4,87	1,29	2,04	4,70	6,79	2,56	4,60	2,49	4,13	2,69	3,80	0,7543
Hexadecanol	0,31	0,28	1,38	2,62	1,77	4,25	0,64	1,86	0,94	2,24	2,68	6,97	0,00	0,00	0,2691
Phenol	0,28	0,27	0,74	1,93	0,89	1,25	1,67	2,79	1,48	1,74	2,90	3,54	5,93	3,88	0,0053 *
Sesquilandulol	0,00	0,00	1,80	2,95	0,75	1,86	3,50	6,81	2,11	4,22	1,91	3,67	2,69	3,80	0,4377
Tetradecanol	0,00	0,00	1,58	2,80	1,61	3,31	2,10	3,72	0,87	2,06	4,37	8,70	0,00	0,00	0,2486
Tetrahydro-lavandulol	0,43	0,37	1,75	2,81	2,48	5,76	1,73	3,41	2,35	3,42	3,79	6,94	0,00	0,00	0,8298
Tridecanol	0,18	0,31	0,81	1,53	2,59	5,06	3,95	6,18	2,14	2,69	3,94	4,42	5,66	0,51	0,0043 *
Αλδεΐδες															
Benzaldehyde	0,62	0,23	1,63	1,46	3,55	8,28	5,71	8,68	3,41	6,37	5,27	5,54	3,53	1,79	0,1817
Decanal	1,20	1,45	1,82	2,43	1,57	2,13	2,39	5,02	2,52	5,07	5,55	5,44	0,00	0,00	0,4561
Dihydro-apofarnesal	0,30	0,52	1,62	3,02	1,16	2,10	3,57	6,75	0,29	1,08	2,40	4,03	2,69	3,80	0,6910
Heptanal	0,00	0,00	0,60	1,54	1,44	2,08	0,65	1,81	0,70	1,26	1,49	2,99	0,00	0,00	0,1319
Nonanal	1,69	2,59	2,68	2,30	3,87	6,82	5,80	13,66	3,36	3,58	4,91	5,54	2,34	3,31	0,4967
Εστέρες															
2-Hydroxy-propanoic acid, ethyl ester	1,52	2,64	2,56	4,56	1,32	3,99	0,03	0,13	3,80	6,29	8,64	19,40	0,00	0,00	0,4401

Aceticacid, 2-phenylethyl ester	1,86	1,73	86,44	224,37	60,60	170,04	46,77	155,73	15,91	36,88	35,22	35,46	21,25	23,54	0,3137
Citronellylformate	0,92	0,37	2,94	5,01	0,76	1,66	4,15	6,77	1,81	3,97	2,49	4,13	0,00	0,00	0,3620
Decanoicacid, ethylester	9,29	10,95	37,54	64,44	37,84	51,69	58,22	79,96	39,01	64,71	115,30	160,57	83,96	27,26	0,1506
Dihydrocitronellolacetate	0,42	0,46	0,35	0,76	1,62	3,54	0,94	1,96	1,19	1,77	0,51	1,03	0,00	0,00	0,3869
Ethylacetate	1,00	1,73	11,22	36,41	19,59	46,54	7,76	19,04	1,52	3,21	18,48	35,57	18,26	18,75	0,8663
Hexadecanoicacid, ethylester	0,55	0,48	1,09	1,96	2,45	4,30	1,71	3,57	1,70	4,88	2,86	5,87	1,87	2,65	0,7786
Hexanoicacid, ethylester	1,77	2,81	3,09	3,69	3,99	6,80	3,94	5,56	3,77	5,81	8,73	13,81	3,62	5,12	0,6956
Isopentylformate	3,66	6,34	0,50	1,00	0,86	2,05	0,55	2,05	1,98	2,52	0,95	1,53	5,78	8,17	0,3984
Isopentyl-isovalerate	0,30	0,53	0,79	1,23	2,07	3,83	2,81	5,31	2,17	3,13	5,48	7,04	2,41	3,41	0,0267 *
Octanoicacid, ethylester	4,85	4,93	6,45	8,64	7,54	9,11	9,27	11,31	8,36	8,71	34,37	68,52	16,93	7,55	0,1739
Tetradecanoicacid, ethylester	2,15	2,97	3,54	4,49	3,77	5,09	6,28	8,87	1,16	3,34	9,36	15,65	5,12	7,24	0,2327
2-Ethenyloxy ethanol	0,75	1,29	4,27	12,09	77,59	345,09	6,98	24,52	20,30	68,44	33,09	67,68	0,00	0,00	0,8546
Κετόνες															
2-Decanone	0,08	0,14	0,42	0,67	1,16	2,13	1,89	3,79	0,66	1,26	1,01	1,67	1,15	1,63	0,8870
2-Nonanone	2,30	2,55	3,19	5,99	4,44	4,85	5,12	7,81	4,91	4,46	6,49	5,02	9,07	12,83	0,7981
2-Piperidinone	0,00	0,00	2,35	5,35	3,58	6,43	1,33	2,34	1,31	2,94	1,03	2,25	0,00	0,00	0,5944
2-Undecanone	0,83	0,91	1,64	4,10	2,45	2,83	3,74	6,79	2,99	3,19	4,03	3,60	11,86	12,99	0,4421
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl	2,28	3,95	6,78	6,44	8,38	15,12	12,76	19,89	8,71	6,88	19,46	13,17	16,59	2,46	0,4334
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl	3,41	2,99	7,71	5,81	8,77	14,99	14,84	19,08	8,31	6,71	19,46	13,17	16,59	2,46	0,4886
3-Methyl-4-heptanone	0,14	0,24	1,57	2,27	1,35	2,41	0,96	1,22	1,06	1,63	2,32	3,00	4,69	1,64	0,0009 *

5-Heptyldihydro-2(3H)-Furanone	4,52	7,82	4,57	6,11	2,67	4,53	7,22	22,33	1,68	3,59	21,79	23,05	0,00	0,00	0,2426
Camphor	3,83	4,58	9,83	8,67	9,68	8,34	11,97	7,98	14,01	11,13	13,63	4,19	15,34	4,47	0,0568
Delta-nonolactone	2,95	3,52	3,03	4,48	4,00	5,46	12,93	19,83	5,51	4,56	19,46	13,17	16,59	2,46	0,7631
Gamma-decalactone	0,37	0,33	0,95	2,28	1,83	5,97	1,58	3,00	0,91	2,65	1,02	3,07	5,23	7,39	0,9524
Gamma-dodecalactone	4,52	7,82	4,67	6,04	7,36	11,52	10,16	22,28	4,77	7,82	20,77	23,87	0,00	0,00	0,0234 *

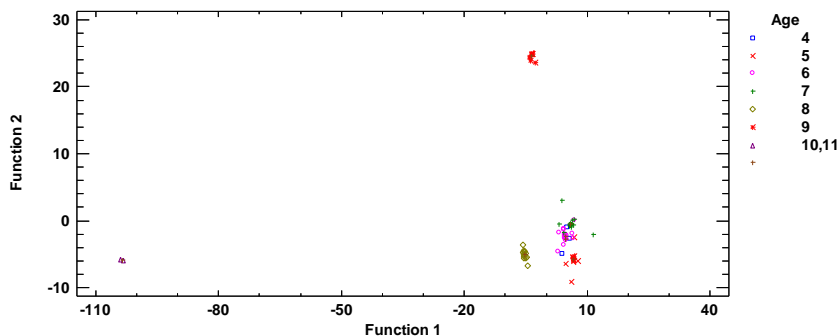
Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Εξετάστηκε ακόμη και αν μπορεί με διακριτική ανάλυση (discriminantanalysis) να επιτευχθεί διαχωρισμός σύμφωνα με την ηλικία ανάμεσα σε φέτες που είχαν την ίδια συσκευασία. Με τη χρήση της συγκέντρωσης των συχνότερα απαντούμενων ενώσεων δεν επετεύχθη διαχωρισμός ανά ηλικία για τις βαρελίσιες.

Στις φέτες δοχείου ωστόσο, ο διαχωρισμός ως προς την ηλικία ήταν 98,77% . Από τη στατιστική επεξεργασία διαπιστώθηκε ότι οι ουσίες που κυρίως συμβάλλουν στη διάκριση των δειγμάτων φέτας διαφορετικής ηλικίας Για την ταξινόμηση, πολύ σημαντικό ρόλο έπαιξαν οι ενώσεις Hexanoicacid, Nonanoicacid, Aceticacid, Decanoicacid, ethylester, delta-decalactone, Tetradecanol , Nonanal και Tridecane. Αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα και το διάγραμμα.

Πίνακας 6.2.1.7: Ταξινόμηση των δειγμάτων φέτας δοχείου ως προς την ηλικιακή τους ομάδα, με κριτήριο την συγκέντρωση των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ουσιών τους.

Ηλικία	Ηλικία						
	4	5	6	7	8	9	10-11
4 (3)	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
5 (13)	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
6 (20)	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
7 (20)	0,00%	0,00%	5,00%	95,00%	0,00%	0,00%	0,00%
8 (14)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%
9 (9)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%	0,00%
10-11 (2)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00%



Διάγραμμα 6.2.1.8: Διαχωρισμός των δειγμάτων φέτας δοχείου ανά ηλικιακή ομάδα, με βάση την συγκέντρωση των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ουσιών τους.

Παρατηρώντας το διάγραμμα αντιλαμβανόμαστε ότι τα τυριά με ωρίμανση από οχτώ μήνες και πάνω ξεχωρίζουν απ' τα υπόλοιπα, καθώς βλέπουμε ότι οι ηλικιακές ομάδες 10,11 (κάτω αριστερά), 9 (πάνω δεξιά), αλλά και η 8 διαχωρίζονται αισθητά από τις άλλες. Η ηλικιακή ομάδα των 5 μηνών διαφοροποιείται επίσης απ' τις υπόλοιπες ενώ μεταξύ των 4,6 και 7 τα όρια είναι ασαφή.

Το γεγονός ότι ο διαχωρισμός, όπως αυτός απεικονίζεται στα διαγράμματα δεν αντικατοπτρίζει τα παραπάνω ποσοστά, οφείλεται στο ότι ενώ οι βασικές συνιστώσες που απαιτούνται για το διαχωρισμό ανά ηλικία είναι 3, στα διαγράμματα χρησιμοποιούνται μόνο οι δύο πρώτες (άξονες χ και ψ), με αποτέλεσμα το ποσοστό διαχωρισμού σε αυτά να είναι περίπου 90% (αντί 98,77)

6.2.2. Επίδραση της ηλικίας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

Δεν προέκυψε διάκριση με ως προς την ηλικία με κριτήριο τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου, καθώς ταξινομήθηκε μόνο το 20,51% και η διάκριση δεν ήταν στατιστικά σημαντική.

Πίνακας 6.2.2.1: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την ηλικία με βάση τη βαθμολογία που συγκέντρωσαν στον οργανοληπτικό έλεγχο

Ηλικία	Ηλικία						
	4	5	6	7	8	9	10, 11
4 (3)	2	0	0	0	0	0	1
	66,67%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	33,33%
5 (23)	3	6	0	5	2	0	7
	13,04%	26,09%	0,00%	21,74%	8,70%	0,00%	30,43%
6 (24)	1	6	3	2	3	1	8
	4,17%	25,00%	12,50%	8,33%	12,50%	4,17%	33,33%
7 (31)	0	10	0	7	4	1	9
	0,00%	32,26%	0,00%	22,58%	12,90%	3,23%	29,03%

8 (20)	0	3	3	4	3	1	6
	0,00%	15,00%	15,00%	20,00%	15,00%	5,00%	30,00%
9 (12)	0	2	1	4	3	1	1
	0,00%	16,67%	8,33%	33,33%	25,00%	8,33%	8,33%
10-11 (2)	0	0	0	0	2	0	2
	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	50,00%	0,00%	50,00%

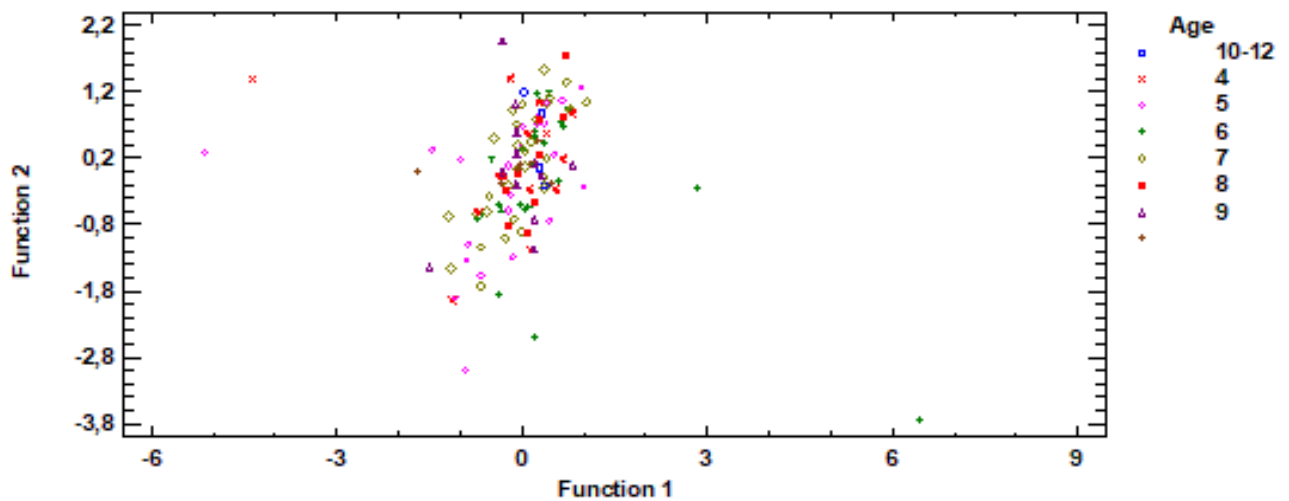
Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Πίνακας 6.2.2.2 :Βαθμολογία (Μ.Ο. +/- SD οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τυριών φέτα χρώμα τους ανά ηλικία

Ηλικία	10,11		4		5		6		7		8		9		P value
	M.O. (4)	SD	M.O. (3)	SD	M.O. (23)	SD	M.O. (24)	SD	M.O. (31)	SD	M.O. (20)	SD	M.O. (12)	SD	
Υφή	30,43	1,81	26,60	4,70	27,59	3,94	28,81	3,39	28,90	3,41	29,33	2,47	28,61	3,09	0,471
Γεύση	34,07	2,84	30,27	5,31	31,01	5,55	33,01	4,92	32,17	5,00	33,38	4,02	31,87	5,35	0,657
Χρώμα	8,37	0,76	8,40	0,35	8,15	0,89	8,31	0,91	8,40	0,54	8,29	0,64	8,21	0,74	0,947
Σύνολο	72,87	4,65	65,60	9,64	66,81	9,04	70,03	8,81	69,46	8,42	70,99	6,03	68,71	8,13	0,596

Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά με βάση την ηλικία για κανένα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά



Διάγραμμα 6.2.2.3: Ταξινόμηση των δειγμάτων με βάση την ηλικία, σύμφωνα με τη βαθμολογία που συγκέντρωσαν στον οργανοληπτικό έλεγχο

6.2.3. Επίδραση της ηλικίας στα χημικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

Κατηγοριοποίηση τυριών διαφόρων ηλικιών χρησιμοποιώντας ως κριτήριο διάκρισής τα χημικά χαρακτηριστικάεπετεύχθη μόλις κατά 23,28%

Πίνακας 6.2.3.1: Ταξινόμηση των δειγμάτων τυριών διαφόρων ηλικιών με κριτήριο τη συγκέντρωσή τους (%) σε λίπος, πρωτεΐνες, υγρασία και αλάτι

Ηλικία	Ηλικία						
	4	5	6	7	8	9	10-12
4 (3)	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
5 (23)	21,74%	13,04%	21,74%	13,04%	4,35%	17,39%	8,70%
6 (24)	20,83%	0,00%	33,33%	12,50%	8,33%	12,50%	12,50%
7 (31)	22,58%	12,90%	12,90%	25,81%	3,23%	16,13%	6,45%
8 (20)	20,00%	10,00%	30,00%	15,00%	0,00%	15,00%	10,00%
9 (12)	8,33%	0,00%	16,67%	8,33%	16,67%	33,33%	16,67%
10-11 (3)	33,33%	0,00%	0,00%	0,00%	33,33%	0,00%	33,33%

