



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ**
UNIVERSITY OF PATRAS

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΙΕΙΑΣ & ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΛΙΕΙΑ – ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ



**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΛΑΤΙΣΜΕΝΩΝ-
ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΜΕ ΑΡΩΜΑ ΚΑΠΝΟΥ ΦΙΛΕΤΩΝ ΤΣΙΠΟΥΡΑΣ (*Sparus aurata*)
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΟΥΒΗ Χ. ΞΑΝΘΙΠΠΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ : Μ.ΜΑΚΡΗ-ΣΕΡΕΜΕΤΗ

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΛΙΕΙΑΣ & ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΛΙΕΙΑ – ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ
ΑΛΑΤΙΣΜΕΝΩΝ-ΑΠΟΞΗΡΑΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΜΕ ΑΡΩΜΑ ΚΑΠΝΟΥ ΦΙΛΕΤΩΝ
ΤΣΙΠΟΥΡΑΣ (*Sparus aurata*) ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ.**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΟΥΒΗ Χ.ΞΑΝΘΙΠΠΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

ΑΝΑΠΛ.ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΜΑΚΡΗ–ΣΕΡΕΜΕΤΗ ΜΑΡΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΑΝΑΠΛ.ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΜΑΚΡΗ–ΣΕΡΕΜΕΤΗ ΜΑΡΙΑ

ΑΝΑΠΛ.ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΚΑΝΛΗΣ ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Στον Ιάσονα και στη Σοφία

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θέλω θερμά να ευχαριστήσω την επιβλέπουσά μου Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Μαρία Μακρή και υπεύθυνη του εργαστηρίου Επεξεργασίας και Ποιοτικού Ελέγχου Αλιευμάτων στο οποίο και διεξήχθη το πειραματικό μέρος της Διπλωματικής εργασίας, για την αμέριστη υποστήριξη και πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την πορεία πραγματοποίησής της, συμβάλλοντας καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της.

Επιπλέον ευχαριστίες οφείλω σε όλους με τους οποίους συνεργάστηκα και ειδικότερα:

στην Γεωργία Ιωαννίδου Ιχθυολόγο, απόφοιτο του τμήματος, και συνεργάτη για την αμέριστη συμβολή της στην προμήθεια και προεργασία της πρώτης ύλης,

στα μέλη της ακαδημαϊκής κοινότητας και τους φοιτητές για την ανταπόκριση και σημαντική συμβολή τους στον οργανοληπτικό έλεγχο που πραγματοποιήθηκε, για μεγάλο χρονικό διάστημα,

στον Βασίλη Ακριβό μεταπτυχιακό φοιτητή του Τμήματος, για τη φωτογραφική κάλυψη όλων των σταδίων της Διπλωματικής Εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κο Κανλή Γρηγόριο και Επίκουρο Καθηγητή κο Πούλο Κωνσταντίνο.

Ευχαριστώ τέλος την οικογένειά μου για την ενθάρρυνση και τη στήριξή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΣΚΟΠΟΣ: Η βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής καπνιστών με υγρό καπνό φιλέτων καλλιεργημένης τσιπούρας χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία της επιφάνειας απόκρισης (Respond Surface Methodology, RMS). Οι παράγοντες της διαδικασίας παραγωγής που μελετήθηκαν ήταν οι χρόνοι αλάτισης (2-24 ώρες) και στεγνώματος (1-3 ώρες), και η περιεκτικότητα των διαλυμάτων εμβάπτισης υγρού καπνού (10- 100 %v/v) .

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ: Ο πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken με τρεις παράγοντες και 15 συνδυασμούς χρησιμοποιήθηκε για να αναλυθεί η επίδραση των παραγόντων στις μεταβλητές.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ: Αναπτύχθηκαν εξισώσεις για την εκτίμηση της επίδρασης των παραγόντων στις μεταβλητές: απόδοση, περιεκτικότητα σε νερό, περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο, περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση, ενεργότητα νερού, pH, ενόργανη σκληρότητα, ενόργανο δείκτη ερυθρότητας και οργανοληπτική αποδοχή χρώματος, αλμυρότητας, υφής, έντασης γεύσης καπνού και ολική αποδοχή. Χρησιμοποιήθηκε η αριθμητική και η γραφική μέθοδος βελτιστοποίησης για την εύρεση των τιμών των παραγόντων που βελτιστοποιούν την διαδικασία παραγωγής. Για την επιβεβαίωση των εξισώσεων, παράχθηκαν καπνιστές τσιπούρες με τη χρήση των τιμών των παραγόντων που προέκυψαν από την αριθμητική βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: Η ενόργανη σκληρότητα συσχετίστηκε με τους παράγοντες με πλήρη πρώτου βαθμού (γραμμική) εξίσωση. Ο συντελεστής ερυθρότητας RI και το pH συσχετίστηκαν με τους παράγοντες με μη πλήρεις πρώτου βαθμού εξισώσεις. Οι λοιπές μεταβλητές συσχετίστηκαν με τους υπό μελέτη παράγοντες με μη πλήρεις δευτέρου βαθμού εξισώσεις. Από τους παράγοντες που μελετήθηκαν, ο χρόνος αλάτισης είχε την μεγαλύτερη επίδραση στις μεταβλητές, πλην του ενόργανου δείκτη ερυθρότητας. Ο χρόνος στεγνώματος δεν επηρέασε το pH και την οργανοληπτική αποδοχή, ενώ η συγκέντρωση σε υγρό καπνό δεν επηρέασε την

περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο, την περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση και ενεργότητα νερού.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ: Οι συνθήκες για τη βελτιστοποίηση παραγωγής καπνιστών με υγρό καπνό φιλέτων καλλιεργημένης τσιπούρας ήταν: ξηρή αλάτιση για 14,4 ώρες, εμβάπτιση τους σε διάλυμα υγρού καπνού συγκέντρωσης περίπου 63% για 1 min, και στέγνωμα για 1 ώρα στους 30°C.

Με αυτές τις συνθήκες παρασκευής η απόδοση της διαδικασίας παραγωγής, η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση, η ενεργότητα νερού, το pH, η ενόργανη σκληρότητα και ο ενόργανος δείκτης ερυθρότητας είχαν τιμές 82,32%, 15,78%, 0,85, 5,96, 3,37 και 0,188 αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε νερό (υγρασία), η πρωτεΐνη, το λίπος και η τέφρα των καπνιστών φιλέτων ήταν 55,62%, 20,903%, 12,04% και 9,54% αντίστοιχα, και η ομάδα των γευσιγνωστών χαρακτήρισε το προϊόν αυτό ως «πολύ αποδεκτό».

SUMMARY

PURPOSE: To optimize the process of producing smoked farmed gilthead sea bream fillets with liquid smoke using the response surface methodology (Respond Surface Methodology, RMS). The factors of the production process studied were dry salting times (2-24 hours) and drying times (1-3 hours) and the concentration of the liquid smoke of the immersion solutions (10-100% v/v).

STUDY DESIGN: The experimental Box-Behnken design with three factors and 15 combinations was used to analyze the effect of factors on variables.

METHODOLOGY: Equations were developed to assess the effect of the factors on variables: yield, water content, sodium chloride content, sodium chloride content in aqueous phase, water activity, pH, instrumental hardness, redness indication index and sensory acceptance of color, salinity, texture, smoke flavor intensity and total acceptance. The numerical and graphical optimization method was used to find the factor values that optimize the production process. To confirm the equations, smoked breams were produced using the values of factors that resulted from the numerical optimization of the production process.

RESULTS: The instrumental hardness was associated with the factors with a full first-degree (linear) equation. The redness coefficient RI and the pH were associated with the factors with non-complete first-degree equations. The other variables were associated with the study factors with non-complete second-degree equations. Of the factors studied, the time of salinity had the greatest effect on variables, except for the instrumental indicator of redness. The drying time did not affect the pH and sensory acceptance, while the concentration of liquid smoke did not affect the sodium chloride content, the sodium chloride content in the aqueous phase and water activity.

CONCLUSIONS: The conditions for the optimization of producing smoked farmed gilthead sea bream fillets with liquid smoke were: dry salting time for 14.4 hours, dipping them in a solution of liquid smoke with concentration of about 63% (v/v) for 1 min, and drying for 1 hour at 30⁰C.

With these manufacturing conditions, the yield of the production process, the sodium chloride content in the aqueous phase, the water activity, the pH, the instrumental hardness and the instrumental indicator of redness had values of 82.32%, 15.78%, 0,85, 5,96, 3,37 and 0,188 respectively. The water content (moisture), protein, fat and ash of smoked fillets were 55,62 %, 20,90%, 12,04 % and 9,54% respectively, and the assessors described this product as “very acceptable”.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	6
2.1 Η επεξεργασία των αλιευμάτων με αλάτιση/ξήρανση/κάπνιση με υγρό καπνό.....	6
2.1.1 Αλάτιση	6
2.1.2 Κάπνιση.....	7
2.1.2.1 Γενικές αρχές.....	7
2.1.2.2 Μέθοδοι κάπνισης.....	8
2.1.2.3 Κάπνιση με υγρό καπνό.....	10
I. Υγρός καπνός	10
II. Τεχνολογία παρασκευής.....	11
III. Πλεονεκτήματα.....	12
2.2 Επίδραση μεθόδων αλάτισης/ κάπνισης με υγρό καπνό σε φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αλιευμάτων.....	12
2.2.1 Αλάτιση	12
2.2.2 Κάπνιση.....	15
2.3 Κύριοι παράμετροι μέτρησης ποιοτικών χαρακτηριστικών αλατιστών/καπνιστών αλιευμάτων	19
2.3.1 Απόδοση	19
2.3.2 Περιεκτικότητα σε νερό και χλωριούχο νάτριο.....	19
2.3.3 Ενεργότητα νερού a_w	20
2.3.4 Ενόργανη υφή /σκληρότητα	22
2.3.5 Ενόργανο χρώμα	23
2.3.6 pH.....	25
2.3.7 Οργανοληπτικός έλεγχος.....	26
2.4 Η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής.....	27
2.5 Αντικείμενο μελέτης.....	28
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	30
3.1.1. Χημικά-Αναλώσιμα	31
3.1.2 Όργανα	31
3.2. Προέλευση πρώτης ύλης – βοηθητικών υλών.....	32
3.2.1. Ψάρια	32

3.2.2. Βοηθητικές ύλες.....	33
3.3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΙΛΕΤΩΝ.....	33
3.4 Πειραματικός σχεδιασμός και στατιστική ανάλυση.....	35
3.5 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	41
3.5.1. Απόδοση	41
3.5.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε νερό	42
3.5.3 Προσδιορισμός χλωριούχου νατρίου (NaCl)	42
3.5.4 Υπολογισμός περιεκτικότητας χλωριούχου νατρίου (NaCl) στην υδάτινη φάση των καπνιστών φιλέτων.....	43
3.5.5 Ενεργότητα νερού (aw)	43
3.5.6 Προσδιορισμός pH.....	43
3.5.7 Ενόργανη σκληρότητα.....	43
3.5.8 Ενόργανο χρώμα (Δείκτης ερυθρότητας RI)	45
3.5.9 Βασική χημική σύσταση καπνιστών φιλέτων	45
3.5.9.1 Λυοφιλίωση	46
3.5.9.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε νερό.....	46
3.5.9.3. Προσδιορισμός ολικής πρωτεΐνης.....	46
3.5.9.4. Προσδιορισμός λίπους	48
3.5.9.5. Προσδιορισμός τέφρας	49
3.6 Συναισθηματικός (υποκειμενικός) οργανοληπτικός έλεγχος (affective test). Έλεγχος αποδοχής (acceptance test).....	49
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	55
4.1 Στατιστική ανάλυση των εξισώσεων	55
4.2 Επίδραση του χρόνου αλάτισης στεγνώματος και συγκέντρωσης υγρού καπνού στις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές παραμέτρους των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας	60
4.2.1. Επίδραση στην απόδοση	60
4.2.2 Επίδραση στην περιεκτικότητα σε νερό, περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl), περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (SWP) και ενεργότητα νερού (aw).	64
4.2.3 Επίδραση στην ενόργανη σκληρότητα	77
4.2.4 Επίδραση στον ενόργανο δείκτη ερυθρότητας.....	83
4.2.5 Επίδραση στο pH.....	85
4.2.6 Επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά	88
4.3 Βελτιστοποίηση και επιβεβαίωση των εξισώσεων.	100

4.3.1 Αριθμητική βελτιστοποίηση.....	100
4.3.2 Γραφική μέθοδος βελτιστοποίησης	104
4.3.3 Επιβεβαίωση εξισώσεων	106
4.4 Βασική χημική σύνθεση και οργανοληπτική αξιολόγηση της καπνιστής με υγρό καπνό τσιπούρας.....	107
5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	109
6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	110

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλάτιση και κάπνιση είναι παραδοσιακές μέθοδοι μεταποίησης των αλιευμάτων. Το αλάτι δρα ως ενισχυτής της γεύσης, βελτιώνει την υφή και ασκεί αξιοσημείωτη συντηρητική δράση στα αλατισμένα και καπνιστά προϊόντα. Η κάπνιση δίνει χαρακτηριστική γεύση, άρωμα υφή και χρώμα στο καπνιστό αλίευμα. Επιπρόσθετα η τεχνολογία κάπνισης αυξάνει το όριο ζωής των προϊόντων σε σχέση με τα νωπά μέσω της μείωσης της ενεργότητας του νερού και του μικροβιακού τους φορτίου. Διάφοροι τύποι καπνιστών προϊόντων είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο. Αυτοί διακρίνονται ανάλογα με την θερμοκρασία, που εφαρμόζεται κατά την κάπνιση (προϊόντα ψυχρού ή θερμού καπνίσματος), την περιεκτικότητα σε αλάτι και την διάρκεια καπνίσματος ή / και αποξήρανσης. Η ψυχρή κάπνιση γίνεται σε τέτοιες θερμοκρασίες ώστε να αποφεύγεται το ψήσιμο του αλιεύματος ή μετουσίωση των πρωτεϊνών και έτσι παράγονται προϊόντα υψηλής ποιότητας που διατηρούν την φυσική γεύση του αλιεύματος. Αντίθετα, η θερμή κάπνιση γίνεται σε θερμοκρασίες, που προκαλούν ψήσιμο ή μαγείρεμα του προϊόντος. Η θερμή κάπνιση είναι η πλέον κοινή μέθοδος καπνίσματος, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ασφαλών από υγιεινής άποψης προϊόντων και με μεγαλύτερο όριο ζωής σε σχέση με αυτά της ψυχρής κάπνισης. Όμως, η κάπνιση των αλιευμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες θεωρείται πολλές φορές υπεύθυνη για την ποιοτική (γευστική) υποβάθμιση των τελικών προϊόντων (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2012; FAO, 2013).

Το κάπνισμα των αλιευμάτων σε ειδικούς φούρνους με καύση ξύλου (παραδοσιακό κάπνισμα), έχει ενοχοποιηθεί για τον εμπλουτισμό της σάρκας των αλιευμάτων με καρκινογόνες ουσίες όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic aromatic hydrocarbons) (PAHs) (Hattula et al., 2001; Horner, 1997). Το βενζο[α]πυρένιο, που είναι PAH ένωση, εναποτίθεται στο αλίευμα στο τελικό πιο θερμό στάδιο καπνίσματος (70-80°C). Πολλά συστατικά του καπνού αντιδρούν επίσης με τα αμινοξέα και τις πρωτεΐνες των ψαριών προκαλώντας αρνητικές επιπτώσεις στη θρεπτική τους αξία (Horner, 1997). Σε λιπαρά ψάρια, έχουν αναφερθεί απώλειες λίπους κατά την κάπνιση, ρηγματώσεις των μυϊκών δεσμίδων

(garing) και ανομοιόμορφος χρωματισμός των καπνιστών φιλέτων ανάλογα με την λιποπεριεκτικότητα τους (Espe et al., 2001). Επιπλέον, το παραδοσιακό κάπνισμα προκαλεί ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω της απελευθέρωσης PAH και πίσσας (Muratore and Licciardello, 2005).

Η κάπνιση των αλιευμάτων με υγρό καπνό, δηλαδή του καπνού, που προέρχεται από την πυρόλυση του ξύλου, ο οποίος στην συνέχεια συμπυκνώνεται και αποστάζεται με κλασματική απόσταξη, για να παραληφθούν όλα τα ενεργά συστατικά (FAO, 2013) έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με το παραδοσιακό κάπνισμα. Τα καπνιστά ψάρια, που παράγονται με την χρήση υγρού καπνού περιέχουν λιγότερες ποσότητες καρκινογόνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε σύγκριση με εκείνα που καπνίζονται με τις παραδοσιακές μεθόδους (Holley and Patel, 2005; Lingbeck et al., 2014). Επίσης, αρκετά κοινά τροφογενή παθογόνα μικρόβια έχουν δείξει ευαισθησία στον υγρό καπνό τόσο *in vitro* όσο και σε τρόφιμα (Holley and Patel, 2005). Επιπλέον, η μέθοδος της υγρής κάπνισης έχει μικρό κόστος, διότι δεν απαιτούνται συστήματα παραγωγής καπνού, και προκαλεί λιγότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους (Dimitriadou et al., 2008). Έτσι, η μέθοδος της υγρής κάπνισης έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή καπνιστών αλιευμάτων σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους. Η μέθοδος αυτή έχει δοκιμαστεί σε διάφορα αλιεύματα, συμπεριλαμβανομένου του σολομού (Martinez et al., 2007), πέστροφας (Dimitriadou et al., 2008; Jittinandana et al., 2002), γαύρου (Alçiçek et al., 2010; Muratore et al., 2007), ξιφία (Muratore et al., 2007), τσιπούρας (Makri et al., 2016) και διάφορων ειδών δίθυρων μαλακίων (Alçiçek and Balaban, 2013a; Alçiçek and Balaban, 2013b; Petridis et al., 2013). Η τεχνολογία παρασκευής καπνιστών αλιευμάτων με υγρό καπνό (ή αλατισμένων αλιευμάτων με άρωμα καπνού) ποικίλει. Περιλαμβάνει ένα πρώτο στάδιο αλάτισης (ξηρής ή υγρής), που ακολουθείται από εμφάνιση ή ψεκασμό με διάλυμα υγρού καπνού ορισμένης περιεκτικότητας. Για την εφαρμογή του υγρού καπνού στον ιστό των αλιευμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες τεχνικές. Τέτοιες είναι η εμφάνιση αλιευμάτων σε άλμες που περιέχουν υγρό καπνό, όπως είναι η περίπτωση του κολιού (Chatzikyriakidou and Katsanidis, 2012), της τσιπούρας (Makri

et al., 2016), ή η άτμιση του αλιεύματος με διαλύματα ορισμένης περιεκτικότητας καπνού, όπως είναι η περίπτωση του μυδιού (Petridis et al., 2013) και της πέστροφας (Siskos et al., 2005). Οι διαδικασίες της αλάτισης και της εφαρμογής του υγρού καπνού μπορούν να συνδυαστούν με αποξήρανση ή και θερμική επεξεργασία. Τα αλιεύματα, που καπνίζονται με υγρό καπνό και ακολούθως υπόκεινται σε θερμική επεξεργασία, τέτοια ώστε η θερμοκρασία του θερμικού τους κέντρου να φτάσει στους 70°C, προσομοιάζουν με αυτά του παραδοσιακού θερμού καπνίσματος. Ενώ εκείνα που δεν υφίστανται θερμική επεξεργασία παρά μόνο αποξήρανση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες προσομοιάζουν με τα καπνιστά αλιεύματα ψυχρής παραδοσιακής κάπνισης, δεδομένου ότι και στις δυο περιπτώσεις δεν γίνεται σημαντική μετουσίωση των πρωτεϊνών της σάρκας των αλιευμάτων.

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας παρασκευής των αλατιστών / καπνιστών προϊόντων, προσδιορίζεται από την απόδοση της διαδικασίας παρασκευής και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Τα κυριότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών καπνιστών προϊόντων, προσδιορίζονται με χημικές (περιεχόμενο αλατιού, νερού, πρωτεΐνης και λιπιδίων), φυσικές (ενεργότητα νερού, υφή και χρώμα) και οργανοληπτικές (γεύση, χρώμα, υφή, εμφάνιση) μεθόδους (Fuentes et al., 2010).

Η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης (RSM) είναι μια μαθηματική και στατιστική τεχνική, που χρησιμοποιείται και για την ανάπτυξη, βελτίωση και βελτιστοποίηση διαδικασιών παραγωγής, όταν παράγοντες πέραν του ενός επηρεάζουν το αποτέλεσμα των διαδικασιών παραγωγής. Έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση μεθόδων παραγωγής θαλασσινών τροφίμων όπως λουκάνικα από ιχθυοκιμά (Daley and Deng, 1978), surimi (Fogaça et al., 2013), καπνισμένα μύδια (Petridis et al., 2013) και φιλέτα τσιπούρας (Makri et al., 2016).

Η τσιπούρα (*Sparus aurata*) είναι ένα από τα πιο σημαντικά είδη που καλλιεργείται στη Μεσόγειο, συμπεριλαμβανομένης της Ελλάδας. Η τσιπούρα εκτιμάται πολύ από το καταναλωτικό κοινό λόγω της γεύσης και της υφής της. Το είδος αυτό διακινείται στο εμπόριο κυρίως ως νωπό, σε πάγο. Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή της τσιπούρας από ιχθυοκαλλιέργεια και σε διεθνές επίπεδο, έχει αυξηθεί σημαντικά

από 151.346 τόνους το 2011 σε 246.531 τόνους το 2018 με την Ελλάδα να παράγει το 24,7% της ολικής παραγωγής του είδους.