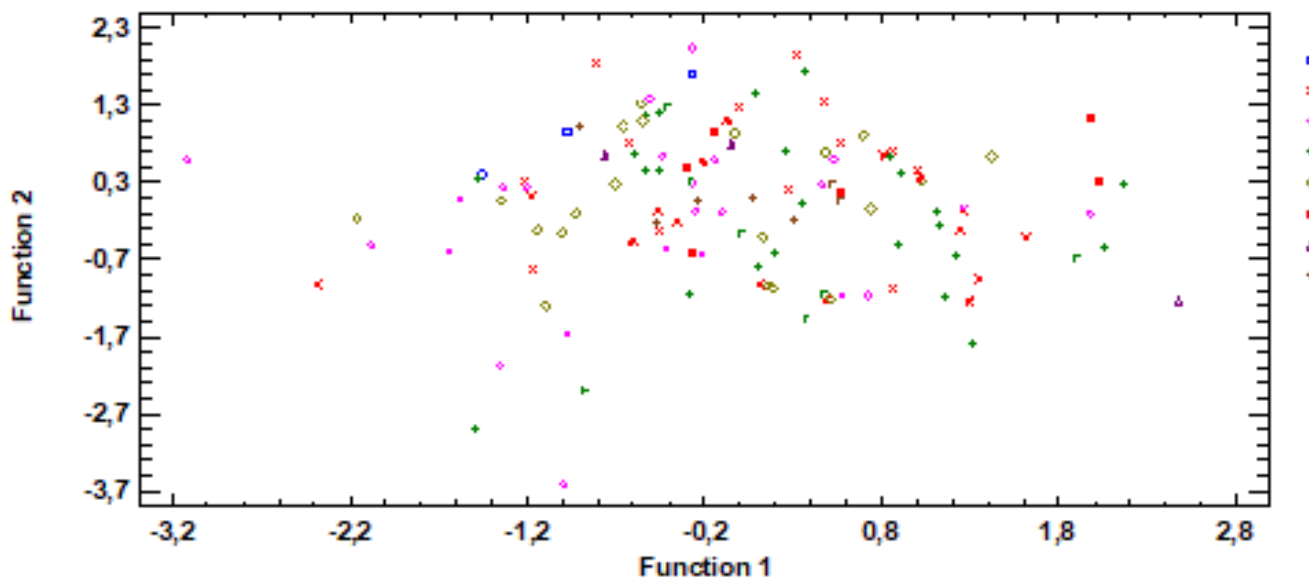
Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Πίνακας 6.2.3.2: Χημική σύσταση (λίπος, πρωτεΐνη, υγρασία και αλάτι), (SD) δειγμάτων με διαφορετική ηλικία

Ηλικία	4 (3)		5 (23)		6 (24)		7 (31)		8 (20)		9 (12)		10,11 (3)		
	MO	SD	MO	SD	MO	SD	MO	SD	MO	SD	MO	SD	MO	SD	P value
Λίπος	24,17	0,76	24,75	1,72	24,76	2,82	25,10	2,51	24,83	1,93	24,66	1,97	25,08	2,47	0,9912
Πρωτεΐνη	17,44	0,76	20,81	2,46	20,43	2,86	21,65	2,91	20,29	1,85	20,87	2,50	21,47	4,92	0,1585
Υγρασία	54,58	1,10	52,38	2,49	51,97	4,11	51,61	3,78	52,33	2,20	53,05	2,41	52,14	2,80	0,7090
Αλάτι	2,12	0,20	1,81	0,43	1,82	0,37	1,72	0,34	1,83	0,40	1,64	0,30	1,66	0,51	0,4238

Αριθμοί παρένθεσης: αριθμός δειγμάτων

Δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά με βάση την ηλικία για κανένα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά

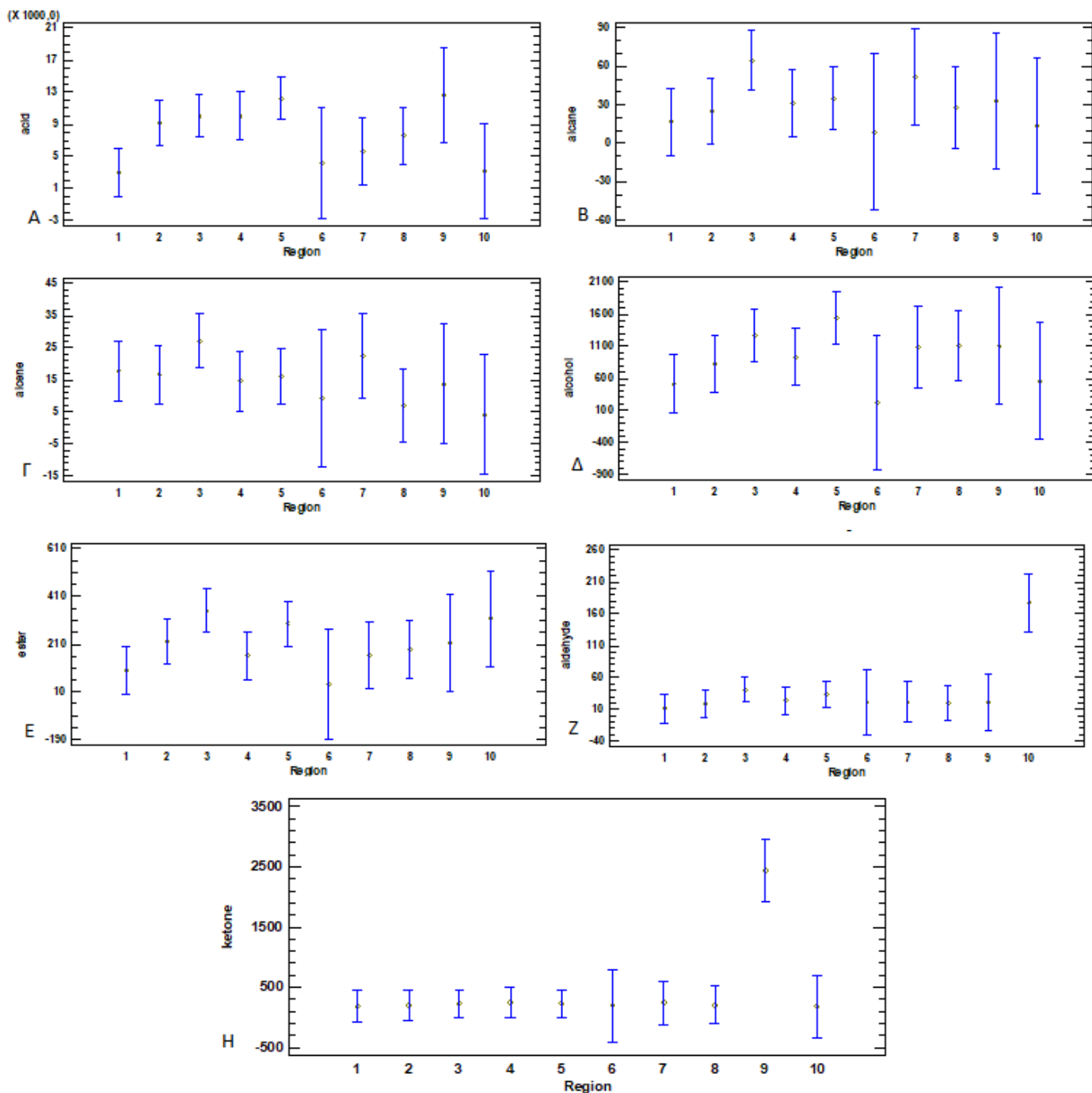


Διάγραμμα 6.2.3.3: ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την ηλικία με βάση τη συγκέντρωσή τους (%) σε λίπος, πρωτεΐνες, υγρασία και αλάτι

6.3. Επίδραση της περιοχής παραγωγής στα χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

6.3.1. Επίδραση της περιοχής παραγωγής στις πτητικές ουσίες υπεύθυνες του αρώματος του τυριού φέτα

Ως προς την περιοχή επεξεργασία με multifactoranova δεν έδειξε κάποια διαφοροποίηση ούτε με βάση τη συγκέντρωση των οξέων του κάθε δείγματος ($pvalue=0.1727$), ούτε των αλκανίων ($pvalue=0.8847$), των αλκενίων ($pvalue=0.6648$), των αλκοολών ($pvalue=0,7845$), ή των εστέρων ($pvalue=0.7368$). Ωστόσο, με βάση τη συνολική συγκέντρωση των αλδεϋδών διαχωρίζεται η περιοχή 10 (Δυτική Μακεδονία) ($pvalue=0.0224$) και με βάση τη συνολική συγκέντρωση των κετονών η περιοχή 9 (Αττική) ($pvalue=0.0$). Όλα αυτά φαίνονται και στο διάγραμμα 5.2.1.1 που ακολουθεί, αλλά και στον πίνακα 6.3.1.1.



Διάγραμμα 6.3.1.1: Διάκριση ως προς την περιοχή του τυριού, με βάση τη συνολική συγκέντρωση των δειγμάτων σε (A) οξέα (B) αλκάνια (Γ) αλκένια, (Δ)αλκοόλες, (E) εστέρες, (Z) αλδεΐδες, (H) κετόνες

(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα,3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

Από την επεξεργασία με διακριτική στατιστική ανάλυση(discriminantanalysis)των συγκεντρώσεωντων δειγμάτων ανά κατηγορία ενώσεων, κατηγοριοποίηση τυριών

διαφόρων περιοχών επετεύχθη μόλις κατά 20,34%, κάτι που φαίνεται και στον πίνακα 6.3.1.2.

Πίνακας 6.3.1.2: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την περιοχή με βάση τη συνολική συγκέντρωση του καθενός σε κάθε κατηγορία ενώσεων

Περιοχή	Μέγεθος Ομάδας	Περιοχή									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	16	25,00%	6,25%	0,00%	0,00%	6,25%	43,75%	12,50%	6,25%	0,00%	0,00%
2	17	11,76%	11,76%	17,65%	17,65%	11,76%	29,41%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
3	20	15,00%	5,00%	15,00%	5,00%	20,00%	30,00%	0,00%	10,00%	0,00%	0,00%
4	16	18,75%	12,50%	6,25%	12,50%	6,25%	31,25%	6,25%	6,25%	0,00%	0,00%
5	19	5,26% (1)	5,26%	5,26%	15,79%	42,11%	5,26%	5,26%	15,79%	0,00%	0,00%
6	3	66,67%	0,00%	0,00%	33,33%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
7	8	37,50%	0,00%	12,50%	0,00%	0,00%	12,50%	0,00%	37,50%	0,00%	0,00%
8	11	9,09%	9,09%	0,00%	27,27%	9,09%	18,18%	0,00%	27,27%	0,00%	0,00%
9	4	0,00%	0,00%	0,00%	25,00%	0,00%	25,00%	25,00%	0,00%	25,00%	0,00%
10	4	25,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	25,00%	0,00%	25,00%	0,00%	25,00%

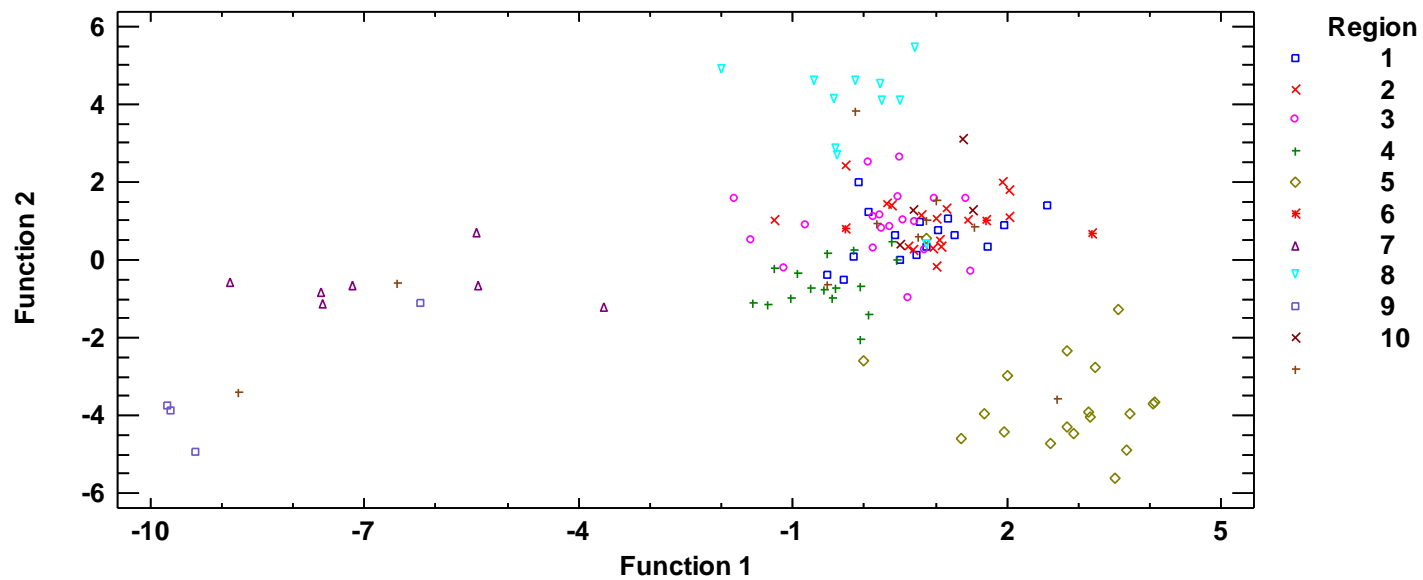
(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

Η επεξεργασία με διακριτική στατιστική ανάλυση των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ουσιών κατέστησε εφικτή τη διάκριση με βάση την περιοχή σε ποσοστό 85,34% και η ουσία που συνετέλεσε περισσότερο στην διάκριση ήταν το Undecanoic acid. Ο πίνακας 6.3.1.3 δείχνει ότι τα δείγματα τυριού που προέρχονται από Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, διαφοροποιούνται με βάση τη μεταβλητή Undecanoic acid, ενώ τα δείγματα που προέρχονται από Κεντρική Μακεδονία, Βόρειο Αιγαίο και Αττική διαχωρίζονται απ' αυτά των υπόλοιπων περιοχών με βάση τις ουσίες 5-Heptyldihydro-2(3H)-Furanone, αλλά και τη Gamma-dodecalactone.

Πίνακας 6.3.1.3: Ταξινόμηση των δειγμάτων διαφόρων περιοχών με κριτήριο τη συγκέντρωση των βασικότερων πτητικών ουσιών που περιέχονται σε αυτά

Περιοχή	Μέγεθος Ομάδας	Περιοχή									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	16	15 (93,75%)	1 (6,25%)	0	0	0	0	0	0	0	0
2	17	4(23,53%)	13 (76,47%)	0	0	0	0	0	0	0	0
3	19	3 (15,79%)	0	16 (84,21%)	0	0	0	0	0	0	0
4	16	3 (18,75%)	0	0	13 (81,25%)	0	0	0	0	0	0
5	19	1 (5,26%)	0	0	0	18 (94,74%)	0	0	0	0	0
6	3	1 (33,33%)	0	0	0	0	2 (66,67%)	0	0	0	0
7	7	0	0	0	0	0	0	7 (100,00%)	0	0	0
8	11	1 (9,09%)	1 (9,09%)	0	0	0	0	0	9 (81,82%)	0	0
9	4	0	0	0	0	0	0	1 (25,00%)	0	3 (75,00%)	0
10	4	1 (25,00%)	0	0	0	0	0	0	0	0	3 (75,00%)

(1=Ήπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)



Διάγραμμα 6.3.1.4: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την περιοχή με βάση τη συγκέντρωση των συχνότερα απαντούμενων πιητικών ουσιών

(1=Ήπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

Όπως διαπιστώνουμε απ' τον πίνακα 6.3.1.3 τα δείγματα της Πελοποννήσου, του Βορείου Αιγαίου, της Αττικής, της Στερεάς Ελλάδας και της Κεντρικής Μακεδονίας διαφοροποιούνται με βάση τη συγκέντρωση των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ουσιών. Η διάκριση μεταξύ των περιοχών Ηπείρου, Δυτικής Ελλάδας και Θεσσαλίας ήταν δύσκολη, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στο ότι σε πολλές περιπτώσεις οι ζώνες γάλακτος επεκτείνονται πέρα από τα όρια των περιοχών. Οι περιοχές της Ανατολικής Μακεδονίας-Θράκης και Δυτικής Μακεδονίας επίσης είναι δύσκολο να διαφοροποιηθούν. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μικρό αριθμό δειγμάτων που προέρχονται από τις περιοχές αυτές. Το ίδιο διαπιστώνουμε παρατηρώντας το διάγραμμα 5.2.3.4 στο οποίο φαίνεται σαφής διαχωρισμός των δειγμάτων που προέρχονται από τις περιοχές: Αττική (κάτω αριστερά), Βόρειο Αιγαίο(κέντρο και αριστερά), Πελοπόννησο(κάτω δεξιά) και Κεντρική Μακεδονία (πάνω).

Πίνακας 6.3.1.5: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ενώσεων των δειγμάτων και τυπικές αποκλίσεις, ανά περιοχή

Περιοχή	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10											
Δείγματα	16		17		19		16		19		3		7		11		4		4		
Ενώσεις	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	C (ppm)	SD	P value
9-Decenoic acid	10,42	18,89	33,58	38,5	56,39	91,38	41,19	63,62	46,25	38,88	30,86	27,42	75,12	133,54	28,57	30,47	82,9	99,26	10,2	18,07	0,3082
Aceticacid	609,95	1173,9	984,79	1127,31	1393,27	1660,94	1828,69	2856,58	1371,3	748,5	1352,62	1845,35	1219,58	1502,3	671,29	485,31	1095,94	1047,55	346,14	262,3	0,3790
Benzoicacid	53,36	97,38	81,51	89,94	98,72	98,24	112,21	153,19	115,69	79,39	69,03	60,2	54,51	46,35	71,64	59,19	67,32	56,16	56,18	46,38	0,7064
Butanoicacid	422,47	772,67	1879,82	1939,51	1335,1	1728,51	964,13	1553,72	2170,56	1214,34	338,44	407,07	639,5	922,89	1442,53	1161	622,24	675,97	286,91	247,18	0,0864
Decanoicacid	649,5	1112,19	2025,41	2037,02	2808,13	3281,48	2335,5	3076,05	2909,35	1701,17	788,19	1156,05	1249,46	2030,58	1717,68	1346,56	4196,27	4595,67	759,11	940,89	0,1069
Dodecanoicacid	63,41	118,58	173,87	209,27	303,23	377,15	241,66	345,92	251,63	160,44	97,26	146,82	147,12	228,42	163,72	171,91	398,91	437,42	70,52	95,68	0,2782
Heptanoicacid	6,5	9,05	25,02	21,94	24,19	23,12	19,41	22	29,88	16,84	8,38	10,46	15,79	21,44	65,63	152,33	29,15	28,26	13,73	15,58	0,4630
Hexanoicacid	520,07	704,32	2254,61	2019,36	1709,38	1828,15	1859,96	2691,81	2853	1484,93	578,42	625,43	1021,11	1263,82	1890,34	1251,31	3109,65	3997,68	599,77	905,28	0,0411*
Isovalericacid	0,38	1,07	13,88	32,93	7,73	15,86	519,54	2061,65	7,54	19,39	3,82	6,61	0	0	2,8	4,22	10,24	11,95	7,56	10,72	0,3966
Nonanoicacid	8,97	13,25	30,48	29	39,3	43,49	29,34	35,6	38,26	21,73	16,78	22,3	20,79	28,99	24,88	21,25	48,48	49,23	14,19	16,54	0,2679
Octanoicacid	537,77	751,01	1641,33	1455,1	1831,79	1740,54	1856,12	2244,5	2340,49	1230,26	634,32	797,85	1283,63	2010,24	1399,55	742,3	2820,33	2745,89	810,1	919,94	0,0811
Pentanoicacid	3,27	5,04	16	15,08	10,89	13,45	14,44	23,5	17,43	10,54	5,8	7,1	5,6	5,66	11,38	9,71	18,11	26,69	4,11	3,25	0,1285
Propanoicacid	29,63	101,91	12,1	24,03	65,38	126,56	43,86	106,48	23,3	30,86	8,11	14,04	43,94	80,08	8,04	11,15	27,77	27,04	3,38	4,93	0,5508
Tetradecanoic acid	17,02	58,43	31,02	46,16	82,98	92,23	72,72	128,55	51,92	40,13	44,99	77,93	59,23	91,28	38,77	51,01	77,91	71,1	12,58	15,7	0,4160
Undecanoicacid	1,82	4,16	10,31	12,12	13,22	16,56	17,07	36,59	10,82	9,46	137,05	237,2	3,4	5,28	5,84	6,33	9,81	7,69	4,49	6,03	0,0004*
2,2-Dimethylbutane	0,69	2,18	1,49	2,61	1,05	1,25	1,12	3,24	1,59	2,29	0	0	1,22	2,98	0,66	1,41	3,49	3,69	1,4	2,8	0,9345
3-Methyl-hexane	0,42	1,06	1,02	1,87	13,14	51,51	2,14	3,53	1,85	3,08	0,25	0,44	13,75	29,76	1,71	2,81	5,71	8,21	0,05	0,09	0,8486
Decane	2,03	2,13	3,82	3,62	3,58	3,93	6,31	9,82	4,05	2,14	3,62	3,97	3,35	1,46	3,67	3,67	3,48	2,69	2,39	2,21	0,4599
Dodecane	1,34	2,86	2,9	3,91	4,3	6,45	4,77	11,87	3,79	2,91	0,76	0,92	3,01	2,41	3,9	3,03	3,73	3,37	1,51	1,55	0,9487

Nonane	2,5	3,34	4,13	3,02	4,42	5,1	3,36	3,89	3,31	2,34	2,2	1,69	4,45	3,36	3,29	2,56	2,46	1,18	1,75	1,37	0,6334
Tetradecane	1,5	3,77	1,48	3,07	2,85	8,08	0,32	0,84	1,65	2,85	0	0	3,72	3,74	3,8	4,86	3,31	2,23	0,07	0,13	0,8048
Tridecane	1,45	3,23	2,09	2,72	2,69	5,86	1,92	3,65	3,83	4,86	0,8	1,23	5,91	4,21	3,68	3,04	0,93	1,86	0,06	0,13	0,5997
Undecane	1,89	2,6	3,96	3,27	4,37	6,58	2,36	3,3	3,49	2,65	0,42	0,42	7,72	9,28	4,45	4,58	4,49	3,25	2,26	1,77	0,4302
Styrene	3,05	7,07	3,21	6,71	1,99	3,23	0,36	0,86	6,56	14,73	2,28	3,95	2,7	5,5	2,74	3,72	3,95	7,9	3,57	7,13	0,9032
Tetrahydro-citronellene	1,14	2,32	1,08	2,15	2,44	4,57	1,51	3,26	1,77	2,51	1,3	2,26	5,99	14,84	2,08	2,56	0	0	0	0	0,7835
1-Propanol	105,3	389,93	17,3 7	50,93	41,03	71,09	91,64	210,5 9	138,1 8	353,9 8	0	0	189,2 6	323	3,77	6,12	16,87	21,98	0,74	1,48	0,4016
Benzeneethanol	18,65	23,32	75,4 7	233,6	21,89	34,55	24,74	31,15	74,79	143,1 6	4,43	7,68	36,27	64,72	28,72	38,67	150,4 6	287,16	12,76	8,77	0,8839
Decanol	1,23	1,81	2,55	5,33	0,37	0,8	2,12	5,07	1,9	3,07	0,13	0,22	1,67	2,6	0	0	0	0	0,59	0,72	0,4193
Dehydro-apofarnesol	0,61	1,31	1,4	2,42	1,26	3,18	3,17	7,15	1,68	3,22	3,13	5,42	1,1	2,35	3,57	6,04	4,41	6,73	0,98	1,95	0,6319
Dihydrocitronellol	3,79	6,74	5,84	6,4	7,86	6,69	4,85	5,59	8,67	6,12	4,34	6,82	3,09	2,95	5,95	6,06	5,24	4,94	3,78	3,89	0,5859
Dodecanol	9,73	33,71	1	2,17	8,89	12,92	6,37	13,91	5,24	7,36	1,31	2,26	4,55	6,39	3,16	3,23	8,21	16,41	3,33	4,28	0,6640
Ethanol	355,1	434,29	696, 69	962,1 4	942,1 9	1013, 54	748,9 2	1081, 94	1270, 05	1798, 53	205,8 7	197,6 8	761,8 2	552,3 8	1028, 91	1244, 62	766,2 6	377,1	513,9	565,66	0,8063
Farnesol	1,85	4,35	2,89	4,79	4,4	5,89	9,14	16,36	2,44	3,58	3,13	5,42	1,1	2,35	2,11	3,29	4,41	6,73	1,19	1,86	0,2439
Hexadecanol	1,95	4,5	1,7	3,08	2,11	4,2	0,13	0,53	0,67	1,98	0,09	0,16	3,31	7,87	1,49	3,52	1,81	3,62	0,22	0,44	0,5702
Phenol	1,22	1,86	1,6	2,63	2,18	3,68	0,96	2	1,78	1,9	0,52	0,74	2,52	3,47	1,7	2,8	0,68	0,8	0,87	1,21	0,9615
Sesquilandulol	1,47	4,32	1,52	2,66	0,63	1,88	4,17	7,79	1,78	3,27	0	0	0,9	2,38	1,69	3,24	3,55	7,1	0,98	1,95	0,4635
Tetradecanol	1,37	4,61	1,29	2,47	3,68	9,9	3,18	6,86	3,06	5,12	0,09	0,16	4,74	7,53	2,24	5,79	2,01	4,01	0	0	0,9433
Tetrahydro-lavandulol	0,65	1,28	2,99	9,02	2,55	4,5	2,97	6,24	2,96	5,08	4,07	7,05	2,12	2,84	2,88	5,88	1,78	2,21	0,53	1,06	0,9509
Tridecanol	3,01	6,78	2,23	3,56	5	6,41	5,05	13,34	3,59	5,7	3,63	3,68	1,58	2,15	3,32	6,25	6,04	5,59	3,2	3,49	0,6799
Benzaldehyde	1,53	2,92	4,05	5,49	7,3	10,61	6	11,12	6,47	6,39	9,32	13,47	3,68	4,68	3,4	3,21	2,74	2,12	1,3	1,01	0,3830
Decanal	1,67	2,79	4,89	9,09	2,8	6,39	3,13	4,98	2,45	3,8	7,48	10,62	2,82	2,93	4,7	8,49	2,17	2,66	2,86	1,72	0,8144
Dihydro-apofarnesal	1,6	4,34	1,33	2,3	1,72	3,45	3,58	7,28	2,62	3,5	0	0	0,9	2,38	1,77	2,62	0,86	1,73	0	0	0,8007
Heptanal	0,95	2,26	0,83	1,57	4,01	16,14	0,88	1,62	0,58	1,75	0	0	1,37	2,41	1,91	3,02	1,27	2,54	1,63	1,9	0,9278
Nonanal	2,55	3,51	3,48	3,11	5,74	12,52	7,45	15,59	4,72	4,27	1,03	1,55	4,65	4,86	2,49	1,88	10,97	13,67	2,81	1,78	0,4536
2-Hydroxy-propanoic acid, ethyl ester	6,31	11,16	2	5,61	0,4	1,49	6,16	15,31	4,46	13,58	4,67	8,08	2,75	5,35	3,77	5,81	0	0	4,65	9,31	0,7128
Aceticacid, 2-phenylethyl ester	11,24	15,23	72,3 1	201,4 8	66,78	173,6 3	57,28	174,4 1	20,6	24,71	0,94	1,63	40,29	62,05	44,9	49,86	65,15	103,71	55,96	65,76	0,8506

Citronellylformate	1,83	4,36	1,5	2,3	1,96	3,24	5,5	8,15	2,43	3,57	0	0	0	0	2,34	3,43	0,86	1,73	0,98	1,95	0,2500
Decanoicacid, ethylester	35,94	54,94	74,85	103,07	79,49	118,04	34,33	42,45	137,25	122,89	5,87	5,67	48,82	88,46	61,37	54,48	77,56	95,11	36,23	41,79	0,3916
Dihydrocitronellolacetate	0,37	0,79	2,43	3,23	1,59	3,82	1,7	3,34	1,12	2,35	0	0	0,63	1,12	1,07	2,03	0	0	0,44	0,88	0,4911
Ethylacetate	2,21	4,76	11,94	32,17	12,13	32,05	16,53	42,46	36,14	132,13	0	0	2,47	3,96	10,81	12,07	3,8	7,61	21,35	40,94	0,9622
Hexadecanoicacid, ethylester	1,92	3,66	1,34	2,84	6,6	12,31	0,78	2,12	2,82	5,14	0	0	2,47	5,91	2,43	3,3	0,79	1,59	0,18	0,35	0,4084
Hexanoicacid, ethylester	3,36	5,24	7,33	8,98	7,09	15,47	1,98	2,96	6,57	10,71	0,75	1,3	6,16	3,38	6,97	7,21	6,25	6,6	8,25	9,34	0,9117
Isopentylformate	2,02	3,5	3,16	5,62	0,21	0,83	0,4	0,94	2,87	5,72	1,72	2,98	0,63	1,12	1,4	2,29	5,15	7,08	1,98	2,66	0,1540
Isopentyl-isovalerate	1,07	1,65	2,12	3,42	2,55	4,68	4,03	6,36	3,3	5,43	4,87	6,41	1,59	2,32	3,17	4,8	2,73	2,83	0,51	1,02	0,4470
Octanoicacid, ethylester	9,02	12,24	15,25	21,12	10,47	15,02	6,43	7,36	25,3	46,48	2,05	3,55	13,54	16,91	13,23	11,53	11,81	10,56	10,57	9,19	0,9127
Tetradecanoicacid, ethylester	2,99	4,29	4,29	8,6	10,52	20,23	2,76	4,46	9,79	12,11	0	0	9,29	9,86	6,02	5,37	11,59	12,22	3,82	7,19	0,4956
2-Ethenyloxy ethanol	0,88	2,84	4,31	9,16	13,17	48,4	106,66	384,21	5,16	10,2	85,81	148,64	0,2	0,53	6,93	16,15	0	0	0,55	1,09	0,6745
2-Decanone	0,29	0,67	1,97	3,5	2,15	4,52	0,81	1,63	1,73	2,37	0,99	1,72	0,27	0,72	1,34	2,31	1,96	2,61	0	0	0,6572
2-Nonanone	3,82	6,86	5,27	5,6	2,43	2,98	4,01	4,54	7,67	16,77	7,92	9,05	6,89	4,88	4,5	6,75	13,06	13,78	5,47	5,16	0,7434
2-Piperidinone	1,72	4,29	5,94	12,77	8,18	18,14	2,7	6,25	2,14	4,23	1,89	3,27	1,72	3,41	1,45	3,22	1,85	3,71	0	0	0,6275
2-Undecanone	3,72	7,5	3,05	5,29	1,28	1,79	2,95	3,67	3,63	3,41	2,7	4,67	4,3	4,91	2,85	2,2	5,61	3,79	1,32	1,33	0,6960
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl	5,74	8,43	9,53	13,18	12,65	14,92	18,24	25,87	11,95	7,74	11,57	14,15	11,88	12,92	9,05	9,19	15,06	13	7,53	7,97	0,3644
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl	5,02	7,9	10,7	12,49	13,49	13,51	19,4	25,19	13,83	7,51	11,57	14,15	12,99	12,74	11,61	8,46	13,39	12	7,71	7,76	0,3861
3-Methyl-4-heptanone	0,2	0,4	1,58	2,63	1,46	2,36	1,85	3,01	1,03	1,9	1,84	3,19	2,4	2,75	1,84	2,45	4,36	3,36	1,89	3,61	0,0051*
5-Heptyldihydro-2(3H)-Furanone	1,46	3,53	1,44	3,05	3,7	7,97	14,37	31,41	4,52	7,39	0	0	20,03	26,89	3,74	4,7	24,35	18,55	3,34	6,69	0,1054
Camphor	6,36	7,47	11,03	7,81	14,75	9,62	11,47	8,61	14,59	9,14	5,53	4,94	13,27	5,89	11,23	5,56	14,37	4,12	7,69	5,55	0,4869
Delta-nonalactone	4,42	8,03	3,54	7,03	12,86	14,11	13,83	22,66	10,61	8,06	2,21	3,83	9,98	14,04	5,74	7,52	12,48	13,07	7,71	7,76	0,7424
Gamma-decalactone	0,39	0,94	1,33	3	1,63	2,95	1,78	6,68	0,48	1,41	0,12	0,2	0	0	4,03	4,88	0	0	0,07	0,14	0,1824
Gamma-dodecalactone	3,74	10,66	0,96	2,26	5,45	9,11	20,46	33,76	6,62	7,98	9,3	16,11	22,99	25,42	4,77	5,91	31,75	9,09	4,75	6,33	0,0002*