Πίνακας 1 Παραγωγή τσιπούρας 2011-2018

ΕΤΟΣ	ΤΟΝΝΟΙ
2011	151.346
2012	176.191
2013	179.924
2014	173.024
2015	181.442
2016	195.853
2017	220.167
2018	246.531

Πηγή : ¹FAO, ²FEAP, ³ΣΕΘ¹FAO=Food and Agriculture Organization of the United Nations (Παγκόσμιος Οργανισμός τροφίμων), ²FEAP=Federation of European Aquaculture Producers (Ομοσπονδία Ευρωπαίων Υδατοκαλλιεργητών), ³ΣΕΘ=Σύνδεσμος Ελληνικών Θαλασσοκαλλιεργειών , από ετήσια έκθεση ΣΕΘ 2019.

Επίσης στην Ελλάδα, τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται πίεση των τιμών, που οφείλεται όχι μόνο στην αυξημένη παραγωγή αλλά και στις ισχυρές πιέσεις κυρίως από την Τουρκία. (ΣΕΘ, 2019).

Επομένως είναι αναγκαίο να διερευνηθεί η δυνατότητα δημιουργίας προϊόντων προστιθέμενης αξίας (value added products) από την καλλιεργημένη τσιπούρα για εμπορική και βιομηχανική χρήση, τα οποία θα εκπλήρωναν τις απαιτήσεις του καταναλωτή και θα έκαναν την βιομηχανία παραγωγής καλλιεργημένης τσιπούρας πιο επικερδή. Η καπνιστή τσιπούρα μπορεί να είναι ένα τέτοιο προϊόν (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2012).

Η τεχνολογία παρασκευής καπνιστής τσιπούρας με παραδοσιακό θερμό κάπνισμα (Vasiliadou et al., 2005) όπως και αυτή με υγρό καπνό και θερμικά επεξεργασμένης τσιπούρας με την μορφή φιλέτων (Makri et al., 2016) έχουν διερευνηθεί.

Όμως, η τεχνολογία παρασκευής των καπνιστών αλιευμάτων επηρεάζει τις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες τους. Έτσι οι Martinez et al., (2011)

υποστηρίζουν ότι η ξηρή αλάτιση ακολουθούμενη από εφαρμογή του υγρού καπνού και χωρίς θερμική επεξεργασία βελτιώνει τα φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του σολομού σε σχέση με την ξηρή ή υγρή αλάτιση που ακολουθείται από το παραδοσιακό κάπνισμα. Επίσης, οι Muratore et al., (2007) αναφέρουν ότι η ξηρή αλάτιση ξιφία ακολουθούμενη από εμβάπτιση σε διάλυμα υγρού καπνού 5% δίνει καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά σε σχέση με την υγρή αλάτιση που ακολουθείται από εμβάπτιση σε υγρό καπνό. Δεδομένης, επίσης, της τάσης των καταναλωτών να προτιμούν τα καπνιστά αλιεύματα με φυσική γεύση (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2012; Muratore et al., 2007), καπνιστά φιλέτα τσιπούρας παραγόμενα με υγρό καπνό, ξηρή αλάτιση και χωρίς θερμική επεξεργασία μπορεί να είναι προϊόντα με αξιόλογη αποδοχή από το καταναλωτικό κοινό προς όφελος της βιομηχανίας παραγωγής και μεταποίησης προϊόντων υδατοκαλλιέργειας.

Επομένως, ο σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η βελτιστοποίηση της τεχνολογίας παρασκευής αλατιστών φιλέτων τσιπούρας με άρωμα καπνού χωρίς θερμική επεξεργασία με την χρήση της RSM μεθοδολογίας. Οι παράγοντες της διαδικασίας παραγωγής που μελετήθηκαν ήταν οι χρόνοι αλάτισης και αποξήρανσης, και η περιεκτικότητα των διαλυμάτων εμβάπτισης υγρού καπνού. Οι μεταβλητές ποιότητας που μετρήθηκαν ήταν η απόδοση, η περιεκτικότητα σε νερό, η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl), η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση, η ενεργότητα νερού (a_w), η ενόργανη σκληρότητα, ο ενόργανος δείκτης ερυθρότητας, το pH, και οι οργανοληπτικές ιδιότητες (αποδοχή χρώματος, αλμυρότητας, υφής, ένταση γεύσης καπνού, συνολική αποδοχή). Τέλος, προσδιορίστηκε και η βασική χημική σύνθεση των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την βέλτιστη τεχνολογία παρασκευής τους.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Η επεξεργασία των αλιευμάτων με αλάτιση/ξήρανση/κάπνιση με υγρό καπνό

2.1.1 Αλάτιση

Η μέθοδος του αλατίσματος χρησιμοποιείται είτε αυτούσια για την παραγωγή αλατιστών αλιευμάτων είτε συνδυαστικά με το κάπνισμα για την παραγωγή καπνιστών αλιευμάτων. Οι μέθοδοι αλατίσματος που χρησιμοποιούνται πριν το κάπνισμα των αλιευμάτων είναι οι εξής:

α) **το ξηρό αλάτισμα (dry salting)** είναι κατάλληλο για μη λιπαρά αλιεύματα. Τα αλιεύματα τοποθετούνται σε στρώσεις που διαχωρίζονται από στρώσεις ξηρού αλατιού. Η άλμη που σχηματίζεται από την ωσμωτική διαδικασία απομακρύνεται από οπές που υπάρχουν στον πυθμένα των δοχείων (FAO, 1989).

β) **το ξηρό-υγρό αλάτισμα (pickling)**, χρησιμοποιείται εναλλακτικά της προηγούμενης μεθόδου. Η σχηματιζόμενη άλμη που παράγεται δεν απομακρύνεται αλλά παραμένει στο δοχείο αλατίσματος, δημιουργώντας τη συνθήκη ξηρού-υγρού αλατίσματος στα αλιεύματα (FAO,1989).

γ) **υγρό αλάτισμα (brining)**, χρησιμοποιείται κυρίως σε λιπαρά αλιεύματα. Τα αλιεύματα εμβαπτίζονται σε χαμηλής θερμοκρασίας (3-5°C) διαλύματα άλμης συνήθως μέσης περιεκτικότητας (15-20%), προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ανάπτυξη βακτηρίων στο προϊόν. Το χρονικό διάστημα εξαρτάται από το μέγεθος και τη χημική σύσταση (λιποπεριεκτικότητα) του αλιεύματος (Gallart-Jornet et al., 2007).

δ) **έγχυση αλατιού με σύριγγα (injection salting)**, περιλαμβάνει έγχυση διαλύματος άλμης στο προϊόν. Η μέθοδος είναι γρήγορη και οικονομική, που διασφαλίζει ομοιόμορφη κατανομή του χλωριούχου νατρίου, δίνει όμως προϊόντα με μικρότερη διάρκεια ζωής. Χρειάζεται προσοχή στο χειρισμό της για την παραγωγή καπνιστών αλιευμάτων υψηλής ποιότητας (Birkeland et.al., 2003).

2.1.2 Κάπνιση

2.1.2.1 Γενικές αρχές

Η **κάπνιση αλιεύματος** είναι η διαδικασία εφαρμογής καπνού από ξύλο που προσδίδει καπνιστή γεύση και προκαλεί **μερική ξήρανση** στο αλιεύμα ή σε μέρος αυτού όπως είναι ένα φιλέτο ψαριού ή η σάρκα ενός οστρακοειδούς, και που παρατείνει το όριο ζωής του αλιεύματος υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Σε πολλά μέρη του κόσμου, η συντήρηση των αλιευμάτων είναι ακόμη ο κύριος στόχος της κάπνισης τους. Οι φαινολικές ενώσεις, τα νιτρώδη και η φορμαλδεΐδη είναι οι κυριότερες ενώσεις που προσδίδουν στο καπνό τις όποιες ιδιότητες συντήρησης έχει επί των αλιευμάτων (βλέπε παράγραφο 2.2.2). Η μείωση της ενεργότητας νερού (aw),(βλέπε παράγραφο 2.3.3) των καπνιστών αλιευμάτων εξ αιτίας κυρίως της αλάτισης (βλέπε παράγραφο 2.2.1) και του στεγνώματος είναι η κύρια αιτία της αύξησης του ορίου ζωής των καπνιστών αλιευμάτων (Whittle and Howgate, 2002).

Τα αλιεύματα προετοιμάζονται ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος (ολόκληρα ή και εκσπλαχνισμένα, ή και αποκεφαλισμένα, φιλέτα κλπ). Ακολουθεί η αλάτιση χρησιμοποιώντας υγρή αλάτιση, που μπορεί να περιέχει κάποια χρωστική, ή ξηρή αλάτιση. Η ξήρανση των αλατισμένων ψαριών, που ακολουθεί, μπορεί να διαρκέσει μέχρι κάποιες ώρες ανάλογα με την εφαρμοζόμενη μεθοδολογία. Η παραδοσιακή κάπνιση των αλιευμάτων γίνεται σε παραδοσιακά ή μηχανικά καπνιστήρια. Σε αυτό το στάδιο γίνεται ο εμπλουτισμός της σάρκας των αλιευμάτων με τις χημικές ουσίες του καπνού, που προσδίδουν τη γεύση, το χρώμα, το άρωμα και την όποια δυνατότητα αύξησης της συντηρητικότητας των καπνιστών αλιευμάτων. Παράλληλα γίνεται και ξήρανση του αλιεύματος σε κάποιο βαθμό. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άρωμα (γεύση) καπνού σαν μείγμα φυσικών ή συνθετικών γευστικών χημικών ουσιών (FAO,2013). Παραδοσιακά, τα αλιεύματα υπόκειντο σε έντονο κάπνισμα στο οποίο υπήρχε παρατεταμένη έκθεση τους στον καπνό, συχνά σε συνδυασμό με αλάτιση και παρατεταμένη ξήρανση προκειμένου να διατηρηθούν για μακρύτερο χρονικό διάστημα. Τυπικά, τα αλιεύματα περιέχουν χλωριούχο νάτριο από 10 έως 15% και χάνουν το 20 έως 30% του βάρους τους κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Παραδοσιακά καπνιστά

προϊόντα εξακολουθούν να παράγονται σε ορισμένες χώρες, αλλά τείνουν να είναι πολύ αλμυρά, πολύ ξηρά και έχουν ισχυρή καπνιστή γεύση για τις αγορές των ανεπτυγμένων χωρών. Στα σύγχρονα καπνιστά προϊόντα για αυτές τις αγορές, το αλάτι και ο καπνός χρησιμοποιούνται κυρίως για τη γεύση των προϊόντων και επομένως εφαρμόζονται ήπιες και ελαφρές διαδικασίες καπνίσματος. Αυτές οι ήπιες διαδικασίες οδηγούν σε προϊόντα με μικρή παράταση της διάρκειας ζωής σε σύγκριση με εκείνη του ωμού ψαριού και σε ορισμένες περιπτώσεις θα πρέπει να θεωρείται ότι έχει την ίδια διάρκεια ζωής όπως και τα μη επεξεργασμένα αλιεύματα. Εάν ένα τέτοιο προϊόν, όπως ο καπνιστός σολομός με ψυχρό κάπνισμα, προορίζεται να καταναλωθεί χωρίς περαιτέρω μαγειρική, η συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση του προϊόντος και η κατάλληλη ψύξη του προϊόντος κάτω από τους 5°C κατά μήκος ολόκληρης της αλυσίδας ψύξης από τον παραγωγό στον καταναλωτή είναι κρίσιμοι παράγοντες για την ασφάλεια του προϊόντος. Η συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση του προϊόντος πρέπει να είναι 3,5% w/w (βάρος κατά βάρος), όπως μετριέται στο παχύτερο μέρος του φιλέτου. Ο χρόνος μέσα στο καπνιστήριο, που απαιτείται για να αναπτύξει ένα προϊόν το επιθυμητό χρώμα, γεύση και βαθμό στεγνώματος είναι ο χρόνος κάπνισης, στον οποίον όταν προστεθεί ο χρόνος αλάτισης, ξήρανσης, ψύξης και συσκευασίας δίνει τον συνολικό χρόνο επεξεργασίας (Whittle and Howgate, 2002).

2.1.2.2 Μέθοδοι κάπνισης

Οι μέθοδοι κάπνισης που χρησιμοποιούνται κυρίως από τη βιομηχανία είναι :

- θερμό κάπνισμα,
- ψυχρό ή κρύο κάπνισμα,
- ηλεκτροστατικό, και
- υγρό κάπνισμα

Το θερμό κάπνισμα ορίζεται ως: «Η διαδικασία κατά την οποία τα ψάρια καπνίζονται με κατάλληλο συνδυασμό θερμοκρασίας και χρόνου που είναι επαρκείς για να προκαλέσουν την πλήρη μετουσίωση των πρωτεϊνών στη σάρκα ψαριών. Το θερμό κάπνισμα είναι γενικά αρκετό για να εξοντώσει τα παράσιτα, να καταστρέψει τα μη σπορογόνα παθογόνα βακτήρια και να αδρανοποιήσει τα παθογόνα για τον άνθρωπο σπόρια.» (FAO, 2013). Το θερμό κάπνισμα χρησιμοποιείται σε μεγάλη

κλίμακα από τις βιομηχανίες και αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία η θερμοκρασία που εφαρμόζεται είναι υψηλή, με τη θερμοκρασία στο κέντρο του αλιεύματος να φτάνει και τους 85°C, δημιουργώντας ασφαλείς συνθήκες κατανάλωσής τους. Εφαρμόζεται κυρίως σε τρία στάδια: αρχικά με μερική αποξήρανση του τροφίμου σε θερμοκρασίες 30-35°C, στη συνέχεια με κυρίως κάπνισμα και μερικό ψήσιμο σε θερμοκρασίες 50°C και μετά με τελικό ψήσιμο και κάπνισμα σε θερμοκρασίες που φτάνουν έως 80-85°C στο τελικό προϊόν. Ο συνολικός χρόνος κυμαίνεται σε κάποιες ώρες και εξαρτάται από το μέγεθος, τη χημική σύσταση του αλιεύματος και την ιχθυοφόρτηση των καπνιστηρίων (Βασιλειάδου, 2002).

Το ψυχρό κάπνισμα ορίζεται ως: «Η διαδικασία επεξεργασίας ψαριών με καπνό χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό χρόνου / θερμοκρασίας που δεν προκαλεί σημαντική μετουσίωση των πρωτεϊνών στη σάρκα ψαριών αλλά επιφέρει κάποια μείωση της ενεργότητας του νερού.» (FAO, 2013).

Η θερμοκρασία καπνίσματος των αλιευμάτων με αυτή την μέθοδο δεν ξεπερνά τους 33°C στους ειδικούς θαλάμους των καπνιστηρίων. Εφαρμόζεται κυρίως σε δύο στάδια: αρχικά με ξήρανση του αλιεύματος με αέρα θερμοκρασίας 30°C περίπου και στη συνέχεια κάπνισμα. Ο χρόνος μπορεί να κυμανθεί από λίγες ώρες έως και μέρες ανάλογα το επιθυμητό αποτέλεσμα. Με τη μέθοδο αυτή η υφή και η εμφάνιση του τελικού προϊόντος είναι διαφορετικές από αυτές του θερμού καπνίσματος καθώς επίσης αποφεύγεται η μετουσίωση των πρωτεϊνών και η απόδοση του τελικού προϊόντος είναι μεγαλύτερη. Συνήθως αυτά τα προϊόντα μαγειρεύονται πριν καταναλωθούν με εξαίρεση τον καπνιστό σολομό (Whittle and Howgate, 2002).

Το ηλεκτροστατικό κάπνισμα αποτελεί μέθοδο θερμού καπνίσματος. Ο καπνός που παράγεται σε εστίες διέρχεται σε σήραγγα μέσω ηθμών, όπου υφίσταται ηλεκτρικό πεδίο με υψηλό δυναμικό (20-60 KV). Τα σωματίδια του καπνού φορτίζονται θετικά και προσανατολίζονται, ώστε να επικαθίσουν στην αρνητικά φορτισμένη σάρκα των αλιευμάτων (Βαρελτζής, 1999). Η ξήρανση των αλιευμάτων στη συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται με υπέρυθρη ακτινοβολία. Ο ηλεκτροστατικά φιλτραρισμένος καπνός περιέχει μικρότερες συγκεντρώσεις οξέων, φαινολών και καρβονυλίων.

Επομένως, οι οργανοληπτικές ιδιότητες των καπνιστών αλιευμάτων με αυτή τη μέθοδο διαφέρουν από αυτές με τις παραδοσιακές μεθόδους. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μείωση του χρόνου κάπνισης στο 1/8-1/10 του χρόνου που απαιτείται με τις άλλες μεθόδους (Βαρελτζής, 1999, Βασιλειάδου, 2002).

Επειδή το αντικείμενο της μελέτης αφορά κάπνιση αλιεύματος με υγρό καπνό, η μέθοδος του υγρού καπνίσματος αναλύεται στην επόμενη παράγραφο .

2.1.2.3 Κάπνιση με υγρό καπνό

I. Υγρός καπνός

Κατά την παραγωγή υγρού καπνού το πριονίδι αναμειγνύεται με υπέρθερμο ατμό ο οποίος περιέχει οξυγόνο σε περιορισμένη ποσότητα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το ξύλο (πριονίδι) πυρολύεται και παράγεται καπνός. Η θερμοκρασία παραγωγής του καπνού κυμαίνεται από 300-400°C, ενώ η θερμοκρασία του καπνού είναι περίπου 80°C. Το πριονίδι τοποθετείται σε αποστακτήρες όπου θερμαίνεται με ατελή καύση και τα αέρια που υπάρχουν στον καπνό απελευθερώνονται. Αυτά τα αέρια γρήγορα ψύχονται σε συμπυκνωτές και υγροποιούνται. Ακολούθως, ο υγρός καπνός καθαρίζεται και φιλτράρεται για να αφαιρεθούν οι τοξικές και καρκινογενείς ουσίες. (Simko, 2005, Montazeri et al., 2013). Τέλος, το υγρό παλαιώνεται για να γίνει πιο ήπια η γεύση του (Maga, 1987). Η θερμοκρασία παραγωγής καπνού, η υγρασία που περιέχεται στο ξύλο, καθώς και το είδος ξύλου, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή καπνού, επηρεάζουν την γεύση και τις αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές ιδιότητες του υγρού καπνού (Simko, 2005, Varlet et al., 2009). Εκτός από τη χρήση ξύλων για την παραγωγή υγρού καπνού, αυτός μπορεί να παραχθεί και από χλοοτάπητα ρυζιού (Kim et al., 2011) κελύφη καρύδας (Zuraida et al., 2001) και κελύφη πεκάν (VanLoo et al., 2012). Γενικά, τα ξύλα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υγρού καπνού περιέχουν περίπου από 25% ημικυτταρίνη, 50% κυτταρίνη και 25% λιγνίνες .Η πυρόλυση συμβαίνει σε τέσσερα στάδια ξεκινώντας από την εξάτμιση νερού από το ξύλο και συνεχίζοντας στην αποσύνθεση των ημικυτταρινών, μετά των κυτταρινών και τελικά στην αποσύνθεση των λιγνινών. Η πυρόλυση των ημικυτταρινών και των κυτταρινών γίνεται μεταξύ των 180°C-300°C και των 260°C-350°C αντίστοιχα και παράγονται καρβοξυλικό οξύ

και ενώσεις καρβονύλιου ενώ οι λιγνίνες καίγονται μεταξύ των 300°C και των 500°C και παράγουν φαινόλες. (Stolyhwo and Sikorski, 2005). Εκτός από καρβονύλια, οξέα, και φαινόλες που ασκούν αξιοσημείωτη συντηρητική δράση στα καπνιστά αλιεύματα (Maga 1987), η πυρόλυση ξύλου συχνά περιέχει επιβλαβείς για την υγεία του ανθρώπου ενώσεις όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH). Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ομάδες ενώσεων μερικές από τις οποίες είναι φυσικές, ενώ άλλες είναι το αποτέλεσμα ατελούς καύσης και συχνά δημιουργούνται σε θερμοκρασίες πυρόλυσης μεταξύ 500°C και 900°C (Simko, 2005). Το επίπεδο του σχηματισμού PAH επηρεάζεται και από τον τύπο του ξύλου, που χρησιμοποιείται. Αν και οι PAH είναι υπερβολικά τοξικές, έχουν χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και αυτό επιτρέπει στους παραγωγούς υγρού καπνού να ξεχωρίσουν εύκολα αυτές τις ενώσεις από τα τελικά προϊόντα χρησιμοποιώντας διαχωρισμό φάσεων και τεχνικές φιλτραρίσματος (Lingbeck et al., 2014).

II. Τεχνολογία παρασκευής

Εφαρμόζονται οι ακόλουθοι μέθοδοι:

- Ψεκασμός. Με αυτή τη μεθοδολογία τα αλιεύματα καταιωνίζονται με υδατικό διάλυμα 20-25% υγρού καπνού. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί και το ηλεκτροστατικό κάπνισμα. Τα σωματίδια του υγρού καπνού φορτίζονται σε ηλεκτρικό πεδίο υψηλής τάσης και επικάθονται στη σάρκα των αλιευμάτων.
- Εμβάπτιση σε διάλυμα υγρού καπνού. Τα αλιεύματα εμβαπτίζονται σε διαλύματα υγρού καπνού για μικρό χρονικό διάστημα (από 5-60 sec.)
- Έκχυση με ένεση για αλιεύματα που δεν επιθυμείται η μεταβολή της μορφής τους.
- Νεφελοποίηση υγρού καπνού μέσα σε θαλάμους κάπνισης. Ο υγρός καπνός ψεκάζεται με αέρα υπό πίεση μέσω ειδικών ακροφυσίων και σχηματίζεται έτσι ένα νέφος μέσα στο θάλαμο κάπνισης. Το νέφος αυτό αποτελείται από μικρά σταγονίδια παρόμοιου μεγέθους με αυτά του παραδοσιακού καπνού

(μεταξύ 15 και 20μm) που όμως δεν περιέχουν αέρια φάση όπως ο καπνός από την καύση ξύλου (Varlet et al., 2009).

III. Πλεονεκτήματα

Η χρήση του υγρού καπνού από τις βιομηχανίες παραγωγής αλιευμάτων αυξάνεται συνεχώς λόγω των πολλαπλών πλεονεκτημάτων που προσφέρει σε σύγκριση με το παραδοσιακό κάπνισμα, τα οποία είναι τα εξής:

- είναι εύκολο να διαχωριστούν από τον υγρό καπνό τα κλάσματα των ουσιών που είναι επικίνδυνα για τον καταναλωτή, όπως οι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες (PAH),
- είναι εύκολος στην αποθήκευσή του,
- προκαλεί πολύ μικρότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος,
- είναι εύκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι αρωματικές ουσίες του καθώς η ποσότητα τους στο καπνιστό αλίευμα,
- δεν απαιτείται ειδικός εξοπλισμός για την κάπνιση (φούρνοι κάπνισης),
- οι αρωματικές ουσίες του διαχέονται ομοιόμορφα στη μάζα του καπνιστού αλιεύματος και προσδίδουν την ίδια ένταση αρώματος σε όλες τις στοιβάδες του, ενώ αντίθετα στα αλιεύματα παραδοσιακού καπνίσματος η ένταση αρώματος είναι μεγαλύτερη στην εξωτερική τους στοιβάδα.
- ο υγρός καπνός μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλούς τρόπους όπως αναφέρονται στην παράγραφο 2.1.2.1 II (Varlet et al., 2009, Muratore et al., 2007, Montazeri et al., 2013).

2.2 Επίδραση μεθόδων αλάτισης/ κάπνισης με υγρό καπνό σε φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αλιευμάτων

2.2.1 Αλάτιση

Η αλάτιση έχει αξιοσημείωτη συντηρητική δράση. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μείωση της ενεργότητας του νερού και επομένως στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης μικροοργανισμών αλλοίωσης, και στον σχηματισμό μιας λεπτής μεμβρανώδους στρώσης στην επιφάνεια του φιλέτου η οποία επιπρόσθετα αναστέλλει την ανάπτυξη των μικροβίων (Whittle and Howgate, 2002).

Η εισχώρηση και κατανομή του αλατιού στην σάρκα του ψαριού εξαρτάται από την μέθοδο αλάτισης που χρησιμοποιείται, το είδος του ψαριού, το πάχος (ύψος) του φιλέτου, τη σχέση «βάρους ψαριού/βάρος αλατιού» (Gallart-Jornet et al., 2007), και ενδογενή χαρακτηριστικά της σάρκας του ψαριού όπως η χημική σύνθεση, η δομή του μυός και κατά πόσο ο μυς βρίσκεται σε κατάσταση νεκρικής ακαμψίας (Jittinandana et al., 2002). Τα λιπίδια της σάρκας είναι ένας περιοριστικός παράγοντας της αλάτισης και της ξήρανσης, επειδή αντικαθιστούν την υδάτινη φάση στον ιστό, που καθορίζει την κατεύθυνση των μεταφορών νερού-χλωριούχου νατρίου στα προαναφερόμενα στάδια (Cardinal et al., 2001).

Όταν χρησιμοποιείται υγρή ή ξηρή αλάτιση, δύο ταυτόχρονες ροές συμβαίνουν: η πρόσληψη αλατιού από τον ιστό του ψαριού και απώλεια νερού από αυτόν (Gallart-Jornet et al., 2007), εξ αιτίας των διαφορών της οσμωτικής πίεσης μεταξύ των μυϊκών ινών και του περιβάλλοντός τους, που αποτελείται από διάλυμα αλατιού (υγρή αλάτιση) ή αλάτι (ξηρή αλάτιση) (Barat et al., 2002). Η χρήση ξηρής αλάτισης προκαλεί συρρίκνωση των μυϊκών ινών (Sigurgisladottir et al., 2000), δηλαδή η εγκάρσια τομή των μυϊκών ινών είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή των αλιευμάτων που αλατίζονται με την υγρή αλάτιση. Εντούτοις, αλιεύματα που αλατίζονται με υγρή αλάτιση μπορεί να έχουν μεγάλη διακύμανση στην εγκάρσια τομή των μυϊκών τους ινών, με μερικές ίνες να εκτείνονται, άλλες να συρρικνώνονται και άλλες να παραμένουν αμετάβλητες. Αυτό μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της μη ομοιόμορφης κατανομής του αλατιού μέσα στον ιστό (Martinez et al., 2011).

Οι Martinez-Alvarez and Gomez-Guillen, (2006) έδειξαν ότι η απώλεια αζωτούχων ενώσεων στην άλμη κατά την υγρή αλάτιση οφείλεται στην αύξηση της διαλυτότητας των πρωτεϊνών ως συνέπεια της αύξησης της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου στους ιστούς του αλιεύματος. Η μετουσίωση των πρωτεϊνών, ως συνέπεια της παρουσίας χλωριούχου νατρίου στον ιστό, ακολουθείται από το «ξέπλυμα» (leaching) τμημάτων πρωτεΐνης στην άλμη. Ταυτόχρονα, τα ιόντα που εισέρχονται στην σάρκα μπορεί να προκαλέσουν δομικές αλλαγές και να επηρεάσουν την αλληλεπίδραση πρωτεϊνών/ νερού και επομένως την διαλυτότητα των πρωτεϊνών. Οι Carton et al.,(2009) υποστηρίζουν ότι η στέρεο-δομή των ινωδών

πρωτεϊνών μπορεί να αλλάξει ως αποτέλεσμα της αύξησης της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου στον ιστό κάνοντας τις πρωτεΐνες πιο ευάλωτες στη δράση ενδογενών πρωτεασών. Οι Gallart-Jornet et al., (2007) αναφέρουν ότι η συνολική απώλεια υγρών από φιλέτα που έχουν αλατιστεί με ξηρή αλάτιση είναι μεγαλύτερη από αυτή των φιλέτων που έχουν αλατιστεί με υγρή αλάτιση. Εντούτοις όταν χρησιμοποιείται κορεσμένη άλμη (25% w/w) τότε η απώλεια υγρών είναι μεγάλη και παρατηρείται μικρότερη υδάτινη φάση στην πρωτεϊνική δομή. Αυτό προκαλεί μικρότερη ικανότητα συγκράτησης ύδατος του μυός σε σύγκριση με αλάτιση σε λιγότερο κορεσμένες άλμες (20% w/w) και σημαντικές αλλαγές στην υφή (Thorarinsdottir et al., 2004). Παράμετροι της υφής που μετρούνται με αναλυτή υφής παρουσιάζουν μια εκθετική αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης χλωριούχου νατρίου στην υγρή φάση (Barat et al., 2002).

Οι Sigurgisladottir et al., (2000) αναφέρουν ότι η δύναμη που απαιτείται για να τμηθούν αλατισμένα με ξηρή αλάτιση φιλέτα είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για να τμηθούν επεξεργασμένα με υγρή αλάτιση φιλέτα για συγκεκριμένα είδη ψαριών. Παρόλα αυτά όμως οι περισσότεροι συγγραφείς περιγράφουν σκληρότερες υφές σε ψάρια που έχουν επεξεργαστεί με κορεσμένες άλμες και ακόμα σκληρότερες υφές για φιλέτα ψαριών επεξεργασμένα με ξηρή αλάτιση (Birkeland et al., 2004).

Η υφή των ψαριών σχετίζεται με τη διάμετρο και τον αριθμό των μυϊκών ινών στον μυϊκό ιστό. Έτσι μικρότερες διάμετροι και μεγαλύτερος αριθμός ινών δίνουν σκληρότερες υφές, ενώ μεγαλύτερες διάμετροι αλλά μικρότερος αριθμός ινών δίνουν μαλακότερες υφές (Hatae et al. 1990). Η μεγαλύτερη μείωση της εγκάρσιας διατομής των μυϊκών ινών, όταν εφαρμόζεται ξηρή αλάτιση σε αλίευμα, θεωρείται ως το αίτιο σκληρότερης υφής σε σύγκριση με αυτή που προέρχεται από μη κορεσμένη άλμη ή υγρή αλάτιση. Ωστόσο η υφή των ψαριών αποτελεί έναν πολυπαραγοντικό δείκτη ποιότητας στην οποία το μέγεθος και ο αριθμός των ινών δεν είναι ο κύριος καθοριστικός παράγοντας (Martinez et al., 2011).

Οι Cardinal et al., (2001) ανέφεραν ότι ξηρή και υγρή αλάτιση έχουν μικρή επίδραση στις οργανοληπτικές ιδιότητες του σολομού. Ωστόσο οι Birkeland et al., (2003)

υποδηλώνουν ότι η ξηρή αλάτιση είναι «πιο ήπια» μέθοδος επεξεργασίας που βοηθά στη διατήρηση της ακεραιότητας της επιφάνειας του φιλέτου και του χρώματός του, που είναι σημαντικά κριτήρια ποιότητας. Επιπλέον οι Gallart-Jornet et al., (2007) ανέφεραν ότι τα φιλέτα σολομού που αλατίστηκαν με ξηρή αλάτιση και σε κορεσμένη άλμη δείχνουν σημαντικά σκληρότερα και λιγότερα ελαστικά φιλέτα από αυτά που αλατίστηκαν σε άλμη μικρότερης ισχύος. Πολλοί συγγραφείς αναφέρουν ότι η επαφή του αλατιού με τη σάρκα αυξάνει την οξειδωση των λιπών. Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι η ενεργοποίηση της οξειδωσης των λιπών συμβαίνει λόγω της αύξησης της παρουσίας ιόντων σιδήρου. Τα ιόντα νατρίου αντικαθιστούν τα ιόντα σιδήρου σε ορισμένα βιολογικά μακρομόρια, όπως είναι η αιμοσφαιρίνη, αυξάνοντας έτσι τη διαθεσιμότητα του σιδήρου ως μέσο κατάλυσης της οξειδωσης των λιπών (Martinez et al., 2011). Ωστόσο οι Muratore et al.,(2007) έδειξαν ότι σολομός που είχε αλατιστεί με υγρή αλάτιση και καπνιστεί με υγρό καπνό είχε υποδεέστερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον τα διαλυτά συστατικά της σάρκας των φιλέτων μπορεί να εκχυλίζονται στην υγρή αλάτιση. Επομένως αν και η υγρή αλάτιση μπορεί να επιφέρει οικονομικά οφέλη όπως η αύξηση της απόδοσης, θρεπτικά συστατικά χάνονται από τη σάρκα κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης επεξεργασίας.

2.2.2 Κάπνιση

Είναι γνωστό ότι το καπνιστό τρόφιμο εμπλουτίζεται με τις αρωματικές ενώσεις που περιέχονται στον καπνό, μέσω των διαδικασιών της προσκόλλησης, συμπύκνωσης, διάχυσης ή απορρόφησης. Το αποτέλεσμα είναι το τρόφιμο να λαμβάνει το επιθυμητό χρώμα, γεύση, υφή και σύνθεση. Αυτές οι αλλαγές ποικίλουν και εξαρτώνται από τη σύνθεση του καπνού στο παραδοσιακό κάπνισμα και αυτή του υγρού καπνού στο υγρό κάπνισμα, τη σύσταση του ίδιου του τροφίμου και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται ο κάθε τύπος κάπνισης (Toth and Potthast, 1984; Maga, 1987).

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ψαριών που έχουν καπνιστεί με υγρό καπνό έχουν μελετηθεί σε μικρό βαθμό. Οι Martinez et al., (2007) ανέφεραν αλλαγές στο μη πρωτεϊνικό άζωτο, στις πρωτεΐνες, λίπος και την περιεκτικότητα σε νερό στον

καπνιστό σολομό. Οι συγκεκριμένοι συγγραφείς χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικής σύστασης υγρούς καπνούς για την κάπνιση σολομού, τον έναν πλούσιο σε φαινολικές ενώσεις ενώ τον άλλον πλούσιο σε καρβονυλικές ενώσεις. Το ψάρι που επεξεργάστηκε με τον δεύτερο υγρό καπνό παρουσίασε μεγαλύτερες ποσότητες μη πρωτεϊνικού αζώτου και μικρότερες ποσότητες πρωτεΐνης (τόσο στις σαρκοπλασμικές όσο και στις ινώδεις), λίπους και περιεκτικότητας σε νερό.

Επειδή τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων είναι πολύ σημαντικά για την αποδοχή τους από τους καταναλωτές, παρακάτω δίνονται οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά που αφορούν την επεξεργασία αλιευμάτων με υγρό καπνό .

Το άρωμα και η γεύση των καπνιστών τροφίμων οφείλεται κυρίως στις πτητικές ενώσεις του υγρού καπνού που προσκολλούνται στη σάρκα. Ιδιαίτερη σημασία έχουν οι φαινολικές ενώσεις όπως η σύριγγαλδεΐδη και η κονίφαραλδεΐδη οι οποίες κατακρατούνται στη σάρκα και αυξάνουν την ένταση του αρώματος/γεύσης του καπνιστού αλιεύματος (Varlet et al., 2009). Όμως, το άρωμα του καπνιστού με υγρό καπνό αλιεύματος εξαρτάται από τον τύπο του υγρού καπνού που χρησιμοποιήθηκε, τη σύνθεση της επιφάνειας του ψαριού, και τις συνθήκες επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν (Serot et.al.,2004). Οι ενώσεις που συνθέτουν το αρωματικό προφίλ του καπνιστού με υγρό καπνό σολομού είναι διαφορετικές από αυτές που σχετίζονται με το παραδοσιακό κάπνισμα.

Η γουαϊακόλη και τα παράγωγά της έχουν περιγραφεί ως υπεύθυνα για την καπνιστή γεύση, ενώ η συριγγόλη και τα παράγωγά της για το καπνιστό άρωμα. Άλλες ενώσεις που σχετίζονται κυρίως με το καπνιστό άρωμα και την καπνιστή γεύση συμπεριλαμβάνουν τις: φαινόλη, 4-κρεζόλη, 2-κρεζόλη, γουαϊακόλη, ομοκρεσόλη, 4-αλλυλο-2-μεθοξυφαινόλη ή ευγενικό οξύ(eugenol), 4-προπυλογουαϊακόλη, ισοεγεννόλη (Varlet et al., 2007) Το τελικό άρωμα του καπνιστού αλιεύματος είναι ένας σύνθετος συνδυασμός από χημικές ενώσεις. (Maga, 1987).

Η γεύση του καπνιστού με υγρό καπνό σολομού είναι επίσης πολύ διαφορετική με αυτή του είδους που παρασκευάζεται με το παραδοσιακό κάπνισμα (τεχνική) ειδικά

στην περιγραφή του όρου « αλμυρό» (Varlet et al., 2009). Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι ο υγρός καπνός καθώς και η δημιουργία αρωμάτων εμπλέκονται σε φυσικές αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν την αλμυρότητα.

Το χρώμα της σάρκας του καπνιστού αλιεύματος εξαρτάται από τις χρωστικές που υπάρχουν στη σάρκα της πρώτης (α') ύλης, την ποσότητα και τη σύνθεση των συστατικών του καπνού που επικάθονται στη σάρκα, καθώς και στην αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών και των ιστών του αλιεύματος. Το χρώμα των αλιευμάτων οφείλεται κυρίως στις αντιδράσεις τύπου Maillard (Varlet et al., 2007). Τα λιπαρά ψάρια συνήθως αποκτούν σκουρότερο καφέ χρώμα σαν αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ των πρωτεϊνών ή των αμινοξέων και των καρβονυλικών παραγώγων των λιπών. Η αντίδραση αυτή επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση των λιπών (θερμοκρασία, οξυγόνο, ενεργότητα νερού, και από την παρουσία οξειδωτικών και αντιοξειδωτικών ουσιών). Οι Toth and Potthast, (1984) και Cardinal et al., (2004) υποδεικνύουν ότι η ανάπτυξη του χρώματος εξαρτάται κυρίως από τα καρβονύλια, ενώ το άρωμα οφείλεται στο είδος και την ποσότητα των φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στον καπνό.

Από τα σημαντικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά της σάρκας του ψαριού είναι η υφή. Σε τρόφιμα που καπνίζονται με παραδοσιακό θερμό κάπνισμα, οι αλλαγές της υφής οφείλονται κυρίως στη μετουσίωση των πρωτεϊνών από τη θερμότητα (Gill et al., 1992), ενώ στα ψάρια που έχουν καπνιστεί με υγρό καπνό είναι κυρίως συνέπεια της δράσης των ενδογενών πρωτεασών που υδρολύουν τις πρωτεΐνες εξ αιτίας της μετουσίωσης των πρωτεϊνών από το χλωριούχο νάτριο (Hultmann et al.2004).

Μερικοί συγγραφείς αναφέρουν αύξηση της σκληρότητας του καπνιστού ψαριού με παραδοσιακό κρύο κάπνισμα (Sigurgisladottir et al., 2000), που είναι μεγαλύτερη όταν η θερμοκρασία πλησιάζει τους 30°C από ότι τους 20°C (Gómez-Estaca et al., 2010; Hultmann et al.,2004).

Η περιεκτικότητα της σάρκας του καπνιστού ψαριού σε νερό επηρεάζει την υφή της, με τα προϊόντα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε νερό να εμφανίζονται σκληρότερα.

Οι Martinez et al., (2007) αναφέρουν μείωση της περιεκτικότητας σε νερό στον καπνιστό με υγρό καπνό σολομό με ταυτόχρονη αύξηση ορισμένων χαρακτηριστικών της υφής, όπως η σκληρότητα και η συνεκτικότητα, ιδιαίτερα αν ο υγρός καπνός είναι πλούσιος σε καρβονυλικές ενώσεις. Η κάπνιση προκαλεί μείωση στο pH της σάρκας λόγω της οξύτητας του απορροφώμενου καπνού, τη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό και τις αντιδράσεις των φαινολών, πολυφαινολών και καρβολουλικών ενώσεων με τις πρωτεΐνες, -SH ομάδες (σουλφιδριλομάδες), και αμινομάδες αντίστοιχα (Hassan, 1988).

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η εμπορία και η διανομή καπνιστών αλιευμάτων είναι η ποιοτική (κυρίως οργανοληπτική) και η υγειονομική αλλοίωσή τους. Όταν τα τρόφιμα απορρίπτονται λόγω των οργανοληπτικών ιδιοτήτων, είναι λογικό να υποτεθεί ότι είναι και υγειονομικά αλλοιωμένα. Παρόλα αυτά, αυτό δεν είναι πάντα αληθινό. Μερικές φορές η ανάπτυξη απορριπτέων (άσχημων) οσμών (off odours) ή άσχημων γεύσεων, μπορεί να συμβεί όταν η ποιότητά τους από υγειονομικής πλευράς είναι εντός των αποδεκτών ορίων. Άλλες φορές ένα προϊόν είναι αποδεκτό όσον αφορά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ακόμα όταν ο αριθμός των μικροβίων αλλοίωσης είναι υψηλός ή το προϊόν δεν είναι αποδεκτό από την άποψη της υγειονομικής ποιότητας (Gómez-Guillén et al., 2009). Οι φαινόλες, τα καρβονύλια και τα οργανικά οξέα, που είναι τα κύρια προϊόντα πυρόλυσης του ξύλου έχουν και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Ορισμένα κοινά παθογόνα μικρόβια, που μπορούν να μεταδοθούν με τα τρόφιμα στον άνθρωπο, όπως η *Listeria monocytogenes*, *Salmonella*, *Escherichia coli* και *Staphylococci*, έχουν δείξει ευαισθησία στον υγρό καπνό *in vitro* και σε τρόφιμα. Επομένως, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης του υγρού καπνού σαν αντιμικροβιακή ουσία σε τρόφιμα, που επιζητείται η γεύση του καπνιστού (Lingbeck et al., 2014).

Συνοψίζοντας: Για ορισμένα τουλάχιστον είδη ψαριών η ξηρή αλάτιση υπερτερεί της υγρής αλάτισης εξαιτίας, κυρίως, των μικρότερων απωλειών θρεπτικών συστατικών, που παρουσιάζει η πρώτη σε σχέση με την δεύτερη μέθοδο. Επίσης, ξηρή αλάτιση ακολουθούμενη από κάπνιση με υγρό καπνό δίνει σε αλιεύματα,

όπως ο καπνιστός σολομός, καλύτερα φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά σε σχέση με αλιεύματα που αλατίστηκαν με ξηρή ή υγρή αλάτιση και ακολούθως καπνίσθηκαν με παραδοσιακό τρόπο καπνίσματος.

2.3 Κύριοι παράμετροι μέτρησης ποιοτικών χαρακτηριστικών αλατιστών/καπνιστών αλιευμάτων

2.3.1 Απόδοση

Η απόδοση της διαδικασίας παραγωγής καπνιστών αλιευμάτων αποτελεί παράμετρο σημαντικής οικονομικής σημασίας. Έχει μελετηθεί σε διάφορα είδη καπνιστών αλιευμάτων όπως είναι ο σολομός (Cardinal et al., 2001) το μύδι (Alçizsek and Balaban, 2013), ο γαύρος (Alçizsek et al., 2010) η πέστροφα (Jittinandana et al., 2002) και η τσιπούρα (Makri et al., 2016). Η απόδοση της διαδικασίας παραγωγής καπνιστών αλιευμάτων εξαρτάται από το είδος, τη χημική σύστασή του αλιεύματος και τις τεχνικές επεξεργασίας συμπεριλαμβανομένων των τεχνικών αλάτισης, στεγνώματος, και καπνίσματος (Cardinal et al., 2001).