(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

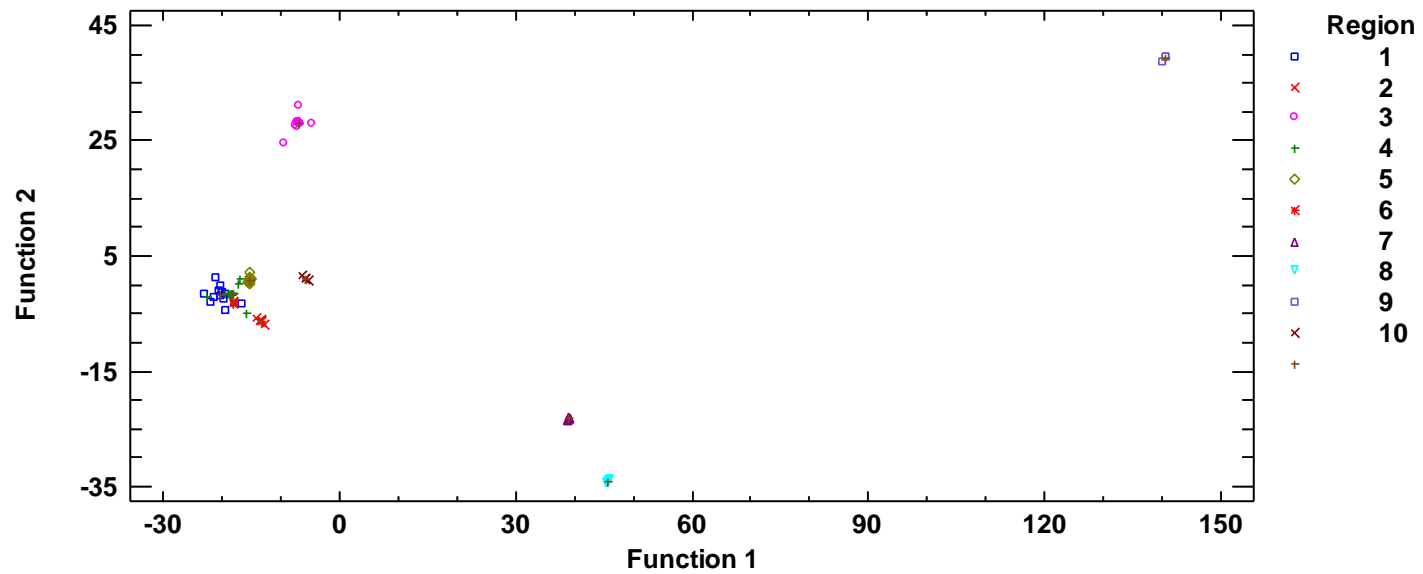
Εξετάστηκε ακόμη και αν μπορεί με διακριτική ανάλυση (discriminant analysis) να επιτευχθεί διαχωρισμός σύμφωνα με την περιοχή ανάμεσα σε φέτες που είχαν την ίδια συσκευασία. Χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των συχνότερα απαντούμενων ενώσεων και στις φέτες βαρελιού δεν επετεύχθη διαχωρισμός ανά περιοχή.

Στις φέτες δοχείου ωστόσο, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων των διαφόρων περιοχών και διαπιστώθηκε σαφής διαχωρισμός μεταξύ των περιοχών σε ποσοστό 97,56%. Οι μόνες περιοχές που η διάκριση μεταξύ των δειγμάτων τους δεν είναι πλήρης είναι η Ήπειρος και η Κεντρική Μακεδονία. Οι ουσίες που συνετέλεσαν περισσότερο στη διάκριση των δειγμάτων ήταν οι Dodecane, Tetradecane, Phenol, Tetradecanol, Benzaldehyde, tetrahydro-6-propyl-2H-Pyran-2-one, Heptanal. Αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 6.3.1.6 και το διάγραμμα 6.3.1.7.

Πίνακας 6.3.1.6: Ταξινόμηση των δειγμάτων φέτας δοχείου διαφόρων περιοχών , με κριτήριο τη συγκέντρωση (ppm) των βασικότερων πτητικών ουσιών τους.

Περιοχή	Μέγεθος ομάδας	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	13	12	0	0	1	0	0	0	0	0	0
		92,31%	0,00%	0,00%	7,69 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
2	8	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0
		0,00%	100,00 %	0,00%	0,00 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
3	12	0	0	12	0	0	0	0	0	0	0
		0,00%	0,00%	100,00 %	0,00 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
4	13	1	0	0	12	0	0	0	0	0	0
		7,69%	0,00%	0,00%	92,31 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
5	13	0	0	0	0	13	0	0	0	0	0
		0,00%	0,00%	0,00%	0,00 %	100,00 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
6	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
		0,00%	0,00%	0,00%	0,00 %	0,00%	100,00 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
7	7	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0
		0,00%	0,00%	0,00%	0,00 %	0,00%	0,00%	100,00 %	0,00%	0,00%	0,00%
8	6	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0
		0,00%	0,00%	0,00%	0,00 %	0,00%	0,00%	0,00%	100,00 %	0,00%	0,00%
9	3	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
		0,00%	0,00%	0,00%	0,00 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00 %	0,00%
10	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
		0,00%	0,00%	0,00%	0,00 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	100,00 %

(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα,3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)



Διάγραμμα 6.3.1.7: Διάκριση των δειγμάτων φέτας δοχείου διαφόρων περιοχών, με κριτήριο την συγκέντρωση (ppm) των βασικότερων πτητικών ουσιών τους

(1=Ήπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

Εξετάζοντας το διάγραμμα παρατηρούμε, ότι υπάρχει σαφής διάκριση των δειγμάτων που προέρχονται από την Αττική (πάνω δεξιά), τη Στερεά Ελλάδα (στη μέση κάτω), το Βόρειο Αιγαίο (στη μέση κάτω), τη Θεσσαλία (πάνω αριστερά) και τη Δυτική Μακεδονία. Λιγότερο εμφανές είναι ότι ξεχωρίζουν και αυτά από την Πελοπόννησο και τη Δυτική Ελλάδα, ενώ μεταξύ των άλλων περιοχών (της Ηπείρου, της Κεντρικής Μακεδονίας και της Ανατολικής Μακεδονία-Θράκης) δεν διακρίνεται κάποια διαφοροποίηση.

Πίνακας 6.3.1.8. Μέσος όρος των συγκεντρώσεων των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ενώσεων τυριού φέτας δοχείου διαφόρων περιοχών και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις τυπικές αποκλίσεις

Περιοχή	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
Αριθμός δειγμάτων	13		8		12		13		13		3		7		6		3		4	
	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD
9-Decenoic acid	9,40	18,53	29,29	32,32	25,97	37,23	25,74	47,58	50,89	39,47	30,86	27,42	75,12	133,54	25,06	36,81	36,63	44,00	10,20	18,07
Aceticacid	331,2 2	408,1 6	663,59	566,45	759,00	912,06	1671,6 2	3063,8 3	1390,7 0	727,71	1352,6 2	1845,3 5	1219,5 8	1502,3 0	745,24	519,51	947,03	1230,0 5	346,1 4	262,3 0
Benzoicacid	30,14	30,83	56,99	40,52	57,90	48,25	98,16	161,94	118,11	92,10	69,03	60,20	54,51	46,35	70,88	41,48	62,40	67,72	56,18	46,38
Butanoicacid	294,5 7	556,2 2	1540,7 4	1432,3 7	595,82	880,80	832,73	1619,8 1	2243,2 8	1311,2 7	338,44	407,07	639,50	922,89	1439,9 5	1175,3 3	829,66	653,66	286,9 1	247,1 8
Decanoicacid	516,6 0	931,6 0	1736,7 9	1644,0 2	1552,1 3	1536,7 4	1666,6 4	2732,5 6	3191,0 7	1697,9 6	788,19	1156,0 5	1249,4 6	2030,5 8	1694,7 5	1649,3 4	2058,6 4	2064,8 2	759,1 1	940,8 9
Dodecanoicacid	44,38	80,10	123,59	115,61	159,40	171,36	199,89	362,93	285,80	156,74	97,26	146,82	147,12	228,42	162,87	218,32	192,56	177,51	70,52	95,68
Heptanoicacid	6,22	9,29	22,22	21,99	14,37	12,69	15,32	21,80	30,13	16,90	8,38	10,46	15,79	21,44	105,69	205,17	15,85	11,70	13,73	15,58
Hexanoicacid	476,3 6	709,3 2	2030,4 0	1947,2 8	939,38	976,65	1010,0 6	1408,7 6	2946,0 6	1603,2 0	578,42	625,43	1021,1 1	1263,8 2	1923,0 2	1454,3 2	1129,1 4	661,52	599,7 7	905,2 8
Isovalericacid	0,34	1,11	13,49	38,17	1,67	5,78	4,77	9,32	1,81	5,10	3,82	6,61	0,00	0,00	3,35	4,05	6,15	10,65	7,56	10,72
Nonanoicacid	7,41	11,30	25,66	24,86	21,15	21,88	23,37	36,18	40,60	20,91	16,78	22,30	20,79	28,99	27,41	27,74	24,95	17,75	14,19	16,54
Octanoicacid	484,7 9	717,9 9	1560,0 5	1567,8 7	1129,6 5	961,38	1299,2 5	1866,7 6	2467,7 3	1320,7 3	634,32	797,85	1283,6 3	2010,2 4	1411,7 9	865,51	1540,2 8	1216,0 0	810,1 0	919,9 4
Pentanoicacid	2,66	4,49	12,43	11,57	6,08	7,85	8,71	15,39	17,23	11,24	5,80	7,10	5,60	5,66	12,53	11,01	4,86	4,02	4,11	3,25
Propanoicacid	4,57	7,77	1,63	3,95	10,16	18,88	39,75	115,83	15,16	22,32	8,11	14,04	43,94	80,08	11,30	13,95	18,36	23,77	3,38	4,93
Tetradecanoicacid	2,84	5,27	11,68	18,43	52,78	70,53	72,06	141,04	61,48	41,95	44,99	77,93	59,23	91,28	34,18	59,93	63,32	79,41	12,58	15,70
Undecanoicacid	1,37	3,95	9,07	9,08	10,67	11,91	18,03	40,53	12,42	9,82	137,05	237,20	3,40	5,28	5,98	8,49	9,02	9,21	4,49	6,03

2,2-Dimethylbutane	0,10	0,14	1,16	2,15	1,38	1,24	0,42	1,24	1,08	1,39	0,00	0,00	1,22	2,98	0,46	1,13	2,08	2,94	1,40	2,80
3-Methyl-hexane	0,12	0,17	1,33	1,75	1,57	2,07	1,13	2,25	1,25	1,96	0,25	0,44	13,75	29,76	1,67	3,06	1,82	3,14	0,05	0,09
Decane	1,88	2,19	3,72	3,12	1,64	1,47	5,76	10,77	4,28	2,17	3,62	3,97	3,35	1,46	3,46	2,64	2,55	2,38	2,39	2,21
Dodecane	0,55	0,69	2,97	3,04	1,69	2,12	4,97	13,15	4,21	3,08	0,76	0,92	3,01	2,41	3,99	3,62	3,19	3,91	1,51	1,55
Nonane	1,61	2,16	4,19	2,87	3,20	3,94	2,03	2,24	2,65	1,82	2,20	1,69	4,45	3,36	3,06	2,59	2,11	1,17	1,75	1,37
Tetradecane	0,64	1,39	0,57	1,16	0,35	0,69	0,39	0,92	1,96	3,08	0,00	0,00	3,72	3,74	4,21	5,56	2,86	2,49	0,07	0,13
Tridecane	0,58	0,95	2,52	3,26	1,08	1,64	1,55	3,61	4,81	5,60	0,80	1,23	5,91	4,21	3,28	2,59	1,24	2,15	0,06	0,13
Undecane	1,17	1,61	2,62	1,81	1,53	1,65	1,46	2,70	3,73	2,67	0,42	0,42	7,72	9,28	2,44	0,96	3,06	1,89	2,26	1,77
Styrene	1,37	3,01	3,13	5,86	1,95	2,74	0,44	0,94	4,64	15,75	2,28	3,95	2,70	5,50	1,84	2,58	5,27	9,12	3,57	7,13
Tetrahydro-citronellene	0,79	1,63	1,25	2,56	2,06	4,24	0,32	0,69	1,90	2,66	1,30	2,26	5,99	14,84	2,32	2,48	0,00	0,00	0,00	0,00
1-Propanol	7,92	10,60	0,00	0,00	17,79	28,27	82,94	230,49	120,69	386,81	0,00	0,00	189,26	323,00	3,24	5,55	17,70	26,85	0,74	1,48
Benzeneethanol	14,57	17,49	133,61	340,83	14,79	22,93	24,63	34,06	41,70	49,92	4,43	7,68	36,27	64,72	13,89	8,50	200,62	329,54	12,76	8,77
Decanol	1,34	1,97	1,53	1,70	0,58	0,96	1,21	3,01	1,40	1,93	0,13	0,22	1,67	2,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,72
Dehydro-apofarnesol	0,37	0,69	2,14	3,23	0,98	2,33	3,90	7,79	2,05	3,62	3,13	5,42	1,10	2,35	4,38	7,25	5,88	7,41	0,98	1,95
Dihydrocitronellol	2,80	5,10	4,97	6,44	5,61	4,89	4,48	6,08	8,13	6,57	4,34	6,82	3,09	2,95	3,59	2,76	3,28	3,67	3,78	3,89
Dodecanol	1,59	4,87	0,95	1,71	3,85	5,17	5,39	14,53	5,44	8,27	1,31	2,26	4,55	6,39	3,83	3,13	0,00	0,00	3,33	4,28
Ethanol	251,5 4	298,3 1	361,72	284,72	617,71	857,64	538,44	811,63	1437,2 7	2161,3 4	205,87	197,68	761,82	552,38	458,68	193,67	684,52	416,20	513,9 0	565,6 6
Farnesol	0,58	1,12	2,77	3,18	2,57	3,56	6,09	8,94	2,92	4,06	3,13	5,42	1,10	2,35	3,88	3,68	5,88	7,41	1,19	1,86
Hexadecanol	1,95	4,84	2,00	3,59	1,05	2,31	0,16	0,59	0,98	2,36	0,09	0,16	3,31	7,87	0,70	1,10	2,41	4,18	0,22	0,44
Phenol	0,83	1,47	2,21	3,52	1,10	2,22	1,02	2,17	2,17	1,99	0,52	0,74	2,52	3,47	2,23	3,68	0,90	0,82	0,87	1,21
Sesquilandulol	0,49	1,19	2,12	3,15	0,98	2,33	5,14	8,39	2,28	3,75	0,00	0,00	0,90	2,38	3,11	3,96	4,73	8,20	0,98	1,95
Tetradecanol	0,26	0,49	2,36	3,23	1,02	2,03	2,07	4,43	3,78	5,93	0,09	0,16	4,74	7,53	0,39	0,95	0,00	0,00	0,00	0,00

Tetrahydro-lavandulol	0,65	1,35	0,47	0,93	2,40	4,23	3,34	6,85	3,44	6,01	4,07	7,05	2,12	2,84	2,05	2,67	2,38	2,29	0,53	1,06
Tridecanol	1,98	4,90	1,91	2,41	4,24	5,00	2,30	5,87	3,64	5,40	3,63	3,68	1,58	2,15	0,74	1,15	4,34	5,44	3,20	3,49
Benzaldehyde	0,95	0,80	1,75	2,05	3,19	4,33	5,90	12,29	6,74	7,58	9,32	13,47	3,68	4,68	2,83	2,67	2,17	2,19	1,30	1,01
Decanal	0,92	1,41	1,74	2,61	1,11	2,48	3,08	5,38	2,57	3,89	7,48	10,62	2,82	2,93	3,66	6,74	2,89	2,74	2,86	1,72
Dihydro-apofarnesal	0,27	0,53	0,88	2,50	1,72	2,93	4,04	7,99	3,06	3,98	0,00	0,00	0,90	2,38	2,36	2,89	1,15	1,99	0,00	0,00
Heptanal	0,48	0,86	0,35	1,00	0,48	1,11	0,63	1,56	0,85	2,08	0,00	0,00	1,37	2,41	2,92	3,68	1,70	2,94	1,63	1,90
Nonanal	1,64	2,41	3,81	2,63	1,86	3,90	6,94	16,60	5,39	4,77	1,03	1,55	4,65	4,86	2,33	1,41	11,29	16,72	2,81	1,78
2-Hydroxy-propanoic acid, ethyl	3,08	6,22	0,42	1,19	0,09	0,32	2,92	5,33	4,39	15,82	4,67	8,08	2,75	5,35	0,73	1,79	0,00	0,00	4,65	9,31
Aceticacid, 2-phenylethyl ester	12,05	16,36	115,32	288,23	78,23	214,93	70,49	192,40	10,60	9,43	0,94	1,63	40,29	62,05	44,15	54,40	77,66	123,27	55,96	65,76
Citronellylformate	0,55	1,13	1,38	2,52	1,76	2,90	6,40	8,78	2,80	3,99	0,00	0,00	0,00	0,00	3,42	4,00	1,15	1,99	0,98	1,95
Decanoicacid, ethylester	28,61	43,88	47,87	55,05	43,03	83,64	27,06	42,80	138,21	132,96	5,87	5,67	48,82	88,46	34,60	31,84	31,08	24,70	36,23	41,79
Dihydrocitronellolacetate	0,35	0,82	1,38	1,90	0,99	2,31	1,44	3,54	1,37	2,69	0,00	0,00	0,63	1,12	1,36	2,43	0,00	0,00	0,44	0,88
Ethylacetate	1,27	1,90	21,68	45,98	19,02	39,24	20,34	46,58	8,72	28,05	0,00	0,00	2,47	3,96	3,54	3,35	0,00	0,00	21,35	40,94
Hexadecanoicacid, ethylester	2,19	4,03	0,88	1,78	2,52	4,81	0,96	2,33	3,30	5,56	0,00	0,00	2,47	5,91	2,20	3,41	0,00	0,00	0,18	0,35
Hexanoicacid, ethylester	2,23	1,87	5,63	7,24	3,40	8,83	2,30	3,19	6,01	11,04	0,75	1,30	6,16	3,38	6,36	8,18	3,25	3,32	8,25	9,34
Isopentylformate	2,27	3,83	2,84	4,40	0,33	1,04	0,49	1,03	0,00	0,00	1,72	2,98	0,63	1,12	2,03	2,90	1,69	1,91	1,98	2,66
Isopentyl-isovalerate	1,32	1,75	1,86	2,07	1,32	2,91	4,15	6,93	3,72	6,36	4,87	6,41	1,59	2,32	1,17	1,32	3,64	2,66	0,51	1,02

Octanoicacid, ethylester	7,05	8,66	9,60	9,82	6,76	13,06	5,51	7,36	28,91	55,82	2,05	3,55	13,54	16,91	7,82	8,57	7,23	6,43	10,57	9,19
Tetradecanoicacid, ethylester	2,79	4,09	0,55	1,14	1,18	1,90	2,31	3,54	11,03	14,10	0,00	0,00	9,29	9,86	6,23	4,90	6,13	6,72	3,82	7,19
2-Ethenyloxy ethanol	0,91	3,16	2,96	6,72	20,85	60,49	131,27	425,46	5,33	11,72	85,81	148,64	0,20	0,53	1,45	2,80	0,00	0,00	0,55	1,09
2-Decanone	0,33	0,74	0,72	1,17	2,01	4,62	0,33	0,80	2,08	2,36	0,99	1,72	0,27	0,72	2,46	2,71	0,77	1,33	0,00	0,00
2-Nonanone	4,16	7,57	5,41	5,93	1,89	2,06	4,04	4,99	3,44	3,56	7,92	9,05	6,89	4,88	7,75	7,88	17,42	13,09	5,47	5,16
2-Piperidinone	2,11	4,70	2,11	3,65	1,74	3,38	3,32	6,83	2,32	4,76	1,89	3,27	1,72	3,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2-Undecanone	3,74	8,19	3,90	7,30	1,43	1,87	2,84	3,87	3,16	3,34	2,70	4,67	4,30	4,91	3,76	2,33	5,22	4,55	1,32	1,33
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pen	4,17	5,38	7,14	7,00	12,15	13,66	16,10	27,50	13,23	8,56	11,57	14,15	11,88	12,92	7,16	3,93	9,80	9,36	7,53	7,97
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pro	3,18	3,94	7,17	5,91	13,91	12,53	17,52	26,82	14,08	8,29	11,57	14,15	12,99	12,74	10,45	4,73	7,57	3,64	7,71	7,76
3-Methyl-4-heptanone	0,16	0,37	1,33	2,07	1,58	1,88	1,26	2,24	1,50	2,16	1,84	3,19	2,40	2,75	1,86	1,98	3,25	3,09	1,89	3,61
5-Heptyldihydro- 2(3H)-Furanone	1,80	3,86	0,00	0,00	4,85	9,42	10,73	26,51	5,24	7,62	0,00	0,00	20,03	26,89	3,36	3,97	17,44	15,15	3,34	6,69
Camphor	5,44	6,93	13,20	9,48	11,87	7,50	11,29	9,53	15,92	10,33	5,53	4,94	13,27	5,89	13,13	5,24	15,90	3,40	7,69	5,55
Delta-nonolactone	2,45	3,90	3,51	6,27	12,98	12,98	10,67	23,03	12,05	8,60	2,21	3,83	9,98	14,04	7,61	7,40	6,37	5,64	7,71	7,76
Delta-decalactone	0,41	0,99	0,69	1,95	1,51	3,59	1,85	5,07	0,59	1,52	0,92	1,59	0,89	1,20	0,36	0,87	1,02	1,77	0,00	0,00

Gamma-decalactone	0,48	1,03	2,59	4,09	2,43	3,48	2,18	7,40	0,40	1,38	0,12	0,20	0,00	0,00	3,94	4,68	0,00	0,00	0,07	0,14
Gamma-dodecalactone	4,60	11,74	0,16	0,46	5,57	9,19	12,13	26,33	7,43	8,23	9,30	16,11	22,99	25,42	5,25	6,43	27,30	2,30	4,75	6,33

(1=Ήπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

6.3.2. Επίδραση της περιοχής παραγωγής στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

Όπως διαπιστώνουμε κι απ' τον πίνακα 6.3.2.1 δεν υπάρχει δυνατότητα διάκρισης με βάση την περιοχή με κριτήριο τις παραμέτρους του οργανοληπτικού ελέγχου, καθώς ταξινομήθηκε μόνο 11,02%.

Πίνακας 6.3.2.1: Ταξινόμηση των δειγμάτων διαφόρων περιοχών με βάση τη βαθμολογία που συγκέντρωσαν στον οργανοληπτικό έλεγχο

Περιοχή	Μέγεθος Ομάδας	Ομάδα									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	16	0	0	1	2	1	0	3	4	2	3
		(0,00%)	(0,00%)	(6,25%)	(12,50%)	(6,25%)	(0,00%)	(18,75%)	(25,00%)	12,50%	18,75%
2	18	1	1	2	1	0	0	2	3	4	4
		(5,56%)	(5,56%)	(11,11%)	(5,56%)	(0,00%)	(0,00%)	(11,11%)	(16,67%)	22,22%	22,22%
3	20	0	1	2	4	0	1	3	0	3	6
		(0,00%)	(5,00%)	(10,00%)	(20,00%)	(0,00%)	(5,00%)	(15,00%)	(0,00%)	15,00%	30,00%
4	15	0	0	1	2	0	0	8	1	0	3
		(0,00%)	(0,00%)	(6,67%)	(13,33%)	(0,00%)	(0,00%)	(53,33%)	(6,67%)	0,00%	20,00%
5	19	0	1	2	4	1	0	3	1	1	6
		(0,00%)	(5,26%)	(10,53%)	(21,05%)	(5,26%)	(0,00%)	(15,79%)	(5,26%)	5,26%	31,58%
6	3	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(33,33%)	(33,33%)	(0,00%)	33,33%	0,00%
7	8	0	0	0	3	0	0	2	1	1	1
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(37,50%)	(0,00%)	(0,00%)	(25,00%)	(12,50%)	12,50%	12,50%
8	11	1	1	0	2	0	0	1	1	4	1
		(9,09%)	(9,09%)	(0,00%)	(18,18%)	(0,00%)	(0,00%)	(9,09%)	(9,09%)	36,36%	9,09%
9	4	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1
		(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(25,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(25,00%)	(0,00%)	25,00%	25,00%
10	4	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2
		(0,00%)	(25,00%)	(0,00%)	(25,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	0,00%	50,00%

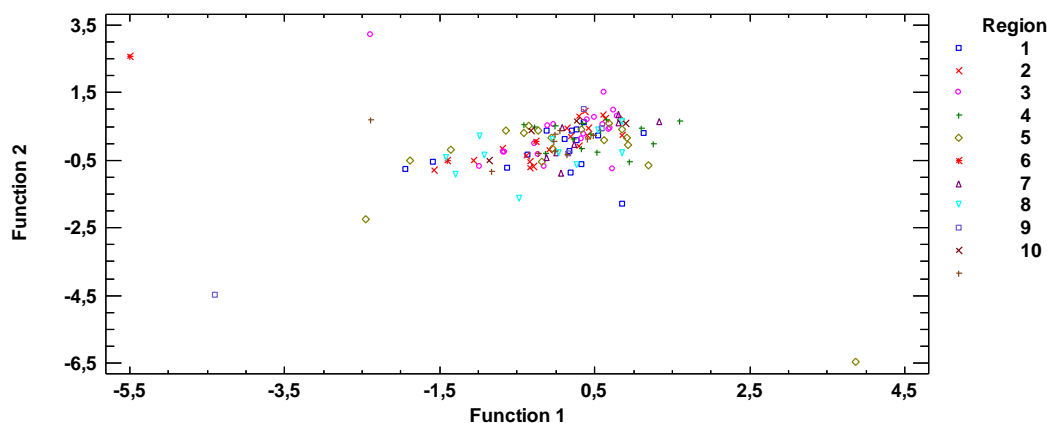
(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

Πίνακας 6.3.2.2 :Βαθμολογία (Μ.Ο. και SD)των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών δειγμάτων φέτας διαφόρων περιοχών

Περιοχή	1		2		3		4		5		6	7	8		9		10				
Μετρήσεις	16		18		20		15		19		3	8	11		4		4				
	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	Βαθμολογία	SD	P value
Υφή	28,0 128	3,178 04	28,7 317	2,975 44	29,4 941	3,192 3	29,3 496	3,270 24	28,2 482	3,496 23	27,0 882	4,74 492	29,0 085	3,040 58	26,9 612	3,935 47	25,3 9	11,2 902	29, 634 1	3,8315 1	0,5432.
Γεύση	31,4 516	5,400 93	31,9 954	4,953 2	32,8 264	4,611 5	33,7 588	5,545 22	31,6 504	4,963 96	31,3 285	8,21 306	33,8 958	2,914 56	30,9 535	4,065 74	31,3 425	8,01 519	31, 256 1	7,1901 8	0,8989
Χρώμα	8,13 977	0,712 607	8,22 68	0,601 072	8,43 818	0,546 603	8,71 803	0,409 668	8,17 044	0,955 274	6,99 788	1,32 382	8,65 093	0,488 876	7,99 339	0,693 908	7,47	2,45 593	8,2 456 8	0,8433 67	0,0178*
Σύνολο	67,5 661	8,446 23	68,9 527	7,686 45	70,8 12	7,437 03	71,8 257	8,314 51	67,9 761	8,797 7	65,8 312	13,5 809	71,5 553	5,744 31	65,9 081	7,828 29	64,2	21,6 949	69, 135	11,680 9	0,6814

(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία

Όπως παρατηρούμε και στον παραπάνω πίνακα(5.2.3.8), μόνο η διαφορά ως προς το χρώμα είναι στατιστικά σημαντική.



Διάγραμμα 6.3.2.3: Διάκριση των δειγμάτων ως προς την περιοχή με βάση τη βαθμολογία που συγκέντρωσαν στον οργανοληπτικό έλεγχο

(1=Ήπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

6.3.3. Επίδραση της περιοχής παραγωγής στα χημικά χαρακτηριστικά του τυριού φέτα

Κατηγοριοποίηση ως προς την περιοχή χρησιμοποιώντας ως κριτήριο διάκρισής τα χημικά χαρακτηριστικά επιτεύχθηκε μόλις κατά 21,19%

Πίνακας 6.3.3.1: Ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την περιοχή με βάση τη συγκέντρωσή τους (%) σε λίπος, πρωτεΐνες, υγρασία και αλάτι

Περιοχή	Μέγεθος ομάδας	Περιοχή									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	16	56,25%	6,25%	0,00%	6,25%	6,25%	6,25%	0,00%	0,00%	18,75%	0,00%
2	17	11,76%	17,65%	5,88%	5,88%	23,53%	5,88%	5,88%	5,88%	11,76%	5,88%
3	20	30,00%	5,00%	5,00%	10,00%	15,00%	10,00%	10,00%	0,00%	5,00%	10,00%
4	16	25,00%	18,75%	6,25%	6,25%	12,50%	12,50%	6,25%	0,00%	6,25%	6,25%
5	19	0,00%	0,00%	0,00%	15,79%	26,32%	15,79%	10,53%	0,00%	26,32%	5,26%
6	3	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	66,67%	33,33%	0,00%	0,00%	0,00%
7	8	12,50%	0,00%	12,50%	12,50%	25,00%	0,00%	37,50%	0,00%	0,00%	0,00%
8	11	9,09%	18,18%	0,00%	18,18%	0,00%	0,00%	18,18%	0,00%	27,27%	9,09%
9	4	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	50,00%	25,00%	25,00%	0,00%
10	4	0,00%	0,00%	0,00%	25,00%	0,00%	25,00%	25,00%	0,00%	25,00%	0,00%

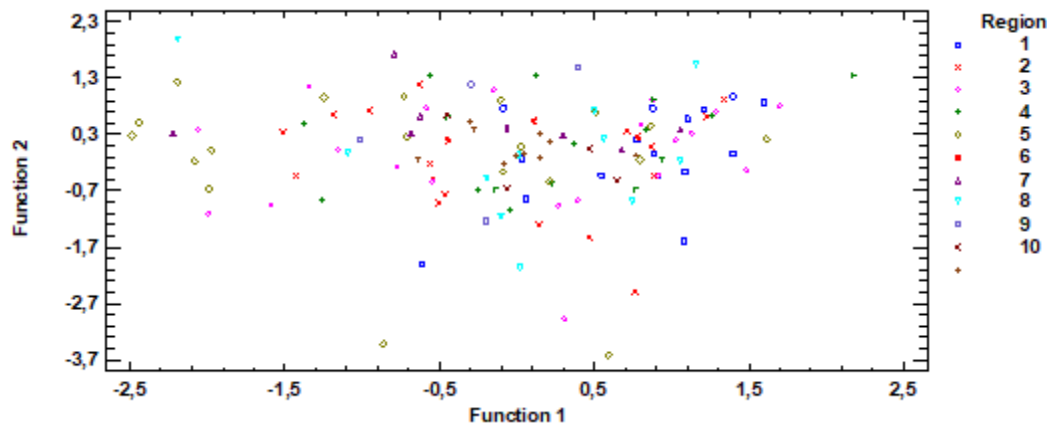
(1=Ήπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

Πίνακας 6.3.3.2: Χημική σύσταση (Μ.Ο., SD) δειγμάτων φέτας διαφόρων περιοχών

Περιοχή	1		2		3		4		5		6		7		8		
Αριθμός δειγμάτων	16		17		20		16		19		3		8		11		
	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C	SD	C
Λίπος	24,58	1,49	25,11	1,89	25,23	2,36	24,62	2,06	24,60	2,95	22,96	2,73	24,51	1,32	25,20	2,68	24,
Πρωτεΐνη	18,99	1,76	21,19	2,42	20,93	3,14	20,13	2,41	22,49	3,43	20,12	1,74	21,09	2,38	20,89	2,31	21,
Υγρασία	53,26	2,23	51,51	2,61	51,73	3,72	52,91	2,90	51,41	4,38	54,50	2,53	52,93	1,20	51,87	3,55	52,
Αλάτι	1,83	0,45	1,78	0,36	1,77	0,40	1,83	0,34	1,74	0,45	1,81	0,17	1,81	0,21	1,70	0,35	1,

(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

Όπως διαπιστώνουμε και απ' τον προηγούμενο πίνακα (6.3.3.2), οι διαφορές δεν είναι στατιστικά σημαντικές



Διάγραμμα 6.3.3.3.: Ταξινόμηση των δειγμάτων διαφόρων περιοχών με κριτήριο την % χημική τους σύσταση

(1=Ηπειρος, 2=Δυτική Ελλάδα, 3=Θεσσαλία, 4=Κεντρική Μακεδονία, 5=Πελοπόννησος, 6=Ανατολική Μακεδονία-Θράκη, 7=Βόρειο Αιγαίο, 8=Στερεά Ελλάδα, 9=Αττική, 10=Δυτική Μακεδονία)

7.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι ο προσδιορισμός των υπεύθυνων για το άρωμα πτητικών ουσιών του τυριού φέτα, που παράγεται σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας και έχει ωριμάσει σε διαφορετικούς χρόνους και διατηρηθεί σε διαφορετικές συσκευασίες (βαρέλι, δοχείο).