2.3.2 Περιεκτικότητα σε νερό και χλωριούχο νάτριο

Η περιεκτικότητα σε νερό στα καπνιστά αλιεύματα είναι αντιστρόφως ανάλογη με την περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο και σχετίζονται άμεσα με την ενεργότητα νερού (a_w) (παράγραφος 2.2.3).

Οι τιμές που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία για τα καπνιστά αλιεύματα έχουν μεγάλη διακύμανση και σχετίζονται με το είδος του αλιεύματος, τη μέθοδο και χρόνο αλατίσματος, τη χρονική διάρκεια και θερμοκρασία στεγνώματος καθώς και τη μέθοδο καπνίσματος. Ενδεικτικά αναφέρονται ότι στο καπνιστό φιλέτο σκουμπριού, σολομού και τσιπούρας, η περιεκτικότητα σε νερό προσδιορίστηκε από 58 μέχρι 59 % , από 56,1 μέχρι 70,1% και 62 % ,αντίστοιχα, και η περιεκτικότητα σε αλάτι από 5,7 μέχρι 5,8%, από 1,7 μέχρι 5,1% και 3,81% (w/w), αντίστοιχα (Goulas and Kontominas, 2007; Cardinal et al., 2001; Makri et al., 2016).

Σύμφωνα με τις βιομηχανικές πρακτικές η περιεκτικότητα σε νερό σε καπνιστά προϊόντα πρέπει να είναι μικρότερη του 65% (Cardinal et al., 2001) ή να είναι μικρότερη του 60% (Βασιλειάδου, 2002).

Στο υγρό κάπνισμα η περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση (Salt Water Phase (SWP)) πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 5% σε θερμοκρασίες συντήρησης από 3-10°C, ενώ όταν η θερμοκρασία συντήρησης είναι από 3-5°C η περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση (SWP) πρέπει να είναι μεταξύ 3-3,5% για να μην αναπτυχθεί το *Clostridium botulinum* (FAO, 2013).

Όμως η *Listeria monocytogenes* είναι ανθεκτικότερη από τον βάκιλο της αλλαντίασης στο αλάτι με αποτέλεσμα οι προαναφερόμενες συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου να έχουν μικρή επίδραση στην ασφάλεια των προϊόντων που παρασκευάζονται με κρύο κάπνισμα και επομένως η αύξηση του ποσοστού χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση παραπάνω από τα προαναφερόμενα όρια είναι επωφελεία της ασφάλειας από υγιεινής άποψης των καπνιστών με κρύο κάπνισμα αλιευμάτων.

Πάντως για την αποτελεσματική προφύλαξη των καπνιστών αλιευμάτων από τη *Listeria monocytogenes* θα πρέπει:

- Η πρώτη ύλη να προέρχεται από αλιευτικά πεδία ή μονάδες υδατοκαλλιεργειών απαλλαγμένες από το συγκεκριμένο βακτήριο,
- να ακολουθούνται με ακρίβεια οι κανόνες ορθής βιομηχανικής πρακτικής για την αποφυγή επιμόλυνσης,
- να επιδιώκεται η αναστολή ανάπτυξης των μικροοργανισμών που πιθανά έχουν επιβιώσει της διαδικασίας παραγωγής με την εμπορία των καπνιστών προϊόντων ως κατεψυγμένα ή χρησιμοποιώντας το χλωριούχο νάτριο και άλλα συντηρητικά για της αναστολή της ανάπτυξης του βακτηριδίου σε συνθήκες ψύξης (IFT/FDA ,2001).

2.3.3 Ενεργότητα νερού aw

Η ενεργότητα του νερού είναι δείκτης ισχύος δέσμευσης νερού από τα συστατικά του τροφίμου και ουσιαστικά εκφράζει το πόσο ισχυρά είναι συνδεδεμένο το νερό από τα υπόλοιπα συστατικά του τροφίμου. Το ισχυρά δεσμευμένο νερό δεν είναι διαθέσιμο ως διαλύτης για χημικές αντιδράσεις ή για τη μικροβιακή ανάπτυξη και

την προώθηση διαδικασιών αλλοίωσης. Το μέτρο του διαθέσιμου νερού στα τρόφιμα είναι η ενεργότητα νερού η οποία ορίζεται ως ο λόγος της τάσης των ατμών του νερού σε ένα τρόφιμο, P , προς την τάση των ατμών του καθαρού νερού, P_0 , στην ίδια θερμοκρασία $a_w = P/P_0$. Η τιμή της ενεργότητας νερού στα τρόφιμα μπορεί να μειωθεί είτε με διάλυση ουσιών όπως το αλάτι και η ζάχαρη στην υδάτινη φάση είτε με απομάκρυνση ενός μέρους από την περιεχόμενη υγρασία με ξήρανση προκαλώντας αφυδάτωση. Στην πρώτη περίπτωση μερικά από τα μόρια του νερού προσανατολίζονται προς τα μόρια των διαλυμένων ουσιών ή προσροφούνται από τα αδιάλυτα συστατικά του τροφίμου με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμα για να χρησιμοποιηθούν από το μικροβιακό κύτταρο (Montville and Matthews, 2010).

Τα διάφορα μικρόβια έχουν διαφορετικές απαιτήσεις σε a_w . Η μείωση της a_w αυξάνει τη φάση προσαρμογής, μειώνει το ρυθμό ανάπτυξης και μειώνει τον αριθμό των κυττάρων που φτάνουν στη στατική φάση. Στους 25°C η ελάχιστη απαιτούμενη a_w για την ανάπτυξη της πλειοψηφίας των βακτηρίων είναι μεταξύ 0,91-0,88. Τα gram αρνητικά βακτήρια συνήθως απαιτούν την υψηλότερη a_w . Τα gram θετικά μη σπορογόνα είναι λιγότερο ευαίσθητα στη μειωμένη a_w . Οι σταφυλόκοκκοι είναι μοναδικοί μεταξύ των τροφογενών παθογόνων επειδή μπορούν να αναπτύσσονται σε μια ελάχιστη $a_w \approx 0,86$ ενώ δεν παράγουν τοξίνες σε $a_w < 0,93$ όπως συμβαίνει με τα περισσότερα σπορογόνα βακτήρια. Η πλειοψηφία των ζυμών αναπτύσσονται σε επίπεδα χαμηλότερα από εκείνα των βακτηρίων με ελάχιστη τιμή της a_w 0,88.

Οι κοινές μούχλες (μύκητες) αναπτύσσονται σε a_w μικρότερη από 0,80 και τα αλόφιλα βακτήρια σε τιμές a_w μικρότερες από 0,75. (Montville and Matthews, 2010). Το *Clostridium botulinum* και η *Listeria monocytogenes* ανήκουν στα gram θετικά παθογόνα βακτήρια και μελετούνται ευρέως λόγω της επικινδυνότητας των χαρακτηριστικών της ασθένειας που μπορούν να προκαλέσουν στον καταναλωτή. Ιδιαίτερα σε επεξεργασμένα τρόφιμα όπως τα καπνιστά αλιεύματα που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, η a_w , οι τιμές της οποίας, εξαρτώνται σε συνδυασμό με το αλάτισμα και την ξήρανση είναι σημαντικοί παράμετροι για την

ελαχιστοποίηση των κινδύνων που μπορούν να προκύψουν από την κατανάλωση (Montville and Matthews 2010; IFT/FDA 2001).

Το *Clostridium botulinum* δεν μπορεί να αναπτυχθεί και να παράγει τοξίνη σε τιμές aw κάτω από 0,94 (FAO,2013) ενώ η ανασταλτική δράση της *Listeria monocytogenes* σε τιμές aw κάτω από 0,94 επιτυγχάνεται σε συνέργεια και με άλλους παράγοντες όπως το pH και η χαμηλή θερμοκρασία συντήρησης του καπνιστού προϊόντος (CAC/GL 61 – 2007).

Διαφορετικές μέθοδοι αλατίσματος και καπνίσματος δίνουν προϊόντα με διακύμανση ως προς τις τιμές ενεργότητας νερού, με αυτές να μειώνονται με την αύξηση του χρόνου αλάτισης και περιεκτικότητας της άλμης (Makri et al., 2016). Οι Fuentes et al., (2010) αναφέρουν ένα εύρος τιμών aw σε διαφορετικά καπνιστά προϊόντα από 0,877-0,93. Διαφορετικές τιμές της aw έχουν καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία για διάφορα είδη αλιευμάτων όπως αυτές αναφέρονται στην παράγραφο 4.2.2 (κεφάλαιο 4 αποτελέσματα –συζήτηση).

2.3.4 Ενόργανη υφή /σκληρότητα

Η υφή περιγράφει τη δομή ενός ιστού και συμπεριλαμβάνει όλες τις μηχανικές, γεωμετρικές και επιφανειακές ιδιότητες του προϊόντος που γίνονται αντιληπτές μέσω των αισθητηρίων οργάνων (ISO 5492:1992).

Η υφή στα αλιεύματα αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό ποιότητας που εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους εξωτερικές και εσωτερικές (Barroso et.al.,1998). Οι επικρατέστερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να ποσοτικοποιήσουμε τα χαρακτηριστικά της υφής των αλιευμάτων, είναι οι οργανοληπτικές και ενόργανες μέθοδοι. Αντικειμενική αξιολόγηση της υφής με οργανοληπτικές μεθόδους συνήθως απαιτεί εξαιρετικά εκπαιδευμένο προσωπικό και είναι χρονοβόρα (Hylidig and Nielsen 2001). Ως εκ τούτου, έχουν σχεδιαστεί όργανα που δημιουργούν την αίσθηση που δίνει ένα προϊόν όταν δοκιμαστεί με το στόμα, π.χ. αίσθηση διάτμησης (τεμαχισμού), **σκληρότητα**, τρυφερότητα, συνεκτικότητα, ελαστικότητα (Botta,1995; Barroso et al.,1998; Hylidig and Nielsen 2001).

Οι πιο κοινοί τύποι μέτρησης της ενόργανης υφής στα αλιεύματα βασίζονται σε ρεολογικές αρχές:

- Αντοχή (αντίσταση) στη διάτμηση (shear resistance)

- Αντοχή (αντίσταση) στη διάτρηση (puncture resistance)
- Αντοχή (αντίσταση) στη συμπίεση (compression resistance)

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες κατασκευές (εξαρτήματα) διάτμησης είναι το “Kramer shear compression cell” και το “Warner-Bratzler shear cell”.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το εξάρτημα “Warner-Bratzler shear cell” που αποτελείται από δύο μέρη, τη λεπίδα τριγωνικού σχήματος και το εξάρτημα της βάσης του αναλυτή υφής που έχει μία σχισμή και το οποίο διαπερνά η λεπίδα. Το δείγμα του αλιεύματος κόβεται σαν σε γκιλοτίνα και υπόκειται σε ένα συνδυασμό μηχανικής τάσης, διάτμησης και συμπίεσης.

Η υφή των αλιευμάτων σχετίζεται με τη διάμετρο των μυϊκών ινών, μικρότερης διαμέτρου και μεγάλος αριθμός μυϊκών ινών δίνουν σκληρότερη υφή ενώ μεγάλης διαμέτρου αλλά μικρότερος αριθμός μυϊκών ινών δίνουν πιο μαλακή υφή. Αλιεύματα με υψηλά ποσοστά υγρασίας και λίπους έχουν πιο μαλακή υφή (Jittinandana et al., 2002).

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα καλλιεργούμενα ψάρια έχουν μαλακότερη υφή από αυτά της ελεύθερης βοσκής και αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα σε φιλέτα σολομού αντίστοιχης προέλευσης (Sigurdardottir et al., 2000).

Η αντοχή στη διάτμηση στα καπνιστά αλιεύματα με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές και για διαφορετικά είδη καπνιστών αλιευμάτων και εξαρτάται εκτός από τα χαρακτηριστικά της πρώτης (α') ύλης (δομή, χημική σύσταση), από τη μεθοδολογία που εφαρμόζεται στην τεχνολογία παρασκευής καπνιστών αλιευμάτων όπως διαφορετικοί μέθοδοι και χρόνοι αλατίσματος, στεγνώματος και καπνίσματος, καθώς και σύστασης καπνού (Sigurdardottir et al., 2000).

2.3.5 Ενόργανο χρώμα

Το χρώμα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κριτήρια ποιοτικής αξιολόγησης της εμφάνισης των τροφίμων και ιδιαίτερα των καπνιστών αλιευμάτων αφού αποτελεί το κύριο χαρακτηριστικό της συνολικής οπτικής εμφάνισης των προϊόντων με το οποίο έρχεται σε επαφή ο καταναλωτής προκειμένου να επηρεαστεί θετικά ή αρνητικά για την αγορά τους. Το χρώμα αποτελεί μια φυσική ιδιότητα των σωμάτων

η οποία γίνεται μεν κατανοητή με ακρίβεια από το ανθρώπινο μάτι και επομένως η ένταση του χρώματος των καπνιστών αλιευμάτων μπορεί να εκτιμηθεί, εντούτοις όμως δεν μπορεί να μετρηθεί. Για το λόγο αυτό με τη συμβολή της χρωματομετρίας έχουν αναπτυχθεί διάφορα χρωματικά μοντέλα ή συστήματα έτσι ώστε το χρώμα να περιγράφεται με μαθηματικές τιμές που προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις μέσω ειδικών οργάνων που ονομάζονται χρωματομέτρα.

Τα σύγχρονα χρωματομέτρα μέσω αισθητήρων με τη βοήθεια ειδικών φίλτρων προσομοιάζουν τη λειτουργία του ανθρώπινου ματιού, παίρνουν τις απορροφήσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, με καθορισμένη φωτεινή πηγή και δίνουν αποτελέσματα των χρωματικών παραγόντων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο μοντέλο.

Η Διεθνής Επιτροπή Φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DEL'ÉCLAIRAGE) έχει αναπτύξει χρωματομετρικά μοντέλα για τη μέτρηση του χρώματος τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά.

Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab ή L^*, a^*, b^* , παρουσιάστηκε από την CIE το 1976

Πρόκειται για έναν ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες. Στο CIE Lab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε. Γενικά, η μέτρηση του χρώματος αποτελεί μια εύχρηστη και αποτελεσματική διαδικασία που χρησιμοποιείται εκτεταμένα για διάφορα αλιεύματα και τα μεταποιημένα προϊόντα τους (http://cie.co.at/index.php?i_ca_id=485).

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο (colour-meter) της Hunterlab Mini Scan EZ .Πληθώρα δημοσιεύσεων χρησιμοποιούν το συγκεκριμένο χρωματικό μοντέλο για τη μέτρηση του χρώματος σε καπνιστά αλιεύματα. Ειδικότερα οι τιμές των παραγόντων L^* a^* και b^* εξαρτώνται από τη μεθοδολογία παρασκευής, τη μέθοδο αλάτισης, το χρόνο και τη θερμοκρασία αλάτισης (Birkeland et al., 2003; Birkeland et al., 2005), τη μέθοδο και θερμοκρασία καπνίσματος (Cardinal et al., 2001; Cardinal et.al., 2004)), την περιεκτικότητα σε λίπος καθώς και τη χρωστική που λαμβάνεται στη διατροφή (Rora et al., 1998), καπνιστών φιλέτων σολομού. Επιπρόσθετα οι χρωματικοί παράγοντες a^* και b^* εξαρτώνται από τη μέθοδο κάπνισης, το χρόνο και τη θερμοκρασία αυτής, καθώς και από τη διαδικασία αλατίσματος (Dimitriadou et al., 2008; Makri et al., 2016).

2.3.6 pH

Η τιμή pH των αλιευμάτων είναι συνήθως υψηλότερη του 6,0. Όσο υψηλότερο είναι το pH στα επεξεργασμένα αλιεύματα τόσο αυξάνει η πιθανότητα ανάπτυξης βακτηρίων που θα τα οδηγήσουν σε αλλοίωση τους. Σε τιμές pH μικρότερες από 4,5 η βακτηριακή δραστηριότητα αναστέλλεται. Οι τιμές pH που παρατηρούνται στη διεθνή βιβλιογραφία για τα καπνιστά αλιεύματα είναι μεγαλύτερες από 5,0 (IFT/FDA, 2001).

Η συνδυασμένη επίδραση του αλατιού και του καπνού μειώνει το pH σε διάφορα είδη καπνιστών αλιευμάτων σε σύγκριση με τα νωπά, ή μονομερώς μόνο αλατισμένα, ή μόνο καπνισμένα, όπως είναι η περίπτωση των καπνιστών φιλέτων σκουμπριού (Goulas and Kontominas, 2005), και σολομού (Leroi and Joffraud, 2000). Η μείωση του pH στη σάρκα των ψαριών με την προσθήκη αλατιού εξηγείται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στο εσωτερικό των κυττάρων (Βασιλειάδου, 2002; Fuentes et al., 2010), ενώ με τον καπνό λόγω της οξύτητας του (Martinez et.al.2007; Makri et al. 2016). Γενικότερα σε καπνιστά φιλέτα σολομού στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ένα εύρος τιμών pH που κυμαίνεται από 5,8-6,3 (Sigurgisladottir et al., 2000b).

2.3.7 Οργανοληπτικός έλεγχος

Ο οργανοληπτικός έλεγχος χρησιμοποιείται για να διερευνήσει τις ιδιότητες των τροφίμων καθώς επίσης και να ερμηνεύσει αντιδράσεις στα χαρακτηριστικά των τροφίμων με τη βοήθεια των αισθητηρίων οργάνων του ανθρώπου. Ο οργανοληπτικός έλεγχος πραγματοποιείται μέσα από μια σειρά μεθόδων που ονομάζονται οργανοληπτικές δοκιμές. Υπάρχουν δύο κατηγορίες οργανοληπτικών μεθόδων: οι **αναλυτικές δοκιμές** οι οποίες αναφέρονται στις ιδιότητες των τροφίμων και οι **συναισθηματικές δοκιμές** οι οποίες απαντούν στα συναισθήματα που προκαλούν τα τρόφιμα στους καταναλωτές. Οι αναλυτικές δοκιμές περιλαμβάνουν δύο υποκατηγορίες: τις δοκιμές διάκρισης και τις περιγραφικές δοκιμές. Οι δοκιμές διάκρισης καταγράφουν το εάν διακρίνονται διαφορές μεταξύ των τροφίμων (μέθοδοι διαφοράς) όπως: δοκιμή σύγκριση ζεύγους, Duo Trio, Τριγωνική δοκιμή κλπ. ή εάν μπορεί να ανιχνευτεί κάποιο συγκεκριμένο χαρακτηριστικό σε ένα τρόφιμο (μέθοδοι ευαισθησίας) όπως: δοκιμές αραίωσης, δοκιμές αισθαντικότητας. Οι περιγραφικές δοκιμές καταγράφουν πώς διαφοροποιούνται τα τρόφιμα ως προς συγκεκριμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (μέθοδοι διαβάθμισης). Οι συναισθηματικές δοκιμές καταγράφουν πόσο αρεστά είναι τα τρόφιμα ή πόσο προτιμώνται (μέθοδοι αρεστότητας – αποδοχής) και περιλαμβάνουν **δοκιμές προτίμησης (preference tests)** όπως: δοκιμή προτίμησης κατά ζεύγη, δοκιμή κατάταξης προτίμησης και **δοκιμές αρεστότητας ή αποδοχής (acceptance tests)** όπως: δοκιμές διαβάθμισης αποδοχής, επάρκεια καταλληλότητας, βαθμολόγηση πρόθεσης κατανάλωσης. Οι δοκιμαστές διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες : **τυχαίοι δοκιμαστές** (χωρίς κριτήριο επιλογής), **επιλεγμένοι δοκιμαστές** (επιλέγονται με βάση την ικανότητα αντίληψης συγκεκριμένων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών) και **εκπαιδευμένοι δοκιμαστές ή ειδικοί** (πραγματοποιούν δοκιμές με συγκεκριμένα κριτήρια αξιολόγησης ώστε να ελαχιστοποιείται η υποκειμενική κρίση). Ο αριθμός των δοκιμαστών για κάθε δοκιμή εξαρτάται από το σκοπό της δοκιμής και την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Για τις συναισθηματικές δοκιμές οι δοκιμαστές δεν είναι εκπαιδευμένοι αλλά καταναλωτές του προϊόντος που εξετάζεται, ο αριθμός τους για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν των

αναλυτικών δοκιμών (απαιτούνται τουλάχιστον 30 δοκιμαστές) (Τσακνής και Γρηγοράκης, 2014). Στην παρούσα μελέτη εφαρμόστηκε ο οργανοληπτικός έλεγχος αποδοχής (acceptance test) και εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά: χρώμα, αλμυρότητα, υφή, ένταση γεύσης καπνού, συνολική αποδοχή ως προς το βαθμό που αρέσουν τα χαρακτηριστικά αυτά στους δοκιμαστές.

Οι οργανοληπτικές ιδιότητες των καπνιστών αλιευμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντικές για το λόγο ότι καθορίζουν την αποδοχή τους από τους καταναλωτές και συνεπώς καθορίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων αυτών.

2.4 Η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής

Η βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής καπνιστών αλιευμάτων, προσδιορίζοντας τα ατομικά επίπεδα των παραγόντων που εμπλέκονται στην διαδικασία παραγωγής, όπως η αλάτιση, το στέγνωμα και η κάπνιση, είναι σημαντική για την οικονομική επιτυχία της βιομηχανίας των καπνιστών αλιευμάτων, ο οποίος έχει μικρά περιθώρια κέρδους (Martinez et al., 2011). Η μεθοδολογία της επιφάνειας απόκρισης έχει εφαρμοστεί για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής διαφόρων μεταποιημένων αλιευμάτων ορισμένες από τις οποίες αναφέρονται στην εισαγωγή της παρούσας μελέτης.