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Λαμβάνοντας υπόψη τις προδιαγραφές όπως αυτές ορίζονται από το πρότυπο της φέτας (ΦΕΚ8/Β/11.1.94, 101/Β/16.2.94) διαπιστώνουμε:

Σχεδόν όλα τα δείγματα (95,76%) είχαν υγρασία $\leq 56\%$. Μόνο 5 δείγματα είχαν υγρασία 57-60%, οπότε ήταν εκτός προδιαγραφών

Η λιποπεριεκτικότητα επί ξηρού όλων των δειγμάτων ήταν $>43\%$, δηλαδή εντός προδιαγραφών όπως ορίζονται από το πρότυπο της φέτας

- ✓ με βάση τη χημική σύσταση του τυριού, δεν επιτυγχάνεται διάκριση ως προς τη συσκευασία, την ηλικία ή την περιοχή

- Ως προς τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

Με βάση το μέσο όρο της συνολικής βαθμολογίας που συγκέντρωσαν από τους δοκιμαστές στον οργανοληπτικό έλεγχο: το 78,81% των δειγμάτων προσδιορίστηκαν ως «πολύ καλό» (62-81), το 16,95% ως «καλό» (42-61), το 0,03% ως «εξαιρετικό» (82-100) και μόλις το 0,008% ως «μη ικανοποιητικό»

- ✓ η επεξεργασία των αποτελεσμάτων του οργανοληπτικού ελέγχου δεν καθιστά εφικτή τη διάκριση ούτε ως προς τη συσκευασία, ούτε ως προς την ηλικία ούτε ως προς την περιοχή

- Ως προς τη συγκέντρωση των πτητικών ουσιών υπεύθυνων του αρώματος στο τυρί φέτα

- ✓ ο προσδιορισμός του συνόλου της συγκέντρωσης των πτητικών ουσιών υπεύθυνων του αρώματος στο τυρί φέτα, ανά κατηγορία ενώσεων καθιστά εφικτή τη διάκριση ως προς τη συσκευασία του τυριού

- ✓ ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ουσιών υπεύθυνων του αρώματος, καθιστά εφικτή τη διάκριση ως προς την ηλικία του τυριού για τις ηλικίες των 5, 9 και 10-11 μηνών. Για τις υπόλοιπες ηλικιακές ομάδες δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική διαφορά.

- ✓ ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των συχνότερα απαντούμενων πτητικών ουσιών υπεύθυνων του αρώματος, καθιστά εφικτή τη διάκριση ως προς την περιοχή του τυριού σε ποσοστό 85%. Διαχωρίζονται κυρίως τα δείγματα από την Πελοπόννησο, το Βορειο Αιγαίο, την Αττική, τη Στερεά Ελλάδα και την Κεντρική Μακεδονία

- ✓ η στατιστική επεξεργασία των συγκεντρώσεων των υπεύθυνων του αρώματος ουσιών των δειγμάτων φέτας δοχείου έδειξε ότι μπορούν να διαχωριστούν με βάση την ηλικία

- ✓ η στατιστική επεξεργασία των συγκεντρώσεων των υπεύθυνων του αρώματος ουσιών των δειγμάτων φέτας δοχείου έδειξε ότι μπορούν να διαχωριστούν με βάση την περιοχή. Μόνο μεταξύ Ηπείρου και Κεντρικής Μακεδονίας η διάκριση δεν είναι πλήρης

✓ Βιβλιογραφία

Ελληνική

- Αθανασόπουλος Π.Ε. (2001). Αρχές ποιοτικού ελέγχου των τροφίμων. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων
- Αλεξάνδρου Ν.Ε., Βαρβόγλης Α.Γ. (1986). Οργανική Χημεία. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
- Ανυφαντάκης Ε.Μ. (1993). Τυροκομία. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα-Πειραιάς
- Ανυφαντάκης Ε.Μ. (1994). Χημεία και Ανάλυση του Γάλακτος. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα-Πειραιάς
- Ανυφαντάκης Ε.Μ. (2004). Τυροκομία: Χημεία-Φυσικοχημεία-Μικροβιολογία. (Β' έκδοση), Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα
- Ανυφαντάκης Ε.Μ., Καλαντζόπουλος Γ.Κ. (1993). Γαλακτοκομία, τόμος πρώτος. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα-Πειραιάς
- Ανυφαντάκης Ε.Μ., Καλαντζόπουλος Γ.Κ. (1993). Γαλακτοκομία, τόμος δεύτερος. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα-Πειραιάς
- Δεμερτζής Π., Α. Μπαδέκα, Μ. Τασιούλα, Προχωρημένα Μαθήματα Χημείας και Βιοχημείας Τροφίμων “Ενώσεις αρώματος επιλεγμένων τροφίμων (γαλακτοκομικά, κρασί, κρέας, κακάο-σοκολάτα)”
- Ζερφυρίδης Γ.Κ. (2001). Τεχνολογία προϊόντων γάλακτος. Ι. Τυροκομία. Εκδόσεις Γιαχουδή, Θεσσαλονίκη.
- Κεχαγιάς Χ. (1994). Τεχνολογία Γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων. Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.
- Κωμαϊτής Μ.Ε. (2002). Μέθοδοι ανάλυσης τροφίμων. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Μάλλιου Κριαρά Σαββούλα, Ηλεκτρονική μύτη
- Πολυσιού Μ.Γ., Ταραντίλης Π.Α. (2003). Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα Ενόργανη Ανάλυση. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Ρούσσης Ι.Γ. (1992). Ανάπτυξη αρώματος-γεύσης στα τυριά, Επιστήμη και Τεχνολογία Γάλακτος, έτος 9^ο, τεύχος 1^ο. Εθνική Επιτροπή Γάλακτος, Αθήνα.
- Στρατάκης -«Να ενταχθεί η Κρήτη στις περιοχές παραγωγής φέτας». ΠΑΤΡΙΣ - Εκδόσεις Α. Μυκωνιάτη Α.Ε.
- Φράγκου Ηλέκτρα, Φέτα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ) Η σημασία της πιστοποίησης στην ελληνική τυροκομία, Δήμητρα
- «Φέτα και άλλα τυριά- Ποιες περιοχές παράγουν Φέτα;». aegean intertrade

B. ΞΕΝΗ

- Addeo F, Neviani E, Mucchetti G & Ledda A (1998). From milk to the cheese: technological criteria determining the quality of the cheese. In basis of the quality of typical Mediterranean animal products. European Association of Animal Production Publication no 90. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Pers.
- Adda, 1986, Degradation of milk fat The degradation of milk fat results in a large number of different volatile flavours
- Alais C. (1984). The cheeses. The enzymes. The modern methods. Science of milk. Principles of the technology of milk and its derivatives. Milan, Italy: Tecniche nuove.

- Beckalski A., Forsyth D., Casey V., Lau B.P-Y., Pepper K. & Seaman S. (2005). Development and validation of a headspace method for determination of furan in food. *Food Additives and Contaminants*, Vol 22,6.
- Behnke U. (1980). Biogenesis of cheese aroma. *Nahrung*, 24.
- Belitz H.D. & Grosch W. (1987a). In *Food Chemistry*. Springer: Berlin.
- Bertozzi L (1991). Trends in milk production and processing, and protection of the quality of classic cheeses. *Scienza e Tecnica Lattiero Casearia* 42.
- Bertozzi L (1995). Designation of origin: quality and specification. *Food quality and preference* 6.
- Bonilauri F (1993). *Memoirs and notes for a history of Parmigiano-Reggiano. A symbol of culture and civilization*. Milano, Italy, Leonardo Arte srl.
- Brunschwing G (1998). Delimitation and characterisation of the “terroir” of central massif (France): elaboration of a methodology and presentation of the intermediate results. *Caesus* 3.
- Calandrelli M, Rubino R, Masoero G, Clementi F, Morone G, Pizzillo M & Nicastrò D (1997). Effect of kid rennet production technology on its microbiological characteristics and on the chemical composition of semicotto goat cheese. *Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia* 48.
- Careri M.P., Manini S., Spagnoli G., Barbieri G. & Bolzoni L. (1994). Simultaneous distillation-extraction and dynamic headspace methods in the GC analysis of Parmesan cheese volatiles.
- Carpino G. (2004). Aroma properties of Ragusano cheese. *Journal of Dairy Science*.
- Castillo M, Jordan MJ, Banon MD, Garrido Laencina J & Lopez MB (1998). Effect of different coagulant enzymes in murciano-granadina fresh goat cheese. Influence on cheese yield. In *basis of the quality of typical Mediterranean animal products*. European Association of Animal Production Publication no 90. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Pers.
- Coulon JB (1997). Influence of the forage on the cheese characteristics. *Caesus* 2.
- Dufosse L., Latrasse A. & Spinnler H.E. (1994). Importance of lactones in food flavours: structure, distribution, sensory properties and biosynthesis. *Science des Aliments*,14.
- Fatma A.M. Hassan, Mona A.M. Abd El- Gawad, A.K. Enab (2012). Flavour compounds in cheese (review). *International Journal of Academic Research*
- Freitas AC & Malcata FX (1996). Influence of milk type, coagulant, salting procedure and ripening time on the final characteristics of picante cheese. *International Dairy Journal*.
- Lecanu L.V., Ducruet C., Jouquand J.J., Gratadoux & Feigenbaum A. (2002). Optimization of headspace SPME for the odor analysis of surface-ripened cheese. *J.Agric.Food Chem*.
- Licitra G, Campo P, Manenti M, Portelli G, Scuderi S, Carpino S & Barbano DM (2000). Composition of Raguano cheese during aging. *Journal of Dairy Science* 83.
- Maga J.A. (1979). Furans in foods. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.
- Martin B, Chamba JF, Coulon JB & Perreard E (1997). Effect of milk chemical composition and clotting characteristics on chemical and sensory properties of Reblochon de savoie cheese. *Journal of Dairy Research* 64.
- Martin B & Coulon JF (1995). Milk production and cheese characteristics. II. Influence of bulk milk characteristics and cheesemaking practices on the characteristics of farmhouse Reblochon de savoie cheese. *Lait* 75.

- Moio L, Dekimpe P.X. Etievant & F.Addeo. (1993). Volatile flavour compounds of water buffalo Mozzarella cheese. *Ital.J.Food Sci.*
- Monnet JC, Berodier F & Badot PM (2000). Characterization and localization of a cheese georegion using edaphic criteria. *Journal of Dairy Science* 83.
- Morand-Fehr P, Rubino R, Boyazoglu J & Le Jaouen JC (1998). Reflection on the history, the present position and the evolution of typical animal products. In basis of the quality of typical Mediterranean animal products. European Association of Animal Production Publication no 90. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Pers.
- Prieto B, Franco I, Fresno JM, Bernardo A & Carballo J (1998). Effect of ripening time and type of rennet on the proteolysis during the ripening of leon cow's milk cheese. In basis of the quality of typical Mediterranean animal products. European Association of Animal Production Publication no 90. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Pers.
- Steffen C., Flueckiger E., Bosset J.O. & Ruegg M. (1987). Swiss-type varieties. In P.F. Fox(Ed.), *Cheese: chemistry, physics and microbiology*. London, Elsevier Applied Science.
- Urbach G. (1993). Relation between cheese flavour and chemical composition. *International Dairy Journal*,3.
- Zantige J. (1999). From tradition to high automation. *Latte* 24.
- Spietelun, Agata; Pilarczyk, Michał; Kloskowski, Adam; Namieśnik, Jacek (2010). "Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings". *Chemical Society Reviews*. 39 (11): 4524. doi:10.1039/c003335a. ISSN 0306-0012.
- Mitra, Somenath, ed. (2003). *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. Wiley-Interscience. p. 113.
- Vas, György; Vékey, Károly (2004). "Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis". *Journal of Mass Spectrometry*. 39 (3): 233–254. Bibcode:2004JMSp...39..233V. doi:10.1002/jms.606. ISSN 1076-5174.
- Robert P., Adams (2007). *Identification of Essential Oil Components By Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Allured Pub Corp. ISBN 1-932633-21-9.
- Adlard, E. R.; Handley, Alan J. (2001). *Gas chromatographic techniques and applications*. London: Sheffield Academic. ISBN 0-8493-0521-7.
- Eugene F. Barry; Grob, Robert Lee (2004). *Modern practice of gas chromatography*. New York: Wiley-Interscience. ISBN 0-471-22983-0.
- Eiceman, G.A. (2000). *Gas Chromatography*. In R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*, pp. 10627. Chichester: Wiley. ISBN 0-471-97670-9
- McEwen, Charles N.; Kitson, Fulton G.; Larsen, Barbara Seliger (1996). *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. Boston: Academic Press. ISBN 0-12-483385-3.
- McMaster, Christopher; McMaster, Marvin C. (1998). *GC/MS: a practical user's guide*. New York: Wiley. ISBN 0-471-24826-6.
- Message, Gordon M. (1984). *Practical aspects of gas chromatography/mass spectrometry*. New York: Wiley. ISBN 0-471-06277-4.
- Niessen, W. M. A. (2001). *Current practice of gas chromatography–mass spectrometry*. New York, N.Y: Marcel Dekker. ISBN 0-8247-0473-8.

Internet

- <https://www.cheesescience.org/cheese-flavor-basics.html>
- [<http://www.nagref.gr/journals/dimitra/images/2/dmtr2p17-20.pdf> «Φέτα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ)»].
- <https://fetasos.gr/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Στοιχεία δειγμάτων

Κωδικός δείγματος	Συσκευασία	Ηλικία (μήνες)	Περιφέρεια
Mlfet 1	βαρέλι	8	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 2	δοχείο	5	Ανατολική Μακεδονία -Θράκη
Mlfet 3	δοχείο	6	Πελοπόννησος
Mlfet 4	δοχείο	6	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 5	δοχείο	6	Ήπειρος
Mlfet 6	δοχείο	5	Ήπειρος
Mlfet 7	δοχείο	7	Ήπειρος
Mlfet 8	δοχείο	7	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 9	βαρέλι	8	Θεσσαλία
Mlfet 10	δοχείο	7	Θεσσαλία
Mlfet 11	βαρέλι	5	Θεσσαλία
Mlfet 12	δοχείο	6	Ήπειρος
Mlfet 13	δοχείο	7	Ήπειρος
Mlfet 14	δοχείο	6	Ήπειρος
Mlfet 15	βαρέλι	5	Ήπειρος
Mlfet 16	βαρέλι	8	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 17	δοχείο	6	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 18	βαρέλι	7	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 19	δοχείο	6	Θεσσαλία
Mlfet 20	δοχείο	7	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 21	δοχείο	4	Θεσσαλία
Mlfet 22	βαρέλι	5	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 23	βαρέλι	5	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 24	δοχείο	8	Ήπειρος
Mlfet 25	βαρέλι	8	Δυτική Μακεδονία
Mlfet 26	βαρέλι	4	Θεσσαλία
Mlfet 27	βαρέλι	6	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 28	βαρέλι	5	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 29	δοχείο	7	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 30	δοχείο	8	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 31	δοχείο	9	Ήπειρος
Mlfet 32	βαρέλι	8	Πελοπόννησος
Mlfet 33	βαρέλι	6	Ήπειρος
Mlfet 34	δοχείο	9	Θεσσαλία
Mlfet 35	δοχείο	8	Πελοπόννησος

Mlfet 36	δοχείο	7	Θεσσαλία
Mlfet 37	βαρέλι	5	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 38	βαρέλι	5	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 39	δοχείο	5	Θεσσαλία
Mlfet 40	βαρέλι	5	Ήπειρος
Mlfet 41	βαρέλι	6	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 42	βαρέλι	6	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 43	δοχείο	9	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 44	βαρέλι	8	
Mlfet 45	βαρέλι	6	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 46	δοχείο	6	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 47	δοχείο	11	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 48	δοχείο	8	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 49	βαρέλι	8	Αττική
Mlfet 50	βαρέλι	8	Πελοπόννησος
Mlfet 51	δοχείο	6	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 52	βαρέλι	6	Πελοπόννησος
Mlfet 53	βαρέλι	6	
Mlfet 54	δοχείο	7	Αττική
Mlfet 55	βαρέλι	7	Πελοπόννησος
Mlfet 56	βαρέλι	5	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 57	δοχείο	6	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 58	δοχείο	9	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 59	βαρέλι	9	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 60	δοχείο	3	Αττική
Mlfet 61	δοχείο	9	Δυτική Μακεδονία
Mlfet 62	δοχείο	5	Πελοπόννησος
Mlfet 63	δοχείο	5	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 64	βαρέλι	7	Πελοπόννησος
Mlfet 65	δοχείο	6	Ήπειρος
Mlfet 66	δοχείο	7	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 67	δοχείο	4	Ήπειρος
Mlfet 68	δοχείο	6	Δυτική Μακεδονία
Mlfet 69	δοχείο	5	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 70	δοχείο	7	Ήπειρος
Mlfet 71	δοχείο	7	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 72	δοχείο	6	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 73	δοχείο	9	Πελοπόννησος
Mlfet 74	δοχείο	7	Πελοπόννησος

Mlfet 75	δοχείο	7	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 76	δοχείο	8	Ήπειρος
Mlfet 77	δοχείο	8	Ανατολική Μακεδονία-Θράκη
Mlfet 78	δοχείο	8	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 79	δοχείο	8	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 80	δοχείο	8	Δυτική Μακεδονία
Mlfet 81	βαρέλι	7	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 82	δοχείο	7	Πελοπόννησος
Mlfet 83	δοχείο	6	Πελοπόννησος
Mlfet 84	δοχείο	6	Θεσσαλία
Mlfet 85	δοχείο	6	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 86	δοχείο	5	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 87	βαρέλι	5	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 88	δοχείο	8	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 89	δοχείο	7	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 90	δοχείο	6	Πελοπόννησος
Mlfet 91	βαρέλι	6	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 92	βαρέλι	10	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 93	δοχείο	5	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 94	βαρέλι	6	Ήπειρος
Mlfet 95	δοχείο	6	Αττική
Mlfet 96	βαρέλι	9	Στερεά Ελλάδα
Mlfet 97	δοχείο	11	Πελοπόννησος
Mlfet 98	δοχείο	9	Πελοπόννησος
Mlfet 99	βαρέλι	8	Δυτική Ελλάδα
Mlfet 100	δοχείο	9	Θεσσαλία
Mlfet 101	βαρέλι	6	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 102	δοχείο	7	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 103	δοχείο	7	Κεντρική Μακεδονία
Mlfet 104	βαρέλι	7	Θεσσαλία
Mlfet 105	βαρέλι	7	Θεσσαλία
Mlfet 106	βαρέλι	7	Θεσσαλία
Mlfet 107	βαρέλι	7	Θεσσαλία
Mlfet 108	βαρέλι	7	Πελοπόννησος
Mlfet 109	βαρέλι	7	Θεσσαλία
Mlfet 110	βαρέλι	7	Πελοπόννησος
Mlfet 111	βαρέλι	7	Πελοπόννησος
Mlfet 112	βαρέλι	9	Θεσσαλία
Mlfet 113	βαρέλι	12	Θεσσαλία

Mlfet 114	βαρέλι	7	Θεσσαλία
Mlfet 115	δοχείο	9	Βόρειο Αιγαίο
Mlfet 116	δοχείο	7	Θεσσαλία
Mlfet 117	δοχείο	8	Ανατολική Μακεδονία- Θράκη
Mlfet 118	δοχείο	6	Κεντρική Μακεδονία

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε οξέα, αλκάνια, αλκένια, αλκοόλες αλδεΐδες, αμίδια, αμίνες, εστέρες και κετόνες

Κωδικός δειγματος	acid	alcane	alcene	alcohol	aldehyde	amide	amine	ester	ketone
Mlfet 1	1246,01	2,79	0,00	136,22	6,45	2,51	0,00	6,20	157,37
Mlfet 2	168,96	3,69	5,80	6,51	1,99	0,00	1,20	0,74	151,85
Mlfet 3	301,98	1,68	1,28	22,58	3,79	0,00	0,00	5,21	152,16
Mlfet 4	2171,18	19,35	40,95	719,56	10,41	0,00	0,00	103,75	184,54
Mlfet 5	299,39	3,20	2,13	28,97	2,44	0,00	0,00	18,35	156,35
Mlfet 6	280,98	2,24	1,36	52,61	3,38	0,00	0,00	18,94	153,72
Mlfet 7	237,23	0,97	0,00	19,45	2,26	0,00	0,00	7,64	151,20
Mlfet 8	207,84	0,65	0,00	113,83	0,33	0,00	0,00	14,39	152,45
Mlfet 9	4832,96	13,14	24,19	612,64	14,53	0,00	0,00	80,21	193,39
Mlfet 10	4577,56	17,50	11,08	305,70	3,94	0,00	0,00	33,23	185,83
Mlfet 11	191,53	1,11	0,00	21,39	0,49	0,00	0,00	8,15	151,79
Mlfet 12	415,48	1,48	1,89	73,82	1,36	0,00	0,00	8,39	154,00
Mlfet 13	369,81	0,82	1,11	65,57	0,60	0,00	0,00	23,17	150,96
Mlfet 14	370,26	0,88	0,80	130,72	1,08	0,00	0,00	8,63	151,24
Mlfet 15	667,76	2,03	136,00	143,00	0,51	0,00	0,00	28,72	151,72
Mlfet 16	268,60	3,72	0,52	38,48	0,76	0,00	0,00	7,15	153,39
Mlfet 17	137,97	1,28	0,92	70,04	0,62	0,00	0,00	8,07	151,64
Mlfet 18	1125,42	1,79	0,26	135,13	0,67	0,00	0,00	18,28	152,49
Mlfet 19	293,41	1,75	7,72	95,46	2,80	0,00	0,00	15,54	153,48
Mlfet 20	295,79	1,88	0,00	21,75	4,78	0,00	0,00	8,91	152,49
Mlfet 21	303,76	4,45	5,41	94,97	1,64	0,00	0,00	15,83	152,53
Mlfet 22	303,76	2,91	3,84	101,40	1,34	0,00	0,00	18,20	152,79
Mlfet 23	560,70	1,72	1,80	73,17	2,01	0,00	0,00	8,58	153,49
Mlfet 24	358,95	11,01	0,00	45,18	6,58	0,00	0,00	21,58	155,29
Mlfet 25	403,31	2,35	1,41	92,09	2,20	0,00	0,00	15,25	151,68
Mlfet 26	565,51	3,19	0,35	26,11	1,81	0,00	0,00	8,60	157,68
Mlfet 27	7799,34	33,58	9,39	739,39	11,81	1,20	0,00	145,57	197,65
Mlfet 28	10907,59	38,78	18,59	2214,30	28,10	0,00	0,00	1184,47	201,59
Mlfet 29	1503,59	27,56	4,62	165,21	17,56	0,00	0,00	76,78	182,75

Mlfet 30	13892,53	31,88	1,24	691,34	9,83	0,00	4,55	141,60	185,42
Mlfet 31	5322,26	5,68	24,48	1052,78	7,27	0,00	0,00	288,63	194,71
Mlfet 32	10916,26	10,59	2,36	121,99	11,76	0,00	0,00	59,34	194,45
Mlfet 33	12442,13	46,92	23,46	611,61	14,97	0,00	0,00	207,02	249,71
Mlfet 34	7502,26	14,14	0,00	270,02	17,25	0,00	38,26	81,82	260,03
Mlfet 35	21627,93	15,09	0,00	966,47	14,51	0,00	0,00	344,72	234,29
Mlfet 36	1674,82	14,11	3,81	12,23	3,57	0,00	0,00	8,71	225,20
Mlfet 37	5090,10	30,25	11,54	347,82	23,30	0,00	0,00	103,06	196,48
Mlfet 38	13131,49	25,70	0,00	219,50	11,84	0,00	0,00	36,21	202,07
Mlfet 39	3868,14	37,24	0,00	202,18	20,98	0,00	0,00	28,77	181,58
Mlfet 40	1585,57	28,57	6,93	803,51	23,44	0,00	1,65	115,01	181,67
Mlfet 41	12815,58	32,75	2,23	731,37	18,58	0,00	0,00	67,26	197,09
Mlfet 42	1752,98	21,92	7,25	573,03	15,43	2,46	0,00	145,75	203,74
Mlfet 43	10308,82	57,03	7,34	693,44	34,10	3,34	0,00	139,21	215,75
Mlfet 44	2579,05	28,32	13,88	367,59	23,85	0,00	11,08	80,03	197,61
Mlfet 45	6380,53	16,73	2,00	731,26	25,19	1,97	0,00	362,56	188,74
Mlfet 46	5353,92	35,17	7,63	856,45	27,72	5,99	0,00	86,31	202,92
Mlfet 47	20327,12	34,93	32,19	614,42	21,85	0,00	0,00	262,28	251,22
Mlfet 48	6434,51	16,34	0,00	707,92	14,10	0,00	0,00	266,56	196,35
Mlfet 49	29643,51	75,45	0,00	1239,85	24,12	19,32	0,00	385,41	9044,27
Mlfet 50	6861,05	15,35	17,71	1069,03	10,93	0,00	0,00	136,92	176,94
Mlfet 51	3574,49	48,93	36,70	808,86	9,22	0,00	0,00	96,10	212,34
Mlfet 52	16649,23	4,92	41,69	2059,26	41,80	0,00	0,00	441,88	584,91
Mlfet 53	12847,81	21,58	13,11	1450,41	30,50	0,00	0,00	264,91	180,93
Mlfet 54	1330,06	5,28	1,70	278,10	9,93	0,00	0,00	53,59	246,50
Mlfet 55	7053,98	51,27	13,52	1107,02	10,78	0,00	0,00	220,59	217,54
Mlfet 56	5669,99	45,69	5,46	867,35	18,40	0,00	2,85	235,33	190,71
Mlfet 57	2715,99	13,42	4,15	287,17	11,03	0,00	0,00	26,52	189,99
Mlfet 58	1055,42	7,28	1,31	70,31	7,66	0,00	0,00	19,88	243,37
Mlfet 59	37026,94	101,30	36,87	944,99	23,70	14,95	14,95	128,15	339,85
Mlfet 60	6148,70	32,37	32,39	1648,73	6,35	0,00	0,00	317,30	247,98
Mlfet 61	1480,66	17,77	15,45	293,66	12,65	0,00	0,00	135,61	171,74
Mlfet 62	22324,87	16,29	0,00	1188,76	12,76	0,00	0,00	289,05	198,04
Mlfet 63	1912,90	15,66	13,50	424,10	13,95	0,00	2,16	125,58	223,85
Mlfet 64	4171,58	36,17	26,86	450,36	30,27	0,00	0,00	110,58	195,27
Mlfet 65	1118,23	3,30	0,89	763,32	8,02	0,00	0,00	70,85	164,27
Mlfet 66	9087,16	28,24	18,19	558,86	11,60	0,00	0,00	326,52	197,61
Mlfet 67	2579,25	25,32	4,44	558,86	11,86	0,00	0,00	74,76	248,21
Mlfet 68	7750,02	25,61	0,00	1420,48	32,83	0,00	0,00	360,94	218,80

Mlfet 69	3831,77	23,33	20,82	462,57	10,15	0,00	0,00	88,77	189,24
Mlfet 70	2570,77	34,13	11,66	223,72	8,53	0,00	0,00	165,33	244,56
Mlfet 71	3377,46	21,26	29,60	1211,60	5,20	0,00	2,83	124,48	277,31
Mlfet 72	840,78	6,19	0,67	299,22	5,44	0,00	0,00	22,80	180,62
Mlfet 73	17293,46	31,65	1,73	454,36	15,85	9,16	2,91	160,33	224,28
Mlfet 74	12847,17	21,34	1,20	836,65	15,93	0,00	0,00	178,49	193,93
Mlfet 75	4457,54	25,62	7,98	1162,00	0,89	5,35	0,00	116,97	286,08
Mlfet 76	2456,22	13,01	13,37	381,58	9,03	0,00	0,00	95,60	184,56
Mlfet 77	1916,94	11,09	22,09	250,36	16,82	0,00	0,00	75,73	201,03
Mlfet 78	1949,73	9,51	6,00	188,34	15,47	0,00	8,01	35,34	195,97
Mlfet 79	3060,51	9,50	15,26	188,64	5,20	0,00	0,00	45,10	197,13
Mlfet 80	3181,19	9,45	0,00	446,02	661,83	0,00	0,00	763,99	184,01
Mlfet 81	17411,04	80,76	75,18	1127,13	35,76	0,00	0,00	753,33	236,20
Mlfet 82	14906,65	43,37	32,32	477,07	49,56	0,00	3,42	164,84	230,50
Mlfet 83	14164,14	51,01	6,22	1947,01	42,87	0,00	2,86	304,09	218,71
Mlfet 84	5470,28	30,44	40,29	3261,50	41,80	0,00	0,00	1194,49	211,35
Mlfet 85	3042,44	58,11	9,35	1291,35	43,93	0,00	5,53	232,72	222,78
Mlfet 86	7465,51	15,50	4,42	452,07	18,18	0,00	16,10	130,07	207,62
Mlfet 87	13045,14	60,76	30,71	4080,21	35,05	0,00	31,20	359,98	230,19
Mlfet 88	11407,96	4,15	0,00	294,51	17,81	0,00	25,05	44,29	197,05
Mlfet 89	16910,91	18,52	0,00	323,58	37,96	0,00	32,36	59,18	236,12
Mlfet 90	7146,13	48,92	22,67	1075,20	63,91	0,00	4,87	84,87	194,06
Mlfet 91	12685,47	30,17	7,12	1384,03	23,50	0,00	11,44	87,02	180,54
Mlfet 92	2664,13	14,57	13,22	870,28	21,86	0,00	0,00	336,32	185,67
Mlfet 93	2703,60	21,36	0,00	578,16	28,75	0,00	13,74	72,36	193,44
Mlfet 94	15941,05	89,78	57,63	3346,63	85,96	0,00	19,62	447,90	205,51
Mlfet 95	13352,32	21,86	20,68	1266,14	43,74	0,00	12,46	106,77	234,73
Mlfet 96	10729,20	27,94	3,73	3256,14	19,78	0,00	0,00	332,46	217,16
Mlfet 97	7307,40	46,81	2,96	1380,10	38,54	8,18	20,57	144,01	209,59
Mlfet 98	14715,52	101,06	90,06	8759,31	67,68	0,00	96,29	1076,03	230,16
Mlfet 99	32393,53	41,71	81,29	4691,40	71,50	0,00	12,05	292,14	320,54
Mlfet 100	9218,58	15,96	10,18	1127,02	76,06	0,00	2,62	185,12	249,00
Mlfet 101	18667,96	42,49	82,17	4118,56	35,54	0,00	16,81	202,65	337,01
Mlfet 102	41153,29	194,90	18,26	3186,98	136,04	21,06	31,33	430,57	432,16
Mlfet 103	5276,88	7,05	18,18	2803,64	27,85	0,00	6,74	979,85	206,91
Mlfet 104	26977,07	172,26	12,68	3265,16	34,86	0,00	21,31	1027,28	261,27
Mlfet 105	14483,67	149,40	0,00	2838,82	9,75	0,00	2,37	220,11	336,99
Mlfet 106	17520,50	12,84	15,51	1663,60	11,23	5,47	0,00	492,40	213,17
Mlfet 107	3579,03	10,12	0,00	455,70	18,63	0,00	8,92	112,85	190,79