Η μεθοδολογία της επιφάνειας απόκρισης (RSM) είναι «η στατιστική τεχνική, που χρησιμοποιείται για την μοντελοποίηση μεταβλητών απόκρισης μέσω σχεδιασμένων πειραμάτων και πολυωνυμικών εξισώσεων. Οι εξισώσεις είναι οι βάσεις για την κατασκευή των 2-D περιγραμμάτων (contours) και των 3-D επιφανειών απόκρισης με σκοπό την βελτιστοποίηση» (Anderson and Whitcomb, 2005). Επομένως, ο κύριος στόχος της RSM είναι η κατανόηση της τοπογραφίας της επιφάνειας απόκρισης συμπεριλαμβανομένων των τοπικών μεγίστων και ελαχίστων, και κορυφογραμμών, και την εύρεση περιοχών στις οποίες εντοπίζονται οι πιο επιθυμητές τιμές της μεταβλητής απόκρισης. Η RSM περιλαμβάνει το σχεδιασμό ενός συνόλου πειραμάτων για την εξαγωγή επαρκών και αξιόπιστων μετρήσεων για την μεταβλητή απόκρισης που ενδιαφέρει. Οι πειραματικοί σχεδιασμοί Box-Behnken (BBD) και κεντρικός σύνθετος (Central Composite Design

(CCD)) είναι οι δύο κύριοι πειραματικοί σχεδιασμοί, που χρησιμοποιούνται στην RSM (Anderson and Whitcomb, 2005). Στον Box-Behnken πειραματικό σχεδιασμό, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, οι παράγοντες (αριθμητικοί ή / και κατηγορικοί) λαμβάνουν μόνο τρεις τιμές, οι οποίες σε κωδικοποιημένη μορφή είναι -1, 0, +1. Οι Box-Behnken σχεδιασμοί είναι διαθέσιμοι για 3 μέχρι 21 παράγοντες. Οι Box-Behnken σχεδιασμοί για τρεις παράγοντες, σχηματίζονται συνδυάζοντας παραγοντικούς σχεδιασμούς δύο επιπέδων (two-level factorial designs) με σχεδιασμούς ημιτελών μπλοκ (incomplete block designs). Αυτή η διαδικασία δημιουργεί πειραματικούς σχεδιασμούς με επιθυμητές στατιστικές ιδιότητες και περιλαμβάνουν ένα μόνο μέρος πειραμάτων από αυτό που θα απαιτούνταν για παραγοντικούς σχεδιασμούς τριών επιπέδων (Anderson and Whitcomb, 2005).

Παρακάτω συνοψίζονται τα στάδια, που ακολουθούνται για την βελτιστοποίηση διαδικασίας παραγωγής:

1. Προσδιορισμός του προβλήματος
2. Προσδιορισμός των εξαρτημένων μεταβλητών (αποκρίσεων ή μεταβλητών)
3. Προσδιορισμός των ανεξάρτητων μεταβλητών (παραγόντων)
4. Απόφαση για τα επίπεδα των παραγόντων μέσω προκαταρκτικών πειραμάτων
5. Επιλογή του κατάλληλου πειραματικού σχεδιασμού
6. Εκτέλεση των πειραμάτων (runs)
7. Εκτίμηση των εξισώσεων (ANOVA για τον έλεγχο της καλής προσαρμογής των εξισώσεων)
8. Βελτιστοποίηση των εξισώσεων–(Πρόταση λύσης προβλήματος)
9. Επαλήθευση των εξισώσεων μέσω στατιστικών tests (Anderson and Whitcomb, 2005).

2.5 Αντικείμενο μελέτης

Από τα αναφερόμενα στην εισαγωγή και την βιβλιογραφική ανασκόπηση της παρούσας μελέτης μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- η χρήση ξηρής αλάτισης, η εφαρμογή υγρού καπνού και στεγνώματος χωρίς θερμική επεξεργασία δίνουν καπνιστά αλιεύματα που προσομοιάζουν με αυτά του παραδοσιακού κρύου καπνίσματος και επομένως μπορεί να παρασκευασθούν με αυτές τις τεχνικές καπνιστά αλιεύματα ευπρόσδεκτα στον καταναλωτή,
- καπνιστά φιλέτα τσιπούρας με υγρό καπνό, ξηρή αλάτιση και χωρίς θερμική επεξεργασία μπορεί να έχουν αξιόλογη αποδοχή από το καταναλωτικό κοινό και επομένως η παραγωγή τους, που δεν έχει ακόμη μελετηθεί, να είναι προς όφελος της βιομηχανίας παραγωγής και μεταποίησης προϊόντων υδατοκαλλιέργειας,
- ο χρόνος ξηρής αλάτισης η συγκέντρωση του υγρού καπνού και ο χρόνος στεγνώματος είναι βασικοί παράγοντες (ανεξάρτητες μεταβλητές) στην διαδικασία κάπνισης με υγρό καπνό,
- η απόδοση της διαδικασίας παραγωγής καπνιστών αλιευμάτων, η υγρασία, η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο και η υπολογιζόμενη από αυτές περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση, η ενεργότητα νερού, το pH, η ενόργανη υφή και χρώμα, και οι οργανοληπτικές ιδιότητες των καπνιστών αλιευμάτων είναι μεταβλητές απόκρισης που προσδιορίζουν την ποιότητα και το όριο ζωής των καπνιστών αλιευμάτων, και εξαρτώνται από τεχνικές όπως είναι η αλάτιση, το στέγνωμα, και η κάπνιση, και
- η RSM είναι μεθοδολογία που επιτρέπει την βελτιστοποίηση διαδικασιών.

Επομένως, ο σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η βελτιστοποίηση της τεχνολογίας παρασκευής αλατιστών / καπνιστών φιλέτων τσιπούρας χωρίς θερμική επεξεργασία με την χρήση της RSM μεθοδολογίας. Ο προσδιορισμός ποιοτικών χαρακτηριστικών και της βασικής χημικής σύνθεσης των καπνιστών φιλέτων, που παρασκευάστηκαν με την βέλτιστη προτεινόμενη τεχνολογία συμπεριλήφθηκε στην μελέτη.

Ο σκοπός αυτός υλοποιήθηκε με:

- μοντελοποίηση των μεταβλητών απόκρισης (δηλαδή εύρεση συνόλου εξισώσεων που περιγράφουν τις μεταβλητές απόκρισης) μέσω πειραμάτων κατά τον σχεδιασμό Box-Behnken για τρεις παράγοντες,
- εκτίμηση των πολυωνυμικών εξισώσεων με την χρήση της ANOVA για τον έλεγχο της καλής προσαρμογής των εξισώσεων,
- βελτιστοποίηση των εξισώσεων με αριθμητική και γραφική μέθοδο, από τις οποίες πρόκυψε ο συνδυασμός ή συνδυασμοί των παραγόντων που οδηγούν στην παρασκευή καπνιστών φιλέτων με τις προσδοκώμενες ιδιότητες (μεταβλητές απόκρισης),
- επαλήθευση των εξισώσεων μέσω πειραμάτων με καπνιστά φιλέτα τσιπούρας που παρασκευάστηκαν με τη βέλτιστη μέθοδο και προσδιορισμό των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών συμπεριλαμβανομένης και της βασικής χημικής σύνθεσης.

Οι παράγοντες (ανεξάρτητες μεταβλητές) ήταν:

1. ο χρόνος ξηρής αλάτισης,
2. η συγκέντρωση του υγρού καπνού, και
3. ο χρόνος στεγνώματος.

Οι αποκρίσεις (εξαρτημένες μεταβλητές) ήταν:

1. η απόδοση της διαδικασίας παραγωγής καπνιστών αλιευμάτων,
2. η περιεκτικότητα σε νερό (υγρασία), η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο και η απ' αυτές υπολογιζόμενη περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση,
3. η ενεργότητα νερού,
4. το pH,
5. η ενόργανη υφή και χρώμα, και
6. οι οργανοληπτικές ιδιότητες των καπνιστών αλιευμάτων

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1.1. Χημικά-Αναλώσιμα

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα εξής χημικά και αναλώσιμα:

Χάρτινα φίλτρα (ηθμοί) (Whatman No 41) Νιτρικός άργυρος AgNO_3 0.01N, δείκτης χρωμικό κάλιο K_2CrO_4 , χάρτινα φίλτρα (ηθμοί) (Whatman No 541) Καυστικό νάτριο NaOH 32%, Θειικό οξύ H_2SO_4 98%, ταμπλέτες καταλύτη (Kjeltabs CX), Βορικό οξύ H_3BO_3 2%, υδροχλωρικό οξύ HCl 0,1N, δείκτης για πρωτεΐνες (Mixed indicator 5), Πετρελαϊκός αιθέρας 40-60°C.

3.1.2 Όργανα

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος εξοπλισμός:

- Μηχανή συσκευασίας τροφίμων σε κενό αέρα [Food vacuum packaging machine (VM-T12 AGK, Germany)].
- Εργαστηριακό ψυγείο Fiocchetti Medika 400 2T.
- Επωαστικός κλίβανος High performance incubator Mod 2800.
- Λυοφιλωτής Christ Alpha 1-2 LD plus.
- Συσκευή εκχύλισης λίπους Soxtherm 2000 Gerhard S 306 MK /S 306M.
- Πεχάμετρο Basic 20 Crison.
- Βαθύς καταψύκτης (Heto, Denmark) θερμοκρασίας -80°C.
- Οικιακός καταψύκτης (Zanussi, model ZV231 MR, Germany) θερμοκρασίας -20°C.
- Κλίβανος ξήρανσης Termaks
- Εργαστηριακός φούρνος υψηλής θερμοκρασίας -αποτεφρωτήρας THERMCONCEPTHT 40AL
- Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας (IDL MSH-20A).
- Αναλυτικός ζυγός (Adam equipment 0,0001g).
- Αναλυτικός ζυγός (A&D company F-X 300i WP 0,001g).
- Αναλυτικός ζυγός (Scalet 0,01g).
- Αναλυτικός ζυγός (Precisa 1600C 0,1g).

- Συσκευή υγρής καύσης (Turbotherm TTA, Gerhardt, Germany) + Μονάδα εξουδετέρωσης ατμών Gerhard Turbosog TVR.
- Μονάδα απόσταξης με ατμούς (Vapodest 40, Gerhardt, Germany).
- Ομογενοποιητής τύπου Ultra-Turrax (T25 basic, IKA LABORTECHNIK, Germany).
- Αναλυτής Υφής TA-XT plus (Stable Micro- Systems Ltd., Surrey, U.K).
- Μετρητής χρώματος (χρωματόμετρο) colour-meter της Hunterlab Mini Scan EZ.
- Αναλυτής ενεργότητας νερού LabMaster-aw novasina.

3.2. Προέλευση πρώτης ύλης – βοηθητικών υλών

3.2.1. Ψάρια

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τσιπούρες (*Sparus aurata*) μέσου βάρους (499,71) g προερχόμενες από μονάδα ιχθυοκαλλιέργειών της Δυτικής Ελλάδας (ΣΑΩ Α.Β.Ε.Ε.). Οι τσιπούρες μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Επεξεργασίας και Ποιοτικού Ελέγχου Αλιευμάτων του τμήματος Ζωικής Παραγωγής, Αλιείας και Υδατοκαλλιέργειών του Πανεπιστημίου Πατρών, (πρώην τμήμα Τεχνολογίας Αλιείας – Υδατοκαλλιέργειών Τ.Ε.Ι. ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ), στο Μεσολόγγι, μία μέρα μετά την αλίευσή τους σε πολυεστερικά κιβώτια με πάγο. Ακολούθως τα ψάρια αποδερματίστηκαν και φιλετοποιήθηκαν με το χέρι. Μετά εμβαπτίστηκαν για 1 min σε μείγμα νερού και πάγου για να ξεπλυθούν, εναποτέθηκαν σε απορροφητικό χαρτί για να αφαιρεθεί η περίσσεια του νερού για 2 min και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες τροφίμων, κλείστηκαν ερμητικά χρησιμοποιώντας μηχανή συσκευασίας τροφίμων σε κενό αέρα (βλέπε παράγραφο 3.1.2), και καταψύχθηκαν στους -80°C σε εργαστηριακό καταψύκτη (βλέπε παράγραφο 3.1.2), μέχρι της χρησιμοποίησής τους για αλάτιση/κάπνιση. Η θερμοκρασία των -80°C επιλέχτηκε για την συντήρηση των φιλέτων διότι έχει αποδειχθεί ότι δείκτες ποιότητας, που συνδέονται με τις πρωτεΐνες και τα λίπη των ψαριών δεν επηρεάζονται κατά τον πρώτο μήνα της συντήρησής τους στους -80°C (Aubourg et al., 2004). Το μέσο βάρος των αποδερματισμένων φιλέτων ήταν 86.63g.

3.2.2.Βοηθητικές ύλες

Χονδρό θαλασσινό αλάτι (ΧΙΩΝ), λευκή κρυσταλλική ζάχαρη και ηλιέλαιο αγοράστηκαν από τοπικό σούπερ μάρκετ. Ο υγρός καπνός αγοράστηκε από την εταιρεία ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Α.Β.Ε.Ε. (Σίνδος, Θεσσαλονίκη).

3.3.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΙΛΕΤΩΝ

Δεκαπέντε (15) κατεψυγμένα φιλέτα αποψύχονταν για 24 ώρες σε εργαστηριακό ψυγείο (βλέπε παράγραφο 3.1.2) στους 2 °C. Τα φιλέτα πρώτα ζυγίζονταν και ακολούθως αλατίζονταν με ξηρή αλάτιση (που θα αναφέρεται στο εξής ως αλάτιση) με μείγμα 80% αλατιού, 20 % ζάχαρης, και νερού (10 % του μείγματος). Η αναλογία του προαναφερόμενου μείγματος σε σχέση με το ψάρι ήταν 1:2. Η αλάτιση γίνονταν με επάλειψη και των 2 πλευρών του φιλέτου με το μείγμα αλατιού, ζάχαρης και νερού. Στη συνέχεια τα φιλέτα τοποθετούνταν σε πλαστικά δοχεία τροφίμων, σκεπάζονταν με διαφανή μεμβράνη, κλείνονταν με καπάκι για την αποφυγή ξήρανσής τους και τοποθετούνταν στο ψυγείο, όπου παρέμεναν για συγκεκριμένους χρόνους (Πίνακας 3.3.1). Στη συνέχεια τα αλατισμένα φιλέτα εμβαπτιζόνταν για 30 sec σε κρύο νερό για να φύγει από την επιφάνεια τους η περίσσεια του αλατιού και τοποθετούνταν σε απορροφητικό χαρτί για 1 min για να στραγγίσουν. Ακολούθως, τα φιλέτα εμβαπτιζόνταν σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων υγρού καπνού (Πίνακας 3.3.1) για 1 min (30 sec από κάθε πλευρά). Κατόπιν τα αλατισμένα και αρωματισμένα με υγρό καπνό φιλέτα τοποθετούνταν σε σχάρα και στεγνώνονταν σε επωαστικό κλίβανο (βλέπε παράγραφο 3.1.2) και σε θερμοκρασία 30°C για συγκεκριμένους χρόνους (Πίνακας 3.3.1). Τα φιλέτα, μετά την ολοκλήρωση του στεγνώματος, ζυγίζονταν για τον προσδιορισμό της απόδοσης και κατόπιν λαμβάνονταν η μέτρηση του χρώματος με χρωματόμετρο στο μπροστινό τμήμα του φιλέτου (βλέπε παράγραφο 3.1.2). Στη συνέχεια ολόκληρα τα φιλέτα τοποθετούνταν σε διαφανή πλαστικά δοχεία τροφίμων μαζί με 100 g ηλιέλαιο και συντηρούνταν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 2°C για τρεις ημέρες. Ακολούθως, τα φιλέτα ανασύρονταν από το λάδι, στραγγίζονταν σε απορροφητικό χαρτί για 2 min και κάθε φιλέτο τεμαχιζόταν σε τρία μέρη:

- Το επάνω μέρος, που περιελάμβανε τη ράχη, χρησιμοποιούνταν για τις χημικές αναλύσεις,
- το μεσαίο κομμάτι για τις γευστικές δοκιμές, και
- το τρίτο κομμάτι, που περιελάμβανε την ουρά, για τη μέτρηση της σκληρότητας με τον αναλυτή υφής (Εικόνα 3.3.1).

Εικόνα 3.3.1 Τεμαχισμός φιλέτου σε τρία μέρη για χημικές αναλύσεις, γευστικές δοκιμές και μέτρηση ενόργανης σκληρότητας.



Αμέσως μετά τον τεμαχισμό γίνονταν οι γευστικές δοκιμές και στη συνέχεια οι χημικές αναλύσεις και οι αναλύσεις σκληρότητας με τον αναλυτή υφής.

Από τη ράχη και από το πιο παχύ τμήμα της κοβόταν ένα παραλληλόγραμμο κομμάτι το οποίο κατατεμνόταν σε μικρά κομμάτια, από τα οποία χρησιμοποιούνταν περίπου 2g για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε νερό, 2g για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας χλωριούχου νατρίου (NaCl), 2g για τον προσδιορισμό της ενεργότητας νερού (a_w) και 2g για τον προσδιορισμό του pH.

Πίνακας 3.3.1 Κωδικοποιημένες και πραγματικές τιμές των παραγόντων : χρόνου αλάτισης , χρόνου στεγνώματος και συγκέντρωσης υγρού καπνού.

Run	Α:Χρόνος αλάτισης ¹		Β:Χρόνος στεγνώματος ²		C:Συγκέντρωση καπνού ³	
	Κωδικοποιημένες τιμές	Ώρες	Κωδικοποιημένες τιμές	Ώρες	Κωδικοποιημένες τιμές	%
1	0.000	13	-1.000	1	1.000	100
2	-1.000	2	-1.000	1	0.000	55
3	-1.000	2	0.000	2	-1.000	10
4	-1.000	2	1.000	3	0.000	55
5	1.000	24	0.000	2	1.000	100
6	1.000	24	0.000	2	-1.000	10
7	0.000	13	0.000	2	0.000	55
8	0.000	13	0.000	2	0.000	55
9	0.000	13	1.000	3	-1.000	10
10	1.000	24	1.000	3	0.000	55
11	-1.000	2	0.000	2	1.000	100
12	0.000	13	1.000	3	1.000	100
13	0.000	13	-1.000	1	-1.000	10
14	0.000	13	0.000	2	0.000	55
15	1.000	24	-1.000	1	0.000	55

Σημειώσεις Πίνακα: ¹Α:Χρόνοι αλάτισης, ²Β: Χρόνοι στεγνώματος, ³С: Συγκεντρώσεις καπνού σε 15 διαφορετικούς συνδυασμούς (Runs)

3.4 Πειραματικός σχεδιασμός και στατιστική ανάλυση

Όλες οι στατιστικές αναλύσεις, η δημιουργία επιφανειών απόκρισης, η βελτιστοποίηση, η επαλήθευση και τα σχεδιαγράμματα (contour and perturbation plots) έγιναν με το στατιστικό λογισμικό πρόγραμμα Expert Design version 9 (Stat Ease Inc., Minneapolis, USA).

Ο πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken με τρεις παράγοντες (A, B και C) και 15 συνδυασμούς (runs) (Πίνακας 3.3.1) χρησιμοποιήθηκε για να αναλυθεί η επίδραση των παραγόντων στις μεταβλητές (Y) χρησιμοποιώντας πολυωνυμικές εξισώσεις παλινδρόμησης πρώτου ή και δευτέρου βαθμού σύμφωνα με την εξίσωση.

$$Y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2 + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC$$

Όπου:

- A = χρόνος αλατίσματος σε ώρες
- B = χρόνος στεγνώματος σε ώρες,
- C = συγκέντρωση διαλύματος υγρού καπνού σε ποσοστό (% v/v)

b_1, b_2, b_3 , είναι οι γραμμικοί συντελεστές των παραγόντων

b_{11}, b_{22} και b_{33} είναι οι συντελεστές των τετραγώνων των παραγόντων και

b_{12}, b_{13} και b_{23} είναι οι συντελεστές της αλληλεπίδρασης των παραγόντων ανά δύο

Οι μεταβλητές (Y) ήταν:

- απόδοση (% w/w),
- περιεκτικότητα σε νερό (% w/w)
- περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (% w/w)
- περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδατινή φάση (% w/w)
- ενεργότητα νερού (aw)
- ενόργανη σκληρότητα (μέγιστη δύναμη διάτμησης σε Kg*)
- ενόργανος δείκτης ερυθρότητας (redness index, RI)
- pH
- οργανοληπτικές ιδιότητες (αποδοχή χρώματος, αλμυρότητας, υφής, ένταση γεύσης καπνού, συνολική αποδοχή).

Αρχικά δοκιμαζόταν η γραμμική εξίσωση για την επιτυχία προσαρμογής της στα δεδομένα. Σε περίπτωση αποτυχίας αυτής, προστίθεντο στη γραμμική εξίσωση είτε η επίδραση των τετραγώνων των όρων αυτής είτε η αλληλεπίδραση των όρων και εάν η προσαρμογή εξακολουθούσε να είναι μη ικανοποιητική τότε εφαρμοζόταν η πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση η οποία συνίστατο από όλα τα προηγούμενα. Η προσαρμοσμένη εξίσωση προσδιόριζε τη φύση της τάσης εάν πρόκειται για γραμμική ή καμπυλόγραμμη.

Η επάρκεια των προτεινόμενων εξισώσεων για πρόβλεψη βασίστηκε:

- Στην πιθανότητα (τιμή p) της τιμής της κατανομής F της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) των εξισώσεων, που πρέπει να είναι μικρότερη του 0.05,
- στην έλλειψη προσαρμογής των εξισώσεων (lack of fitness), που πρέπει να μην είναι στατιστικά σημαντική $p > 0.05$,
- σε υψηλές τιμές των συντελεστών: προσδιορισμού R^2 (R^2_{adjusted}) και πρόβλεψης R^2 ($R^2_{\text{prediction}}$) καθώς και στην αριθμητική διαφορά των τιμών των δυο αυτών παραμέτρων (κατά προτίμηση όχι μεγαλύτερη του 0,2),
- στις χαμηλές τιμές του αθροίσματος των τετραγώνων όλων των σφαλμάτων πρόβλεψης (PRESS-prediction error sum of squares), και
- σε τιμές μεγαλύτερες του 4 για την επάρκεια της ακρίβειας των εξισώσεων (adequate precision).

Στον παρακάτω πίνακα (3.4.1) δίνεται παράδειγμα επιλογής εξίσωσης για την μεταβλητή $Y =$ απόδοση. Από τα αποτελέσματα των στατιστικών μεγεθών, που παρουσιάζονται στον προαναφερόμενο πίνακα, η δευτεροβάθμια εξίσωση, φαίνεται να είναι η εξίσωση επιλογής για να περιγράψει τον συσχετισμό της μεταβλητής «απόδοση» με τους υπό μελέτη παράγοντες. Επιπρόσθετα, η τιμή της επάρκειας της εξίσωσης, που είναι ο λόγος του σήματος προς τον θόρυβο (signal to noise ratio) , είναι 72,64 (πίνακας 4.1.3, κεφάλαιο 4.1 Στατιστική ανάλυση των εξισώσεων) δηλαδή πολύ μεγαλύτερο του 4.

Πίνακας 3.4.1 Περίληψη παραμέτρων επάρκειας εξισώσεων για τη μεταβλητή Y= Απόδοση

Περίληψη						
Απόδοση					Άθροισμα	
Τύπος εξίσωσης	Πιθανότητα (τιμή ρ) της τιμής της κατανομής F	Έλλειψη προσαρμογής ρ-τιμή	Συντελεστής προσδιορισμού R ² adjusted	Συντελεστής πρόβλεψης R ² prediction	τετραγώνων σφαλμάτων πρόβλεψης (PRESS)	
Γραμμική	< 0.0001	0.0204	0.8591	0.8005	55.89	
2FI ¹	0.9226	0.0144	0.8170	0.6009	111.78	
Δευτεροβάθμια	< 0.0001	0.5215	0.9966	0.9875	3.50	Προτεινόμενη

¹ 2FI=γραμμική +αλληλεπίδραση παραγόντων εξίσωση

Για την επιλογή των συντελεστών των παραγόντων των επιλεγμένων εξισώσεων ακολουθήθηκε η «ιεραρχική» (all Hierarchical) μεθοδολογία με τιμή α out=0.100.

Στον πίνακα 3.4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης της διακύμανσης (ANOVA) για τη δευτεροβάθμια εξίσωση, που προτείνεται από την προηγούμενη ανάλυση. Στην εξίσωση συμπεριελήφθησαν **οι παράγοντες** εκείνοι με $p < 0.10$ και οι πρωτοβάθμιοι παράγοντες, των οποίων οι συντελεστές των τετραγώνων τους ή οι συντελεστές της αλληλεπίδρασης τους με άλλους παράγοντες ήταν στατιστικά σημαντικοί. Έτσι η δευτεροβάθμια εξίσωση, που περιγράφει τον συσχετισμό της μεταβλητής Y= απόδοση (yield) με τους παράγοντες A, B, και C, περιλαμβάνει τον παράγοντα C με συντελεστή μη στατιστικά σημαντικό ($p=0.8752$) δεδομένου ότι οι συντελεστές των όρων BC και C² είναι στατιστικά σημαντικοί ($p < 0.05$).

Πίνακας 3.4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA), για την προτεινόμενη δευτεροβάθμια εξίσωση ως προς τη μεταβλητή Y =Yield = «Απόδοση»

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic model						
Analysis of variance table						
Y=YIELD	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob> F	
Model	279.57	7	39.94	504.98	< 0.0001	significant
A-SaltingTime	201.43	1	201.43	2546.81	< 0.0001	
B-DryingTime	47.69	1	47.69	603.00	< 0.0001	
C-Concentration of Smoke	2.099E-003	1	2.099E-003	0.027	0.8752	
BC	1.50	1	1.50	19.02	0.0033	
A^2	28.74	1	28.74	363.40	< 0.0001	
B^2	0.25	1	0.25	3.14	0.1196	
C^2	0.74	1	0.74	9.33	0.0185	
Residual	0.55	7	0.079			
Lack of Fit	0.41	5	0.082	1.17	0.5215	Not significant
Pure Error	0.14	2	0.071			
CorTotal	280.13	14				

Προκειμένου να ελεγχθεί εάν απαιτείται μετασχηματισμός των μεταβλητών των εξισώσεων μελετήθηκαν τα εξής:

- 1) Η κανονικότητα της κατανομής των υπολοίπων (Normal probability plot of the studentized residuals),
- 2) Τα διαγράμματα:

- Των υπολοίπων έναντι των προβλεπόμενων τιμών (predicted values) για τον έλεγχο ύπαρξης σταθερού λάθους,
- των υπολοίπων έναντι του αριθμού των συνδυασμών (run number), και
- των προβλεπόμενων τιμών έναντι των πειραματικών τιμών.

3) Τα διαγράμματα Box-Cox για μετασχηματισμό των μεταβλητών σε κάποια αριθμητική δύναμη (for power transformations).

Όταν κρίνονταν αναγκαίοι οι τιμές των μεταβλητών μετασχηματίζονταν όπως απαιτούνταν.

Οι συνδυασμοί των χρόνων αλάτισης και στεγνώματος που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη (Πίνακας 3.3.1) έδωσαν τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων που έχουν καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία για άλλα είδη καπνιστών αλιευμάτων και θα συζητηθούν στο κεφάλαιο 4. Επίσης έδωσαν προϊόντα με μεγάλο εύρος οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που θα κάλυπταν τις προτιμήσεις των γευσιγνωστών.

Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 105 φιλέτα ψαριών σε 7 επαναλήψεις με 15 φιλέτα ανά επανάληψη.

Μετά την εύρεση των εξισώσεων που συνέδεαν τις προαναφερόμενες μεταβλητές με τους παράγοντες, χρησιμοποιήθηκαν η αριθμητική και η γραφική μέθοδος για την εύρεση των τιμών των παραγόντων που βελτιστοποιούν την διαδικασία παραγωγής.

Η γενική προσέγγιση της αριθμητικής μεθόδου βελτιστοποίησης είναι πρώτα η μετατροπή των μεταβλητών σε ατομικές «επιθυμητές συναρτήσεις» (desirability functions) (dn) οι οποίες κυμαίνονται από 0 μέχρι 1, όπου εάν η μεταβλητή έχει τιμή ίση με την επιθυμητή τιμή (goal) ή επιθυμητό στόχο (target) τότε $dn=1$, ενώ εάν η dn παίρνει τιμές έξω από κάποια επιθυμητά όρια τότε $dn=0$. Όλοι οι παράγοντες διατηρούνται εντός πειραματικής διαβάθμισης, ενώ οι μεταβλητές κυρίως μεγιστοποιούνται ή ελαχιστοποιούνται. Προκειμένου να βρεθεί λύση μεγιστοποιώντας τις πολλαπλές μεταβλητές, οι επιθυμητές συναρτήσεις (dn)

συνδυάζονται σε μια σύνθετη συνάρτηση $D(x)$, που ονομάζεται «ολική επιθυμητή συνάρτηση» (overall desirability function) και είναι ο γεωμετρικός μέσος όρος των dn . Η αριθμητική βελτιστοποίηση βρίσκει σημεία που μεγιστοποιούν την $D(x)$ (Anderson and Whitcomb, 2005).

Γραφικές παραστάσεις, που προκύπτουν από την επικάλυψη γραφικών παραστάσεων των μεταβλητών (contour plots), επιτρέπουν τον προσδιορισμό μιας επιφάνειας που προσδιορίζει τους παράγοντες βελτιστοποίησης της διαδικασίας παραγωγής (Anderson and Whitcomb, 2005).

Για την επιβεβαίωση των εξισώσεων έγιναν τρεις επαναλήψεις με 7 αλατιστά / καπνιστά φιλέτα ανά επανάληψη. Για την παρασκευή των φιλέτων χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του χρόνου αλάτισης, συγκέντρωσης υγρού καπνού και χρόνου στεγνώματος, που προσδιορίστηκαν από την αριθμητική βελτιστοποίηση των εξισώσεων. Η απόδοση, το χρώμα, η περιεκτικότητα σε νερό, η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδατινή φάση, η ενεργότητα νερού, το pH, και η σκληρότητα μέσω του αναλυτή υφής προσδιορίστηκαν όπως αναφέρονται στην ενότητα 3.5 του παρόντος κεφαλαίου. Τα αποτελέσματα αυτά μαζί με αυτά της επιβεβαίωσης του οργανοληπτικού ελέγχου συγκρίθηκαν στατιστικά με τις προβλεπόμενες τιμές που προέκυψαν μέσω των μαθηματικών εξισώσεων.

3.5 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οι φυσικοχημικές αναλύσεις έγιναν σε όλα τα φιλέτα των ψαριών και στις 7 επαναλήψεις (7x15)=105 φιλέτα, καθώς και σε όλα τα φιλέτα που χρησιμοποιήθηκαν για την επιβεβαίωση των εξισώσεων στις 3 επαναλήψεις (7x3)=21 φιλέτα.

3.5.1. Απόδοση

Ο υπολογισμός της απόδοσης αφορά τις μετρήσεις του αποψυγμένου φιλέτου σε σχέση με το παραγόμενο αλατιστό / καπνιστό της συγκεκριμένης πειραματικής οργάνωσης πριν αυτό τοποθετηθεί στο ηλιέλαιο.

Η απόδοση υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:

Απόδοση % =

$\{(\text{βάρος αποψυγμένου φιλέτου σε γραμμάρια})/(\text{βάρος αλατιστού/καπνιστού})\} \times 100$

3.5.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε νερό

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε νερό (H_2O) έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο AOAC (1997). Δείγμα (περίπου 2g) από κάθε φιλέτο, ζυγίζονταν σε προ-στεγνωμένο δισκίο ζύγισης αλουμινίου 100mm διαμέτρου και στη συνέχεια τοποθετούνταν σε κλίβανο ξήρανσης (βλέπε παράγραφο 3.1.2) στους 105°C για 24 ώρες. Ακολούθως τα δισκία μεταφέρονταν σε ξηραντήρα που περιείχε διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) έως ότου κρυώσουν (περίπου 1 ώρα) και στη συνέχεια ζυγίζονταν. Η περιεκτικότητα σε νερό υπολογίστηκε από τη διαφορά βάρους των δειγμάτων πριν και μετά την ξήρανση και τα αποτελέσματα εκφράζονται σαν g νερού στα 100g δείγματος.

$$\text{Περιεκτικότητα σε νερό (\%)} = (B_\delta - B_\xi) \times B_\delta^{-1} \times 100$$

Όπου : B_δ = βάρος δείγματος, B_ξ = βάρος ξηρού υπολείμματος

3.5.3 Προσδιορισμός χλωριούχου νατρίου (NaCl)

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του χλωριούχου νατρίου (NaCl), έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο Mohr (Treadwell and Hall, 1928). Δείγμα (περίπου 2g) από κάθε φιλέτο τοποθετούνταν σε ογκομετρικό πλαστικό σωλήνα των 100ml και ομογενοποιούνταν με συγκεκριμένη ποσότητα απιονισμένου νερού (40ml) για 2min με τη χρήση ομογενοποιητή τύπου Ultra-Turrax και στη συνέχεια μεταφέρονταν σε ογκομετρική φιάλη των 250ml για τη συμπλήρωση του όγκου στα 250 ml με νερό. Στη συνέχεια μέρος του εκχυλίσματος διηθούνταν με τη χρήση ηθμού (Whatman No 41). Μέρος του διηθήματος (25ml) τιτλοδοτούνταν με νιτρικό άργυρο (AgNO_3) 0.01 M, χρησιμοποιώντας χρωμικό κάλιο σαν δείκτη.

Η περιεκτικότητα του χλωριούχου νατρίου δίνεται από τη σχέση:

$$\text{NaCl\% (w/w)} = (V \text{ ml AgNO}_3 \times 58.5 \times M) / \text{Βάρος δείγματος (g)}$$

Όπου: V ml= Όγκος AgNO_3 σε ml,

M=molarity AgNO₃ που ήταν 0,01M,

58,5= MB NaCl

3.5.4 Υπολογισμός περιεκτικότητας χλωριούχου νατρίου (NaCl) στην υδατινή φάση των καπνιστών φιλέτων

Ο υπολογισμός γινόταν με βάση την περιεκτικότητα επί τοις % των αλατισμένων με υγρό καπνό φιλέτων σε NaCl και περιεκτικότητα σε νερό σύμφωνα με την εξίσωση (Cuppert et al., 1987).

NaCl στην υδατινή φάση (SWP) % (w/w)= %NaClx (%NaCl + % υγρασία)⁻¹x100

3.5.5 Ενεργότητα νερού (aw)

Ο προσδιορισμός της ενεργότητας νερού (aw) έγινε με τη χρήση του οργάνου LabMaster-aw το οποίο στανταριζόταν με πρότυπα διαλύματα πριν τη λήψη των μετρήσεων. Λεπτοτεμαχισμένο δείγμα (περίπου 2 g από κάθε φιλέτο) διασπειρόταν σε ειδικό πλαστικό δοχείο μέτρησης, το οποίο τοποθετούνταν μέσα σε ειδική υποδοχή του οργάνου. Ύστερα από την σταθεροποίηση του δείγματος στους 25°C, λαμβάνονταν τρεις μετρήσεις της aw από το κάθε δείγμα. Η aw του δείγματος ήταν ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων.

3.5.6 Προσδιορισμός pH

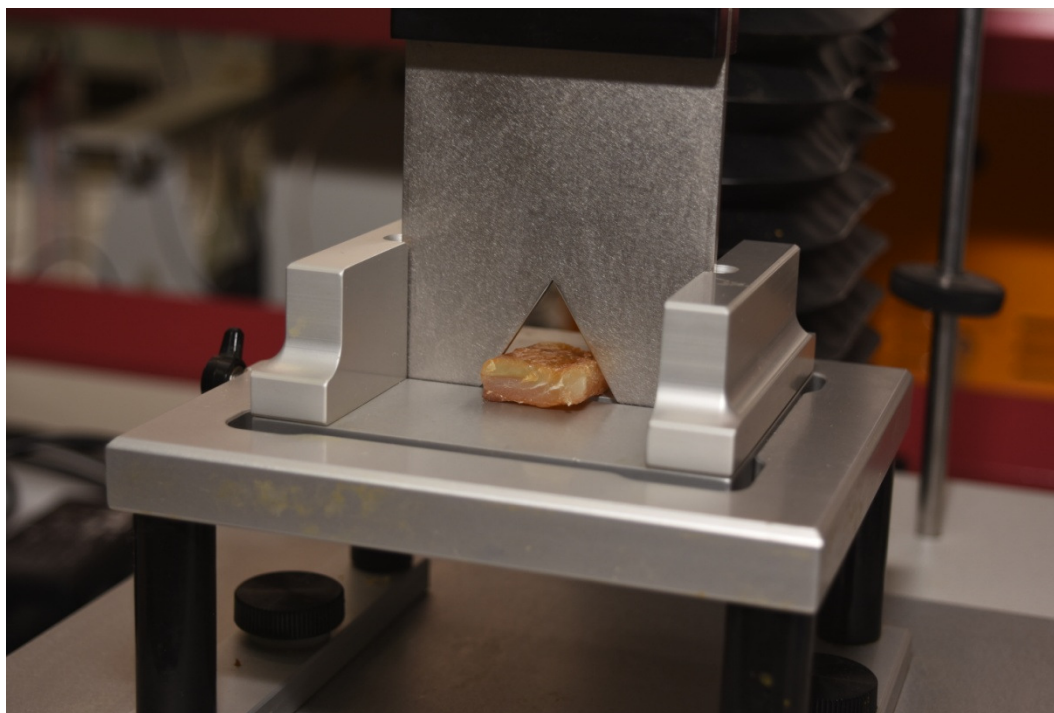
Ο προσδιορισμός του pH έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο των Varelziz et al.,(1988). Δείγμα (περίπου 2g) από κάθε φιλέτο ομογενοποιούνταν με 10ml απιονισμένο νερό με τη χρήση του ομογενοποιητή Ultra-Turrax για 2min. Στη συνέχεια ο όγκος συμπληρώνονταν στα 20ml και σε ποσότητα του εκχυλίσματος μετρούνταν το pH με το πεχάμετρο Crison Basic 20 σε θερμοκρασία 25°C.

3.5.7 Ενόργανη σκληρότητα

Η ενόργανη σκληρότητα (μέγιστη δύναμη διάτμησης) των καπνιστών φιλέτων προσδιορίστηκε σύμφωνα με τους Morkore and Einen (2003). Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή την ανάλυση είχαν σχήμα ορθογώνιου παραλληλογράμμου διαστάσεων 1,5 x 2cm και προέρχονταν από το τρίτο μέρος του επεξεργασμένου φιλέτου (Εικόνα 3.3.1). Δεδομένου ότι η ακρίβεια και η

επαναληψιμότητα των συγκεκριμένων μετρήσεων επηρεάζεται από το ύψος των δειγμάτων, το τρίτο τμήμα των καπνιστών φιλέτων χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη ανάλυση λόγω του ότι ήταν δυνατή η παραλαβή τεμαχίων ομοιόμορφου ύψους (περίπου 1,5 cm). Τα δείγματα τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο και διατηρούνταν στο ψυγείο στους 2°C. Όλες οι μετρήσεις γίνονταν εντός μια ώρας από την προετοιμασία των δειγμάτων. Η ενόργανη σκληρότητα μετρήθηκε με σχήματος V λεπίδα κοπής γωνίας 60° τύπου «Warner Bratzler» που ήταν προσαρμοσμένη στον αναλυτή υφής TA-XT plus. Κάθε ένα από τα δείγματα εισάγονταν στο τριγωνικό άνοιγμα της λεπίδας και τοποθετούνταν στη βάση του εξαρτήματος του αναλυτή υφής σε τέτοια θέση ώστε οι μυϊκές δεσμίδες του δείγματος να είναι παράλληλες της λεπίδας κοπής (Εικόνα 3.5.1). Η λεπίδα κοπής προσέγγιζε το δείγμα με μία ταχύτητα 2mm/sec και το έκοβε με μία ταχύτητα 20mm/sec σε μία απόσταση 30mm. Ακολουθώντας η λεπίδα κοπής επέστρεφε στην αρχική της θέση με μία ταχύτητα 10 mm/sec. Η δύναμη εκκίνησης λήψης δεδομένων (trigger force) από τον αναλυτή υφής ήταν 20g. Οι γραφικές παραστάσεις δύναμης – χρόνου καταγράφηκαν σε υπολογιστή και αναλύθηκαν με το λογισμικό Texture Exponent (version 32, stable Micro Systems Ltd). Η παράμετρος που καταγράφηκε από τις προαναφερόμενες γραφικές παραστάσεις ήταν η μέγιστη δύναμη F_{max} που προσδιορίζει το σημείο στο οποίο το δείγμα γεμίζει ολοκληρωτικά το τριγωνικό άνοιγμα της λεπίδας και κόβει την επιφάνεια του δείγματος. Μετά από αυτό το σημείο συνεχίζεται η διάτμηση ολόκληρου του δείγματος μέχρις ότου η λεπίδα διαπεράσει τη σχισμή της βάσης. Σύμφωνα με τις υποδείξεις του κατασκευαστή του οργάνου το F_{max} αντιπροσωπεύει τη σκληρότητα του δείγματος (Stable Micro Systems Ltd). Δυο μετρήσεις λαμβάνονταν ανά φιλέτο.

Εικόνα 3.5.1 Μέτρηση της ενόργανης σκληρότητας με τη λεπίδα κοπής «Warner Bratzler» στον αναλυτή υφής



3.5.8 Ενόργανο χρώμα (Δείκτης ερυθρότητας RI)

Για την ανάλυση του χρώματος, χρησιμοποιήθηκε ολόκληρο το φιλέτο. Οι μετρήσεις λαμβάνονταν αμέσως μετά και την ολοκλήρωση της διαδικασίας του στεγνώματος με το χρωματόμετρο Hunderlab Miniscan EZ. Το χρωματόμετρο στανταριζόταν κάθε φορά που χρησιμοποιούνταν με λευκό και μαύρο πλακίδιο σύμφωνα με τις οδηγίες του οργάνου. Οι παράμετροι a^* και b^* μετρούνταν απευθείας στην επιφάνεια του φιλέτου και κάθε μέτρηση επαναλαμβάνονταν τρεις φορές για το ίδιο δείγμα. Από αυτές λαμβάνονταν οι μέσοι όροι a^* και b^* και ο δείκτης ερυθρότητας (redness index, RI) υπολογιζόταν χρησιμοποιώντας την εξίσωση : $RI = a^* \times b^{*-1}$ (Siskos et al., 2005).

3.5.9 Βασική χημική σύσταση καπνιστών φιλέτων

Η βασική χημική σύσταση, δηλαδή η περιεκτικότητα σε νερό (υγρασία), η πρωτεΐνη, το λίπος και η τέφρα, προσδιορίσθηκε σε νωπά και καπνιστά φιλέτα, που παρασκευάστηκαν με το συνδυασμό των παραγόντων που προέκυψαν από την αριθμητική βελτιστοποίηση της διαδικασίας και πριν τοποθετηθούν στο ηλιέλαιο.