Mlfet 108	17673,81	41,52	5,29	1541,96	59,40	0,00	147,08	998,76	236,84
Mlfet 109	35312,84	12,20	67,78	2608,25	68,31	0,00	0,00	652,99	363,51
Mlfet 110	15450,63	24,35	0,00	1471,62	67,14	0,00	5,43	214,33	199,98
Mlfet 111	8534,30	89,85	26,65	3029,83	56,15	0,00	4,84	404,24	213,18
Mlfet 112	17484,97	732,00	141,80	2186,99	308,83	0,00	292,34	674,32	321,65
Mlfet 113	15736,04	10,86	102,00	4860,74	47,86	0,00	0,00	1587,31	220,41
Mlfet 114	22651,28	42,54	67,22	797,56	82,56	0,00	5,13	445,40	262,93
Mlfet 115	24242,50	211,99	54,23	2877,26	64,11	0,00	6,94	540,11	316,68
Mlfet 116	9542,36	6,88	33,62	790,06	48,23	0,00	0,00	129,88	273,04
Mlfet 117	10513,73	12,22	0,00	421,49	44,49	0,00	23,39	51,13	226,67
Mlfet 118	21287,75	0,00	12,82	64,94	38,08	0,00	0,00	212,15	494,09

Πίνακας 3: Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε λίπος, πρωτεΐνη, υγρασία και αλάτι

Κωδικός δειγματος	Λίπος	Λίπος επι ξηρού	Πρωτεΐνη	Υγρασία	Αλάτι
Mlfet 1	25,57	50,93	21,07	49,79	1,61
Mlfet 2	20,5	47,95	18,33	57,25	1,98
Mlfet 3	15,31	40,92	15,37	62,59	2,54
Mlfet 4	23,79	52,95	18,19	55,07	1,64
Mlfet 5	25,06	53,48	19,51	53,14	1,24
Mlfet 6	25,44	55,22	18,11	53,93	1,9
Mlfet 7	25,25	54,95	17,52	54,05	2,03
Mlfet 8	24,46	54,45	17,3	55,08	1,85
Mlfet 9	26,27	55,08	18,03	52,31	1,51
Mlfet 10	25,58	55,64	17,94	54,03	1,95
Mlfet 11	25,15	55,25	16,43	54,48	2,45
Mlfet 12	24,28	54,31	17,14	55,29	2
Mlfet 13	22,96	53,66	16,64	57,21	1,57
Mlfet 14	22,97	51,26	19,42	55,19	1,29
Mlfet 15	25,13	52,89	19,59	52,49	1,35
Mlfet 16	24,67	54,56	17,18	54,78	2,02
Mlfet 17	24,48	57,42	15,07	57,37	1,55
Mlfet 18	22,69	50,68	20,14	55,23	1,11
Mlfet 19	21,19	46,09	19,68	54,02	2,53
Mlfet 20	23,41	52,06	18,37	55,03	1,9
Mlfet 21	23,98	51,36	18,2	53,31	2,32
Mlfet 22	23,78	49,49	21,65	51,95	2,23
Mlfet 23	26,26	52,15	24,5	49,65	1,58
Mlfet 24	27,29	56,49	17,43	51,69	1,99

Mlfet 25	26,23	52,51	22,64	50,05	0,95
Mlfet 26	23,52	52,45	17,45	55,16	2,11
Mlfet 27	27,67	51,75	22,41	46,53	1,77
Mlfet 28	24,62	50,33	23,26	51,08	1,17
Mlfet 29	27,83	58,86	17,26	52,72	1,73
Mlfet 30	24,22	51,70	19,09	53,15	1,73
Mlfet 31	23,89	51,83	19,29	53,91	1,18
Mlfet 32	24,75	53,75	17,99	53,95	2,15
Mlfet 33	23,61	50,37	18,99	53,13	2,38
Mlfet 34	24,15	55,23	17,01	56,27	1,2
Mlfet 35	23,33	49,41	19,66	52,78	2,5
Mlfet 36	24,09	52,86	18,4	54,43	1,67
Mlfet 37	25,37	50,55	21,01	49,81	2,1
Mlfet 38	27,74	51,92	19,89	46,57	2,57
Mlfet 39	24,87	52,39	21,1	52,53	2,21
Mlfet 40	25,5	53,99	21,01	52,77	1,43
Mlfet 41	26,42	56,70	18,34	53,4	1,67
Mlfet 42	22,59	51,91	20,08	56,48	1,33
Mlfet 43	27,24	55,77	18,71	51,16	1,7
Mlfet 44	25,92	51,35	22,87	49,52	1,53
Mlfet 45	24,65	56,27	16,99	56,19	1,8
Mlfet 46	28,18	56,38	20,15	50,02	1,7
Mlfet 47	27,68	56,40	18,81	50,92	1,84
Mlfet 48	24,26	53,17	18,96	54,37	1,91
Mlfet 49	28,92	54,11	22,75	46,55	1,5
Mlfet 50	26,81	55,70	21,13	51,87	1,34
Mlfet 51	22,85	47,28	25,78	51,67	1,74
Mlfet 52	27,97	49,20	25,97	43,15	1,38
Mlfet 53	24,55	51,01	21,79	51,87	2,17
Mlfet 54	23	51,45	20,81	55,3	1,62
Mlfet 55	24,43	50,84	21,88	51,95	1,33
Mlfet 56	23,66	49,16	24,02	51,87	1,3
Mlfet 57	28,65	53,96	21,91	46,91	1,92
Mlfet 58	23,31	50,39	21,73	53,74	1,8
Mlfet 59	26,19	53,87	21,29	51,38	1,96
Mlfet 60	18,53	47,08	19,75	60,64	0,86
Mlfet 61	26,14	54,10	19,47	51,68	2
Mlfet 62	22,84	50,37	22,45	54,66	1,26

Mlfet 63	28,77	55,65	19,86	48,3	1,83
Mlfet 64	30,92	53,42	22,92	42,12	1,32
Mlfet 65	23,85	46,87	23,35	49,11	1,99
Mlfet 66	22,24	48,46	23,71	54,11	1,26
Mlfet 67	25,01	55,93	16,68	55,28	1,92
Mlfet 68	22,7	49,28	18,8	53,94	2,34
Mlfet 69	24,34	50,60	19,73	51,9	2,48
Mlfet 70	21,33	47,27	19,36	54,88	2,74
Mlfet 71	23,69	50,21	21,93	52,82	1,94
Mlfet 72	25,11	50,78	21,66	50,55	1,97
Mlfet 73	24,69	53,65	18,77	53,98	2,06
Mlfet 74	24,49	51,66	20,25	52,59	2,11
Mlfet 75	26,75	54,98	19,86	51,35	1,9
Mlfet 76	24,85	50,55	20,66	50,84	2,25
Mlfet 77	25,89	54,23	20,22	52,26	1,81
Mlfet 78	20,65	46,51	18,45	55,6	2,4
Mlfet 79	23,35	48,78	20,72	52,13	2,4
Mlfet 80	25,58	53,32	21,71	52,03	1,61
Mlfet 81	27,6	52,89	23,32	47,82	1,4
Mlfet 82	24,81	51,06	24,93	51,41	1,91
Mlfet 83	25,16	52,39	23,83	51,98	1,24
Mlfet 84	24,13	53,13	18,8	54,58	1,61
Mlfet 85	24,92	52,72	20,84	52,73	1,67
Mlfet 86	24,34	50,39	23,86	51,7	1,66
Mlfet 87	24,4	50,48	22,27	51,66	1,29
Mlfet 88	23,11	51,00	20,97	54,69	2,09
Mlfet 89	25,19	52,11	20,12	51,66	2,35
Mlfet 90	22,64	50,07	18,57	54,78	2,07
Mlfet 91	24,96	49,57	24,67	49,65	1,65
Mlfet 92	22,77	51,00	18,45	55,35	2,05
Mlfet 93	25,52	53,65	18,65	52,43	2,22
Mlfet 94	26,88	52,94	19,21	49,23	2,01
Mlfet 95	27,49	53,86	23,24	48,96	1,77
Mlfet 96	20,05	46,33	24,4	56,72	1,73
Mlfet 97	24,78	49,72	27,14	50,16	1,08
Mlfet 98	24,68	48,88	26	49,51	1,66
Mlfet 99	22,48	49,05	22,49	54,17	1,75
Mlfet 100	23,31	51,95	21,01	55,13	1,28

Mlfet 101	26,97	51,31	24,53	47,44	1,77
Mlfet 102	25,88	51,40	22,12	49,65	1,5
Mlfet 103	21,16	49,04	21,35	56,85	1,52
Mlfet 104	27,62	53,50	23,46	48,37	1,94
Mlfet 105	26,75	52,05	25,76	48,61	1,6
Mlfet 106	26,13	51,81	22,54	49,57	1,79
Mlfet 107	27,48	53,40	23,24	48,54	1,6
Mlfet 108	23,39	47,78	25,59	51,05	1,63
Mlfet 109	25,66	49,32	25,12	47,97	1,91
Mlfet 110	26,07	50,57	26,39	48,45	1,9
Mlfet 111	25,8	49,56	26,59	47,94	1,36
Mlfet 112	27,03	53,50	20,97	49,48	1,53
Mlfet 113	26,3	49,46	27,02	46,83	1,29
Mlfet 114	30,99	54,08	23,09	42,7	1,36
Mlfet 115	25,25	54,43	21,76	53,61	1,58
Mlfet 116	20,3	46,44	23,33	56,29	1,49
Mlfet 117	22,48	48,86	21,81	53,99	1,64
Mlfet 118	26,31	54,71	19,06	51,91	1,59
Μέσος όρος	24,65136	51,88	20,43029	52,5934	1,788932
Max	30,92	57,42	27,14	62,59	2,74
Min	15,31	46,33	15,07	42,12	0,86

Πίνακας 4: Αποτελέσματα οργανοληπτικού ελέγχου

Κωδικός δείγματος	Υφή	Γεύση	Χρώμα	Σύνολο
Mlfet 1	26,81	34,25	8,00	69,06
Mlfet 2	21,81	22,44	5,63	51,13
Mlfet 3	24,31	23,75	7,69	53,94
Mlfet 4	27,81	34,63	8,31	70,75
Mlfet 5	30,75	32,00	7,81	69,94
Mlfet 6	30,70	32,40	8,20	71,30
Mlfet 7	23,50	24,10	7,40	55,00
Mlfet 8	29,20	33,70	8,50	71,40
Mlfet 9	31,30	28,90	8,85	69,05
Mlfet 10	30,30	31,90	8,80	71,00
Mlfet 11	25,56	33,44	8,11	67,11
Mlfet 12	29,56	34,56	8,44	72,56
Mlfet 13	25,67	27,67	8,22	61,56

Mlfet 14	24,33	35,00	8,44	67,78
Mlfet 15	30,00	37,89	7,11	75,00
Mlfet 16	27,42	30,67	8,42	66,50
Mlfet 17	26,17	31,25	9,25	66,67
Mlfet 18	28,42	33,00	7,50	68,92
Mlfet 19	31,42	38,75	9,08	79,25
Mlfet 20	29,67	32,42	8,75	70,83
Mlfet 21	21,90	27,10	8,60	57,60
Mlfet 22	27,10	32,30	6,90	66,30
Mlfet 23	25,60	19,70	8,00	53,30
Mlfet 24	28,60	32,70	8,50	69,80
Mlfet 25	24,00	20,67	7,11	51,78
Mlfet 26	26,60	27,30	8,00	62,90
Mlfet 27	28,90	33,20	7,10	69,20
Mlfet 28	22,60	23,00	7,60	53,20
Mlfet 29	33,10	33,80	8,70	75,60
Mlfet 30	26,70	36,30	8,10	71,10
Mlfet 31	21,00	18,89	8,00	47,89
Mlfet 32	30,78	32,22	8,11	71,11
Mlfet 33	32,44	39,78	8,78	81,00
Mlfet 34	29,22	31,89	8,56	69,67
Mlfet 35	29,44	38,33	9,00	76,78
Mlfet 36	33,20	38,50	9,20	80,90
Mlfet 37	27,20	30,40	8,10	65,70
Mlfet 38	26,30	29,10	7,80	63,20
Mlfet 39	33,40	39,40	8,90	81,70
Mlfet 40	28,60	31,70	8,70	69,00
Mlfet 41	31,60	32,80	8,10	72,50
Mlfet 42	25,80	20,20	9,20	55,20
Mlfet 43	29,60	34,40	8,30	72,30
Mlfet 44	27,30	31,00	7,30	65,60
Mlfet 45	24,50	28,60	8,80	61,90
Mlfet 46	26,22	29,00	8,00	63,22
Mlfet 47	28,89	32,11	7,67	68,67
Mlfet 48	32,00	35,00	7,57	74,57
Mlfet 49	34,56	36,67	8,78	80,00
Mlfet 50	31,22	31,33	8,00	70,56
Mlfet 51	31,10	33,20	8,40	72,70
Mlfet 52	20,70	23,80	5,60	50,00

Mlfet 53	29,40	31,20	7,10	67,70
Mlfet 54	27,00	33,40	8,40	68,80
Mlfet 55	29,30	31,60	8,20	69,10
Mlfet 56	29,92	33,75	8,79	72,46
Mlfet 57	25,17	25,92	8,04	59,13
Mlfet 58	27,83	36,17	8,25	72,25
Mlfet 59	30,67	29,92	8,75	69,33
Mlfet 60	9,10	19,50	3,80	32,40
Mlfet 61	30,45	33,73	9,09	73,27
Mlfet 62	22,64	30,00	9,09	61,73
Mlfet 63	30,91	34,45	9,09	74,45
Mlfet 64	26,00	26,36	8,00	60,36
Mlfet 65	25,73	25,36	6,36	57,45
Mlfet 66	34,00	38,80	8,80	81,60
Mlfet 67	31,30	36,40	8,60	76,30
Mlfet 68	31,90	33,90	8,60	74,40
Mlfet 69	33,90	38,60	8,20	80,70
Mlfet 70	30,10	29,00	8,50	67,60
Mlfet 71	23,13	29,25	8,13	60,50
Mlfet 72	28,38	30,38	9,13	67,88
Mlfet 73	27,50	27,00	6,50	61,00
Mlfet 74	31,63	36,13	9,00	76,75
Mlfet 75	29,38	31,25	9,38	70,00
Mlfet 76	28,73	34,27	9,27	72,27
Mlfet 77	31,00	38,64	8,27	77,91
Mlfet 78	26,91	34,36	8,73	70,00
Mlfet 79	30,55	37,18	8,82	76,55
Mlfet 80	32,18	36,73	8,18	77,09
Mlfet 81	30,89	38,67	8,83	78,39
Mlfet 82	33,56	39,11	8,00	80,67
Mlfet 83	30,22	35,56	9,11	74,89
Mlfet 84	32,89	36,44	8,89	78,22
Mlfet 85	32,56	35,67	9,11	77,33
Mlfet 86	24,45	33,00	9,00	66,45
Mlfet 87	19,36	27,36	7,55	54,27
Mlfet 88	28,09	31,55	8,95	68,59
Mlfet 89	22,09	23,00	8,09	53,18
Mlfet 90	30,73	34,27	8,64	73,64
Mlfet 91	32,45	38,73	8,64	79,82

Mlfet 92	31,55	31,73	8,82	72,09
Mlfet 93	32,09	38,36	9,18	79,64
Mlfet 94	27,20	31,50	7,90	66,60
Mlfet 95	30,90	35,80	8,90	75,60
Mlfet 96	25,70	31,80	7,10	64,60
Mlfet 97	32,40	37,90	9,20	79,50
Mlfet 98	28,70	34,20	8,20	71,22
Mlfet 99	30,50	33,90	8,70	73,10
Mlfet 100	33,00	30,80	9,00	72,89
Mlfet 101	33,90	42,30	9,20	85,40
Mlfet 102	33,50	41,10	8,90	83,50
Mlfet 103	33,18	39,36	8,55	81,09
Mlfet 104	24,55	23,36	7,73	55,64
Mlfet 105	28,73	32,55	8,55	69,82
Mlfet 106	28,64	32,00	7,64	68,25
Mlfet 107	31,82	33,73	8,27	73,82
Mlfet 108	28,50	34,50	9,10	72,10
Mlfet 109	25,80	29,80	7,30	62,90
Mlfet 110	25,60	30,80	8,00	64,40
Mlfet 111	24,10	23,30	8,70	56,10
Mlfet 112	31,44	41,00	8,33	80,78
Mlfet 113	28,89	34,56	7,78	71,22
Mlfet 114	30,78	36,11	9,00	75,89
Mlfet 115	28,18	32,64	8,45	69,27
Mlfet 116	30,45	29,00	8,18	67,64
Mlfet 117	28,45	32,91	7,09	68,45
Mlfet 118	26,82	30,73	8,45	66,00