3.5.9.1 Λυοφιλίωση

Για τον προσδιορισμό της βασικής χημικής σύνθεσης των φιλέτων τσιπούρας χρησιμοποιήθηκε λυοφιλωμένη σάρκα. Για την λυοφιλίωση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο λυοφιλωτής MARTIN CHRIST, mod. ALPHA 1-2 LD plus. Για τη λυοφιλίωση χρησιμοποιήθηκαν πέντε αλεσμένα δείγματα φιλέτων τσιπούρας αποψυγμένων καθώς και πέντε αλεσμένα δείγματα αλατισμένων με υγρό καπνό φιλέτων τσιπούρας, τα οποία διασκορπίστηκαν ομοιόμορφα μέσα σε δισκία Petri, καταψύχτηκαν για 24 ώρες στους -80°C και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον λυοφιλωτή στους -50°C και σε κενό αέρα 1 mbar για 48 ώρες.

3.5.9.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε νερό

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε νερό έγινε μετά την λυοφιλίωση των δειγμάτων με την μέτρηση της απώλειας βάρους. Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε νερό έγινε ως εξής:

$$\text{Περιεκτικότητα σε νερό (\%)} = [(B_{\delta} - B_{\xi}) / B_{\delta}] \times 100$$

Όπου: B_{δ} = βάρος δείγματος

B_{ξ} = βάρος ξηρού υπολείμματος

3.5.9.3. Προσδιορισμός ολικής πρωτεΐνης

Για τον προσδιορισμό της ολικής πρωτεΐνης ακολουθήθηκε η μέθοδος Kjeldahl (AOAC 1997). Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή υγρής καύσης, η μονάδα απόσταξης ατμού και ο αυτόματος τιτλοδότης που αναφέρονται στην παράγραφο 3.1.2. Η μέτρηση των πρωτεϊνών έγινε με δύο επαναλήψεις για το κάθε δείγμα.

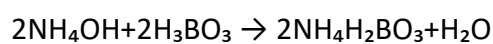
Ποσότητα περίπου 0,1g λυοφιλωμένου δείγματος ζυγίστηκε με ακρίβεια σε αναλυτικό ζυγό πάνω σε ηθμό (Whatman No 541). Το δείγμα τυλίχτηκε προσεκτικά με τον ηθμό και ακολούθως τοποθετήθηκε σε σωλήνα Kjeldahl, όπου προστέθηκαν δύο ταμπλέτες καταλύτη (Kjeltabs CX) και 20 ml πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4) 98%. Στη συνέχεια οι σωλήνες με τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην συσκευή υγρής καύσης έως ότου το περιεχόμενο γίνει διαυγές. Το πρόγραμμα της υγρής καύσης ήταν το

εξής: 100% της ισχύος της μηχανής για 16 min, 40% για 15 min, 70% για 30 min, 80% για 15 min, 100% για 30 min.

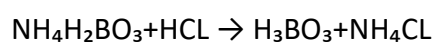
Με το πέρας της καύσης, το συνολικό οργανικό άζωτο (N) του δείγματος μετατράπηκε σε αμμωνιακό άλας (NH_4HSO_4). Ακολούθησε, μέσω της συσκευής, προσθήκη νερού για 10 sec και καυστικού νατρίου 32% (w/w) για 8 sec στο δείγμα, και απόσταξη με υδρατμούς του δείγματος για 240 sec με ισχύ της μηχανής σε ατμό στο 100%. Συλλέχτηκε απόσταγμα συνολικού όγκου 100 ml σε 50 ml διάλυμα βορικού οξέως 2%.

Η δέσμευση της αμμωνίας διαπιστώθηκε με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη (βλέπε παράγραφο 3.1.1) που είχε προηγουμένα προστεθεί στην κωνική φιάλη με το βορικό οξύ.

Οι χημικές αντιδράσεις, που έλαβαν χώρα, ήταν:



Ακολούθησε η τιτλοδότηση του δισόζινου βορικού αμμωνίου με 0,1 N υδροχλωρικού οξέος (HCl).



Η ολική πρωτεΐνη προσδιορίστηκε από τον τύπο :

$$\text{Ολική πρωτεΐνη λυοφιλιωμένου δείγματος (ΟΠΛΔ \%)} = (V \times N \times 14 \times 6,25) / W \times 10^3$$

Όπου :

V = Τα καταναλωθέντα ml υδροχλωρικού οξέος (HCl) κατά τον προσδιορισμό του αζώτου στο δείγμα μετά την αφαίρεση των καταναλωθέντων ml HCl κατά τον λευκό προσδιορισμό του αζώτου (τυφλό), N= Η κανονικότητα του HCl, W= Το βάρος του δείγματος, 6,25 =Γενικός συντελεστής μετατροπής ολικού αζώτου σε πρωτεΐνη για ψάρι και κρέας.

Για την μετατροπή της ολικής πρωτεΐνης του λυοφιλιωμένου δείγματος σε ολική πρωτεΐνη νωπού δείγματος χρησιμοποιήθηκε ο τύπος :

$$\text{Ολική πρωτεΐνη (επί νωπού \%)} = \text{ΟΠΛΔ(\%)} \times [(100 - \text{υγρασία δείγματος}) / 100]$$

3.5.9.4. Προσδιορισμός λίπους

Για τον προσδιορισμό του λίπους ακολουθήθηκε η μέθοδος εκχύλισης SOXHLET (AOAC, 1997) και χρησιμοποιήθηκε η συσκευή εκχύλισης λίπους Soxtherm S-360D (Gerhardt, βλέπε παράγραφο 3.1.2). Έξι σωλήνες της συσκευής μαζί με πέτρες βρασμού, στέγνωσαν σε φούρνο στους 105°C για 30 min. Στη συνέχεια οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο για μισή ώρα ώστε να κρυώσουν και ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό. Μια ποσότητα περίπου 4g λυοφιλιωμένου δείγματος τοποθετήθηκε σε ειδικούς ηθμούς και μετά καλύφθηκε με βαμβάκι. Ακολούθως προστέθηκαν 140 ml πετρελαϊκού αιθέρα στους σωλήνες. Τα δείγματα με τους ηθμούς τοποθετήθηκαν στους σωλήνες και στη συνέχεια στη συσκευή εκχύλισης που είχε προθερμανθεί στους 150°C. Ακολούθησε η φάση του βρασμού και της έκπλυσης για 30 και 80 min αντίστοιχα. Τέλος, αφού ο διαλύτης ανακτήθηκε μέσα στη συσκευή, οι σωλήνες θερμάνθηκαν για 1h και 30 min στους 105 °C σε κλίβανο ξήρανσης (βλέπε παράγραφο 3.1.2) προκειμένου να εξατμιστεί τελείως ο διαλύτης και να παραμείνει το λίπος και στη συνέχεια οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο ώστε να πάρουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίστηκαν εκ νέου σε αναλυτικό ζυγό.

Ο υπολογισμός του ολικού λίπους έγινε ως εξής:

$$\text{Λίπος λυοφιλιωμένου δείγματος (ΛΛΔ \%)} = (B_{f2} - B_{f1}) \times 100 \times B_s^{-1}$$

$$\text{Λίπος νωπού δείγματος (\%)} = \text{ΛΛΔ (\%)} \times [(100 - \text{υγρασία δείγματος}) / 100]$$

Όπου: B_{f1} = το βάρος των άδειων σωλήνων σε g

B_{f2} = το βάρος των σωλήνων μαζί με το εξαγόμενο λίπος σε g

B_s = το βάρος του δείγματος

3.5.9.5. Προσδιορισμός τέφρας

Για τον προσδιορισμό της τέφρας χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός φούρνος - αποτεφρωτήρας (βλέπε παράγραφο 3.1.2). Η τέφρα λαμβανόταν με την θέρμανση του λυοφιλιωμένου δείγματος 0,100 g στον αποτεφρωτήρα στους 550°C για 24 h (AOAC,1997).

Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε ως εξής :

$$\text{Τέφρα λυοφιλιωμένου δείγματος (ΤΛΔ \%)} = [(W_{\delta} - (W_{\pi} - W_{\mu})) / W_{\delta}] \times 100$$

$$\text{Τέφρα νωπού δείγματος (\%)} = \text{ΤΛΔ (\%)} \times [(100 - \text{υγρασία δείγματος}) / 100]$$

Όπου: W_{δ} = το βάρος του δείγματος σε g, W_{π} = το βάρος του δείγματος μαζί με την κάψα σε g πριν τοποθετηθούν στον αποτεφρωτήρα, W_{μ} = το βάρος του δείγματος μαζί με την κάψα σε g μετά την αποτέφρωση .

3.6 Συναισθηματικός (υποκειμενικός) οργανοληπτικός έλεγχος (affective test). Έλεγχος αποδοχής (acceptance test)

Στον οργανοληπτικό έλεγχο αποδοχής εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά : χρώμα, αλμυρότητα, υφή, ένταση γεύσης καπνού, συνολική αποδοχή ως προς το βαθμό που αρέσουν τα χαρακτηριστικά αυτά στους δοκιμαστές. Η γευστική δοκιμή έγινε στους 15 συνδυασμούς, όπως αποτυπώνονται στον πίνακα 3.6, προσαρμοσμένο στα πρότυπα του πειραματικού σχεδίου 11.24 των Cochran and Cox (1957). Το πειραματικό σχέδιο περιλαμβάνει συνολικά 35 δοκιμαστές ($b=35$), 3 δείγματα για κάθε δοκιμαστή ($k=3$) σε 7 επαναλήψεις ($r=7$), των 15 συνδυασμών ($t=15$) και αριθμό συνέυρεσης των συνδυασμών ίσο με 1 ($\lambda=1$).

Πίνακας 3.6 Σχέδιο οργανοληπτικών δοκιμασιών

1 ^η επανάληψη		2 ^η επανάληψη		3 ^η επανάληψη		4 ^η επανάληψη		5 ^η επανάληψη		6 ^η επανάληψη		7 ^η επανάληψη	
Δοκιμα- στής	Δείγματα	Δοκιμα- στής	Δείγματα	Δοκιμα- στής	Δείγματα	Δοκιμα- στής	Δείγματα	Δοκιμα- στής	Δείγματα	Δοκιμα- στής	Δείγματα	Δοκιμα- στής	Δείγματα
1 ^{ος}	² (1,2,3)	6 ^{ος}	(1,4,5)	11 ^{ος}	(1,6,7)	16 ^{ος}	(1,8,9)	21 ^{ος}	(1,10,11)	26 ^{ος}	(1,12,13)	31 ^{ος}	(1,14,15)
2 ^{ος}	(4,8,12)	7 ^{ος}	(2,8,10)	12 ^{ος}	(2,9,11)	17 ^{ος}	(2,13,15)	22 ^{ος}	(2,12,14)	27 ^{ος}	(2,5,7)	32 ^{ος}	(2,4,6)
3 ^{ος}	(5,10,15)	8 ^{ος}	(3,13,14)	13 ^{ος}	(3,12,15)	18 ^{ος}	(3,4,7)	23 ^{ος}	(3,5,6)	28 ^{ος}	(3,9,10)	33 ^{ος}	(3,8,11)
4 ^{ος}	(6,11,13)	9 ^{ος}	(6,9,15)	14 ^{ος}	(4,10,14)	19 ^{ος}	(5,11,14)	24 ^{ος}	(4,9,13)	29 ^{ος}	(4,11,15)	34 ^{ος}	(5,9,12)
5 ^{ος}	(7,9,14)	10 ^{ος}	(7,11,12)	15 ^{ος}	(5,8,13)	20 ^{ος}	(6,10,12)	25 ^{ος}	(7,8,15)	30 ^{ος}	(6,8,14)	35 ^{ος}	(7,10,13)

Σημειώσεις πίνακα ¹ δοκιμαστής, ² δείγματα (runs)

Ο υποκειμενικός οργανοληπτικός έλεγχος αποδοχής πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια 35 δοκιμαστών του ακαδημαϊκού προσωπικού και των φοιτητών χωρίς προηγούμενη εκπαίδευση σε δείγματα τσιπούρας. Για τις γευστικές δοκιμές το αντίστοιχο κομμάτι του αλατιστού / καπνιστού φιλέτου κοβόταν σε 3 τμήματα διαστάσεων (1,5x2cm) τα οποία τοποθετούνταν σε τρυβλίο petri λίγο πριν τη γευστική δοκιμή στο ψυγείο (δες παράγραφο 3.1.2) στους 2°C όπου και δοκιμάζονταν σε αυτή τη θερμοκρασία. Ο κάθε δοκιμαστής μπορούσε να δοκιμάσει από ένα έως τρία κομμάτια του ίδιου φιλέτου για καλύτερη αντίληψη των παραμέτρων που αξιολογούσε, και τρία διαφορετικά φιλέτα όπως αποτυπώνονται στον πίνακα 3.6 . Οι δοκιμαστές κατά την διάρκεια του οργανοληπτικού ελέγχου μετά από κάθε δοκιμή χρησιμοποιούσαν νερό και ανάλατα κράκερ για να καθαρίζουν τον ουρανίσκο. Για την βαθμολόγηση της αποδοχής κάθε οργανοληπτικού χαρακτηριστικού χρησιμοποιήθηκε αδιαβάθμητη κλίμακα, αυξανόμενης έντασης , μήκους 15cm . Η αριστερή άκρη (0cm) της κλίμακας αντιπροσώπευε τη μηδενική αποδοχή των εξεταζόμενων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών ενώ το τέλος (15cm) την εξαιρετική αποδοχή, (Υπόδειγμα 1). Μαζί με το φύλλο αξιολόγησης δόθηκε και ένα φύλλο με τις οδηγίες για τη σωστή εκτέλεση του οργανοληπτικού ελέγχου (Υπόδειγμα 2).

Κατά τον ίδιο τρόπο πραγματοποιήθηκε ο οργανοληπτικός έλεγχος στα καπνιστά φιλέτα, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τους χρόνους αλάτισης – στεγνώματος και συγκέντρωσης υγρού καπνού, που προέκυψαν από την βελτιστοποίηση της διαδικασίας κάπνισης. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 21 φιλέτα σε 3 επαναλήψεις (7φιλέτα x 3 επαναλήψεις) και 21 δοκιμαστές.

Εικόνα 3.6 Οργανοληπτικός έλεγχος αποδοχής



Παρατήρηση: Για την εκτίμηση του χρώματος ο δοκιμαστής έβλεπε το τρίτο τμήμα του φιλέτου πριν την μέτρηση της ενόργανης υφής

ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ 1. - ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΧΗΣ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ:

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ:

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ:

0 **15**

|_____|

ΧΡΩΜΑ (ΚΑΦΕ ΑΠΟΧΡΩΣΗ)

|_____|

ΑΛΜΥΡΟΤΗΤΑ

|_____|

ΥΦΗ (ΤΡΥΦΕΡΟΤΗΤΑ)

|_____|

ΕΝΤΑΣΗ ΓΕΥΣΗΣ ΚΑΠΝΟΥ

|_____|

ΑΠΟΔΟΧΗ

ΥΠΟΔΕΙΓΜΑ 2. ΟΔΗΓΙΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΤΗ

Παρακαλώ συμπληρώστε στα έντυπα γευστικής δοκιμής το ονοματεπώνυμο σας και την ημερομηνία δοκιμής σας .

Το κάθε ένα έντυπο αντιστοιχεί σε κάθε ένα δείγμα με τη σειρά που σας δίνεται (από αριστερά προς τα δεξιά).

Δοκιμάστε τα δείγματα με τη σειρά που σας δίνονται τα οποία αντιστοιχούν σε συγκεκριμένους κωδικούς .

Πιείτε νερό και φάτε ένα κρακεράκι ενδιάμεσα των δοκιμών.

Τραβήξτε από μια κάθετη γραμμή στις 4 οριζόντιες γραμμές κάθε εντύπου για το κάθε ένα δείγμα ξεχωριστά που χαρακτηρίζουν την εκτίμησή σας στα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά του προϊόντος όπως αποτυπώνονται στο έντυπο.

Η αποδοχή των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά της γραμμής.

Το αριστερό άκρο της οριζόντιας γραμμής αντιστοιχεί στην εκτίμηση (μη αποδεκτό)

η μέση (ουδέτερο δηλ. ούτε μ'αρέσει ούτε δε μ'αρέσει)

το δεξί άκρο αντιπροσωπεύει το πολύ αποδεκτό.

ΣΑΣ ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΠΟΛΥ

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Στατιστική ανάλυση των εξισώσεων

Στον πίνακα 4.1.1 συνοψίζονται τα αποτελέσματα του πειραματικού σχεδιασμού Box-Behnken, της παρούσας μελέτης. Η ενόργανη σκληρότητα συσχετίστηκε με τους παράγοντες με πλήρη πρώτου βαθμού (γραμμική) εξίσωση. Ο συντελεστής ερυθρότητας RI και το pH συσχετίστηκαν με τους παράγοντες με μη πλήρεις πρώτου βαθμού εξισώσεις. Οι λοιπές μεταβλητές συσχετίστηκαν με τους υπό μελέτη παράγοντες με μη πλήρεις δευτέρου βαθμού εξισώσεις. Επίσης, στον πίνακα 4.1.1 δίνονται οι μέγιστες, οι ελάχιστες, οι μέσες τιμές, οι σταθερές αποκλίσεις, ο λόγος της μέγιστης προς την ελάχιστη τιμή των πειραματικών τιμών των μεταβλητών (Ratio) και οι μετασχηματισμοί των μεταβλητών, όπου αυτοί έγιναν (αφορά τον συντελεστή ερυθρότητας RI και την μεταβλητή «οργανοληπτική αλμυρότητα»).

Στον πίνακα 4.1.2 δίνονται οι συντελεστές των παραγόντων των εξισώσεων που συσχετίζουν τις υπό μελέτη μεταβλητές με τους παράγοντες A (χρόνος αλάτισης), B (χρόνος στεγνώματος), C (συγκέντρωση υγρού καπνού) σε κωδικοποιημένες τιμές. Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλεφθούν οι μεταβλητές για δεδομένες τιμές των παραγόντων. Εξ ορισμού οι μέγιστες και ελάχιστες κωδικοποιημένες τιμές των παραγόντων είναι +1 και -1, αντίστοιχα. Οι κωδικοποιημένες εξισώσεις χρησιμεύουν στην μελέτη της σχετικής επίδρασης των παραγόντων στις μεταβλητές μέσω της σύγκρισης των συντελεστών των παραγόντων (Anderson and Whitcomb, 2005). Η ανάλυση της διακύμανσης (ANOVA) των προτεινόμενων εξισώσεων έδειξε ότι οι εξισώσεις ήταν στατιστικά σημαντικές ($P < 0,05$). Επιπλέον, σε ορισμένες εξισώσεις έχουν συμπεριληφθεί κύριες επιδράσεις παραγόντων με συντελεστές μη στατιστικά σημαντικών ($0,05 < P < 0,1$), εξ αιτίας της ιεραρχικής (all Hierarchical) μεθοδολογίας, που ακολουθήθηκε στην παρούσα μελέτη για την επιλογή των συντελεστών των παραγόντων (βλέπε παράγραφο 3.4, Υλικά και Μέθοδοι).

Πίνακας 4.1.1 Σύνοψη αποτελεσμάτων πειραματικού σχεδιασμού Box-Behnken αλατιστών καπνιστών με υγρό καπνό φιλέτων τσιπούρας (*Sparus aurata*)

Μεταβλητή	Όνομα μεταβλητής	Μονάδες	Παρατηρήσεις*	Τύπος ανάλυσης	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μέσος όρος	Σταθερή απόκλιση	Λόγος	Μετασηματισμός	Εξίσωση
R1	Απόδοση	%	15	Πολυωνυμική	75,44	90,00	81,64	4,47	1,19	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R2	Περιεκτικότητα σε νερό	%	15	Πολυωνυμική	50,78	65,44	56,47	5,16	1,29	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R3	Περιεκτικότητα σε NaCl	%	15	Πολυωνυμική	3,53	12,86	8,67	3,24	3,64	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R4	Περιεκτικότητα σε NaCl στην υδατινή φάση(Salt Water Phase)	%	15	Πολυωνυμική	5,25	20,13	13,50	5,32	3,84	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R5	Ενεργότητα νερού (aw)		15	Πολυωνυμική	0,79	0,96	0,87	0,06	1,20	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R6	Ενόργανη σκληρότητα (Shear Force)	Kg	15	Πολυωνυμική	1,85	5,59	3,77	1,16	3,02	Κανένας	Πρωτοβάθμια εξίσωση
R7	Ενόργανος Δείκτης ερυθρότητας ($a^* \times b^{*-1}$, RI)		15	Πολυωνυμική	0,03	0,38	0,21	0,10	11,01	Δύναμη	Μη πλήρης πρωτοβάθμια εξίσωση
R8	pH		15	Πολυωνυμική	5,78	6,10	5,92	0,11	1,06	Κανένας	Μη πλήρης πρωτοβάθμια εξίσωση
R9	Οργανοληπτικό χρώμα		15	Πολυωνυμική	6,61	12,26	10,04	1,63	1,85	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R10	Οργανοληπτική αλμυρότητα		15	Πολυωνυμική	7,21	11,88	9,48	1,14	1,65	Φυσικός λογάριθμος	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R11	Οργανοληπτική υφή		15	Πολυωνυμική	8,07	12,47	10,45	1,18	1,55	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R12	Οργανοληπτική γεύση καπνού		15	Πολυωνυμική	7,58	11,50	9,77	1,13	1,52	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση
R13	Οργανοληπτική αποδοχή		15	Πολυωνυμική	7,26	11,74	9,81	1,23	1,62	Κανένας	Μη πλήρης δευτεροβάθμια εξίσωση

Πίνακας 4.1.2 Συντελεστές των εξισώσεων

Μεταβλητή	Κλίση	A ¹	B ²	C ³	AB	BC	A ²	B ²	C ²
Απόδοση	79.7759	-5.01783	-2.4416	-0.0161975		0.613241	2.79001	0.259421	0.447088
p=		< 0.0001	< 0.0001	0.8752		0.0033	< 0.0001	0.1196	0.0185
Περιεκτικότητα σε νερό	54.0247	-6.289	-1.34152	-0.523189			3.06546	0.672346	0.845187
p=		< 0.0001	0.0004	0.0530			< 0.0001	0.0829	0.0375
Περιεκτικότητα σε NaCl	9.16004	4.11221	0.411978				-1.4636	0.542117	
p=		< 0.0001	0.0012				< 0.0001	0.0025	
Περιεκτικότητα σε νερό στην υδάτινη φάση (SWP)	14.3033	6.78312	0.648664				-2.20891	0.710429	
p=		< 0.0001	0.0088				< 0.0001	0.0358	
Ενεργότητα νερού (aw)	0.863369	-0.0716189	-0.00952931				0.0204003	-0.00531604	
p=		< 0.0001	0.0007				< 0.0001	0.0960	
Ενόργανη σκληρότητα (Shear Force)	3.77368	1.3831	0.398927	0.448838					
p=		< 0.0001	0.0009	0.0003					
Ενόργανος δείκτης ερυθρότητας RI (a*x b* ⁻¹) λ ^{1.3}	0.141225		0.0188712	0.10327					
p=			0.0674	< 0.0001					
pH	5.9179	-0.0808929		-0.0983929					
p=		0.0008		0.0001					
Οργανοληπτικό χρώμα	11.1856	0.346531	-0.222507	1.58202		0.959595	-0.73828		-1.41929
p=		0.1610	0.3503	0.0001		0.0164	0.0552		0.0026
Οργανοληπτική αλμυρότητα	2.36823	0.0595173	-0.0433954	0.00336871	0.0722726		-0.154319		-0.0825367
p=		0.0404	0.1127	0.8934	0.0692		0.0026		0.0498
Οργανοληπτική υφή	11.6685	0.519002	-0.582931	0.0441178			-1.44981		-0.827429
p=		0.0775	0.0521	0.8693			0.0043		0.0587
Οργανοληπτική γεύση καπνού	10.8929	0.740751	-0.506728	0.494621		0.322813	-0.848213		-1.26623
p=		0.0002	0.0025	0.0028		0.0860	0.0011		< 0.0001
Οργανοληπτική αποδοχή	11.1339	0.477699		0.0934303			-1.53716		-0.950502
p=		0.1555		0.7700			0.0071		0.0639
		p < .01	.01 <= p < .05	.05 <= p < .10	p >= .10				

Σημειώσεις πίνακα: ¹ A(χρόνος αλάτισης) ² B(χρόνος στεγνώματος), ³ C (Συγκέντρωση υγρού καπνού)

Πίνακας 4.1.2 Στατιστική των εξισώσεων

Στατιστική παράμετρος	Απόδοση	Περιεκτικότητα σε νερό	Περιεκτικότητα σε NaCl	SWP1	Ενεργότητα νερού (aw)	Ενόργανη σκληρότητα	Δείκτης ερυθρότητας RI ($a \cdot x \cdot b^{-1}$)	pH	Οργανολ/κό Χρώμα	Οργαν/κή αλμυρότητα	Οργαν/κή Υφή	Οργαν/κή Γεύση καπνού	Οργαν/κή αποδοχή
	%	%	%	%									
Lack of Fit	0.5215	0.7076	0.753	0.7094	0.1604	0.1996	0.1517	0.6369	0.5963	0.5745	0.8393	0.3224	0.2526
Adjusted R-Squared	0.9960	0.9822	0.9935	0.9887	0.9901	0.9538	0.9125	0.7730	0.8488	0.6833	0.6109	0.9144	0.4854
Prediction R-Squared	0.9897	0.9471	0.9897	0.9818	0.9817	0.9309	0.8794	0.7109	0.6611	0.1811	0.3592	0.7220	0.1107
Τιμές [PRESS]	2.89	19.75	1.52	7.19	7.997E-004	1.30	0.010	0.047	12.64	0.17	12.52	4.94	18.72
Adequacy Precision	72.640	27.106	61.041	45.759	50.407	28.444	21.814	15.683	11.728	7.000	6.095	16.638	6.023

Στον Πίνακα 4.1.3 παρουσιάζονται οι στατιστικές παράμετροι :

- «έλλειψη προσαρμογής των εξισώσεων» (Lack of Fit)
- Συντελεστής προσδιορισμού R^2 Adjusted
- Συντελεστής πρόβλεψης (R^2 Prediction)
- άθροισμα των τετραγώνων των σφαλμάτων πρόβλεψης PRESS, (prediction error sum of squares)
- επάρκεια της ακρίβειας των εξισώσεων (adequate precision)

Οι προαναφερόμενοι στατιστικοί παράμετροι μαζί με την πιθανότητα (τιμή P) της τιμής F της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) των εξισώσεων, χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της επάρκειας των προτεινόμενων εξισώσεων για πρόβλεψη των μεταβολών των μεταβλητών με τις μεταβολές των παραγόντων (βλέπε κεφάλαιο, Υλικά & Μέθοδοι, παράγραφο 3.4). Όλες οι εξισώσεις παρουσιάζουν μη στατιστικά σημαντικές τιμές της παραμέτρου «έλλειψη προσαρμογή των εξισώσεων» [$P > 0.05$], χαμηλές τιμές PRESS και τιμές μεγαλύτερες του 4 για την παράμετρο «επάρκεια της ακρίβειας των εξισώσεων».

Οι προτεινόμενες εξισώσεις ερμηνεύονται κατά 0.9960, 0.9822, 0.9935, 0.9887, 0.9901, 0.9538, 0.9125, 0.7730, 0.8488, 0.6833, 0.6109, 0.9144, 0.4854 της διακύμανσης των μεταβλητών: απόδοση, περιεκτικότητα σε νερό, περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl), περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (SWP), ενεργότητα νερού (aw), ενόργανη σκληρότητα, δείκτης ερυθρότητας (RI), pH, οργανοληπτική αποδοχή χρώματος, αλμυρότητας, υφής, γεύσης καπνιστού και ολική αποδοχή, αντίστοιχα. Επίσης, οι τιμές των συντελεστών προσδιορισμού (R^2 adjusted) και πρόβλεψης (R^2 prediction) έχουν μικρή αριθμητική διαφορά (μικρότερη του 0,2) για τις φυσικοχημικές παραμέτρους και για τις οργανοληπτικές παραμέτρους «αποδοχή γεύσης» και «αποδοχή χρώματος». Όμως, οι τιμές των συντελεστών R^2 prediction και R^2 adjusted των μεταβλητών «αποδοχή υφής», «αποδοχή αλμυρότητας» και «ολική αποδοχή» ήταν μικρές και παρουσιάζουν αποκλίσεις μεγαλύτερες του 0,2. Αυτό μπορεί να οφείλεται στα πειραματικά δεδομένα (data) των προαναφερόμενων μεταβλητών, δεδομένου ότι η

οργανοληπτική αξιολόγηση της παρούσας μελέτης ήταν υποκειμενική εφόσον οι γευσισγνώστες αξιολόγησαν τον βαθμό αποδοχής των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Χαμηλές τιμές συντελεστών R^2 prediction και R^2 adjusted αναφέρονται και από τους για οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ατμοκαπνιστών με υγρό καπνό μυδιών.

Επομένως, οι εξισώσεις που αναφέρονται στην παρούσα μελέτη μπορεί να προσεγγίζουν επαρκώς τα πραγματικά συστήματα και πιθανόν να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πρόβλεψη των μεταβολών των μεταβλητών με τις αλλαγές των παραγόντων. Όλες, όμως οι εξισώσεις θα εξακριβωθούν ως προς την επάρκεια τους για πρόγνωση με δοκιμασίες επιβεβαίωσης.

4.2 Επίδραση του χρόνου αλάτισης στεγνώματος και συγκέντρωσης υγρού καπνού στις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές παραμέτρους των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας

4.2.1. Επίδραση στην απόδοση

Η εξίσωση που συσχετίζει την απόδοση της διαδικασίας παρασκευής των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας της παρούσας μελέτης με τις παραμέτρους A, B, C είναι η ακόλουθη:

$$\text{Απόδοση (\%)} = 79.7759 - 5.01783 * A - 2.4416 * B - 0.0161975 * C + 0.613241 * BC + 2.79001 * A^2 + 0.259421 * B^2 + 0.447088 * C^2$$

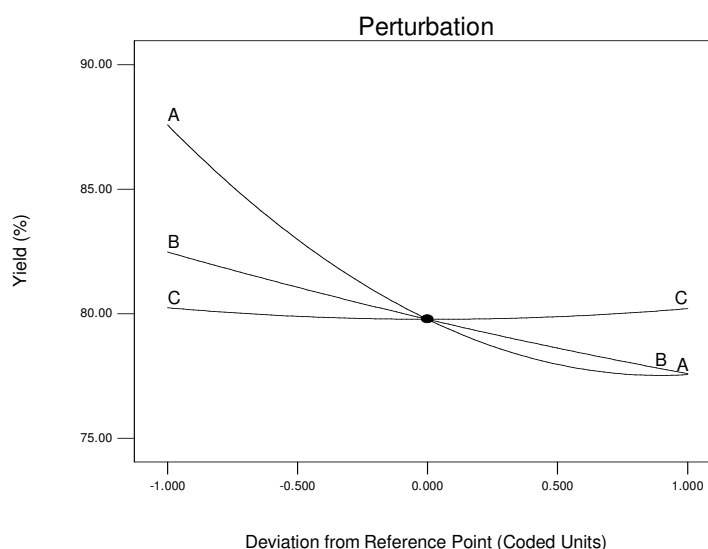
Οι συντελεστές b_1 , b_2 , b_3 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και αρνητική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A), του χρόνου στεγνώματος (παράγοντας B) και της συγκέντρωσης υγρού καπνού (παράγοντας C) στην απόδοση της διαδικασίας παραγωγής με τον παράγοντα A να έχει την μεγαλύτερη επίδραση και τον παράγοντα C την μικρότερη. Επίσης ο συντελεστής της αλληλεπίδρασης χρόνου στεγνώματος και συγκέντρωσης υγρού καπνού (b_{23}) και οι συντελεστές των τετραγώνων A, B και C (b_{11} , b_{22} και b_{33} αντίστοιχα) είχαν μικρή και θετική επίδραση. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν μείωση της απόδοσης με την αύξηση του χρόνου αλάτισης κυρίως, που είναι μεγαλύτερη για κωδικοποιημένους χρόνους

αλάτισης μικρότερους του 0.5 (ή 18.5 ώρες) (Εικόνα 4.2.1.α). Επίσης σχεδόν γραμμική μείωση της απόδοσης παρατηρείται με το χρόνο στεγνώματος.

Εικόνα 4.2.1.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου αλάτισης A, χρόνου στεγνώματος B και συγκέντρωσης υγρού καπνού C για τη μεταβλητή απόδοση (Yield) (%)

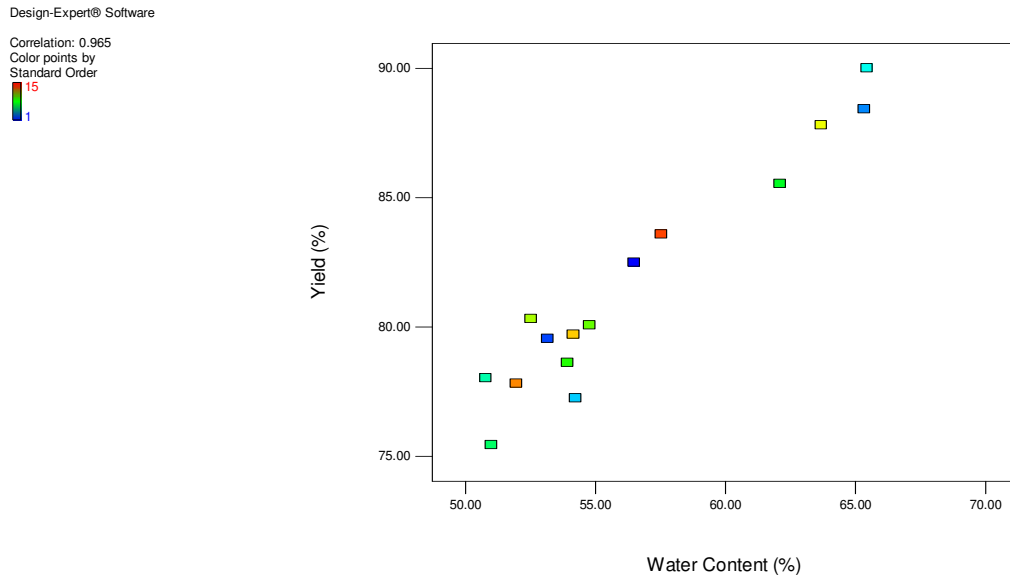
Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Original Scale
Yield (%)

Actual Factors
A: Salting Time = 13
B: Drying Time = 2
C: Concentration of Smoke = 55



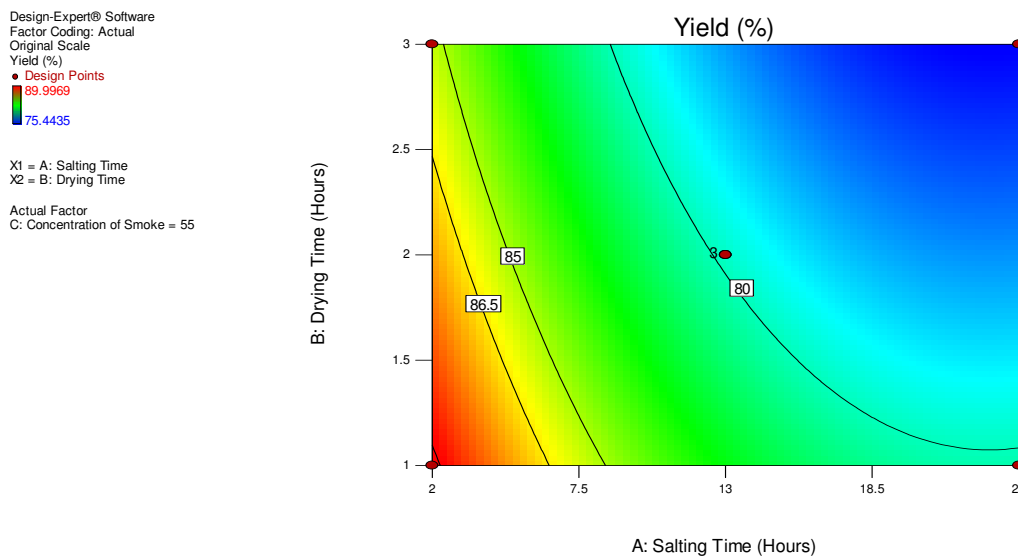
Στην εικόνα 4.2.1.β δίνεται η συσχέτιση των μεταβλητών «απόδοση» και «περιεκτικότητα σε νερό» των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας, από τη οποία είναι εμφανής η υψηλή και θετική συσχέτιση των δύο αυτών μεταβλητών ($r=0.965$). Αυτό σημαίνει ότι οι μικρότερες αποδόσεις συσχετίζονται με μικρότερες περιεκτικότητες σε νερό (μεγαλύτερη αφυδάτωση) των φιλέτων. Επομένως, οι μεταβολές της απόδοσης μπορεί να οφείλονται στις μεταβολές της περιεκτικότητας σε νερό των φιλέτων, που θα συζητηθούν παρακάτω.

Εικόνα 4.2.1.β Συσχέτιση των μεταβλητών περιεκτικότητας σε νερό (Water Content)(%) και Απόδοσης (Yield)(%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας.

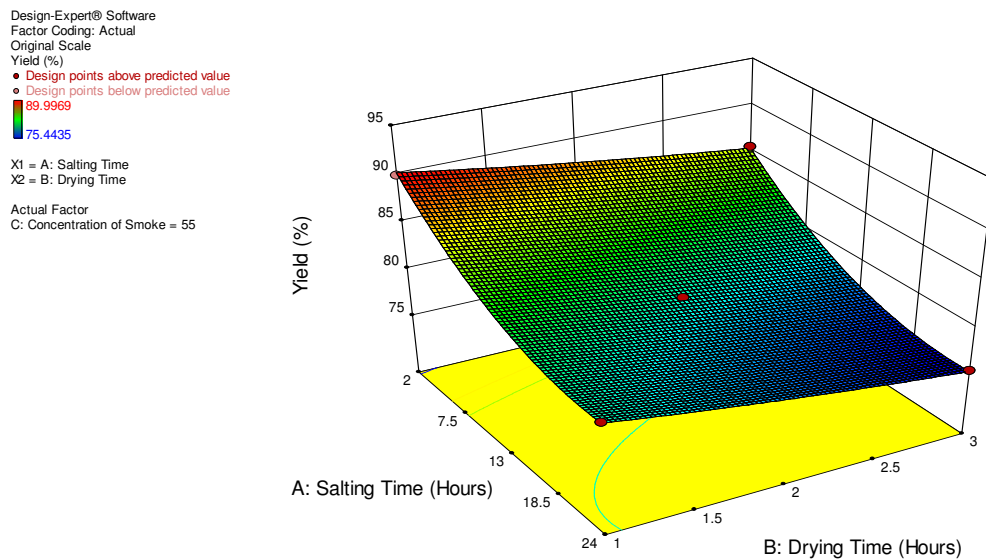


Διατηρώντας το επίπεδο του παράγοντα «συγκέντρωση υγρού καπνού» στο 55%, οι μεγαλύτερες αποδόσεις αντιστοιχούν σε χρόνους αλάτισης μικρότερους από 6,4 ώρες και σε χρόνους στεγνώματος μικρότερους από 2,46 ώρες (Εικόνες 4.2.1.γ, δ).

Εικόνα 4.2.1.γ Γραφική παράσταση (περίγραμμα) απόδοσης (Yield) (%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού :55%



Εικόνα 4.2.1.δ Επιφάνεια απόκρισης απόδοσης (Yield)(%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C:55%



Σε αυτή την μελέτη η μέση συνολική απόδοση σε αποδερματισμένο και καπνιστό φιλέτο τσιπούρας ήταν 28,5%. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης οι Vasiliadou et al., (2005) αναφέρουν συνολική απόδοση 37% για φιλέτα καπνιστής τσιπούρας με θερμό κάπνισμα, που είχε επεξεργαστεί χωρίς κεφάλι, δέρμα, έντερα και ουρά και φιλεταριστεί μετά το κάπνισμα. Επίσης, οι Makri et al., (2016) αναφέρουν τιμές απόδοσης για καπνιστό φιλέτο τσιπούρας με υγρό καπνό και θερμική επεξεργασία με αποδερμάτιση των φιλέτων στο τέλος της διαδικασίας από 29,1% έως 31,7%. Όμως, η συνολική απόδοση μετά την κάπνιση των ψαριών εξαρτάται από το μέγεθος, τη βιολογική κατάσταση, τη χημική σύσταση τους και την τεχνολογία μεταποίησης (Arvanitoyannis and Kotsanopoulos, 2012). Επίσης, οι διαφορές στην απόδοση των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας της παρούσας μελέτης και των Makri et al., (2016) μπορεί να οφείλονται και στην διαφορετική τεχνολογία μεταποίησης, που εφαρμόστηκε και οδήγησε σε χαμηλότερα ποσοστά περιεκτικότητας σε νερό στα καπνιστά φιλέτα της παρούσας μελέτης (βλέπε παράγραφο 4.2.2) που κυμαίνονται από 50,78% έως 65,44% με μέσο όρο 56,47% σε σχέση με αυτά της μελέτης των που κυμαίνονταν από 60,63% έως 67,78% με μέσο όρο 64,67%.

4.2.2 Επίδραση στην περιεκτικότητα σε νερό, περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl), περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (SWP) και ενεργότητα νερού (aw).

Η εξίσωση που συσχετίζει την περιεκτικότητα σε νερό των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τις παραμέτρους A, B, C είναι η ακόλουθη:

$$\text{Περιεκτικότητα σε νερό (\%)} = 54.0247 - 6.289*A - 1.34152*B - 0.523189*C + 3.06546*A^2 + 0.672346*B^2 + 0.845187*C^2$$

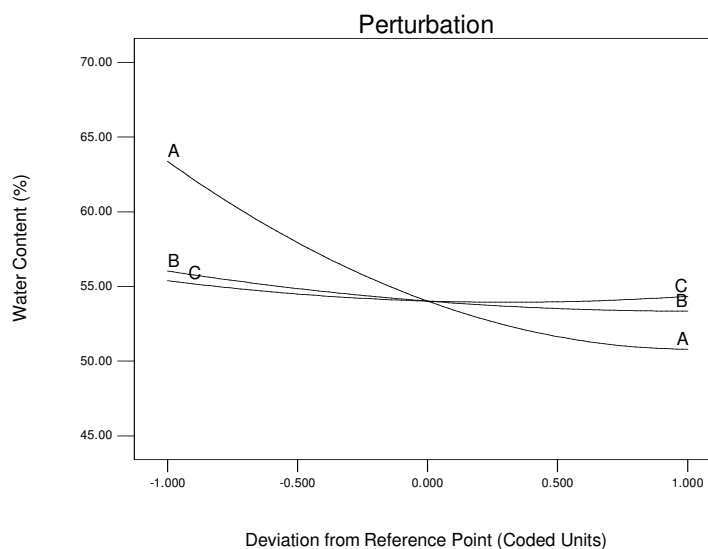
Οι συντελεστές b_1 , b_2 , b_3 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και αρνητική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A), του χρόνου στεγνώματος (παράγοντας B) και συγκέντρωσης υγρού καπνού (παράγοντας C) στην μεταβλητή «περιεκτικότητα σε νερό», με τον παράγοντα A να έχει την μεγαλύτερη επίδραση και τον C την μικρότερη. Επίσης οι συντελεστές των τετραγώνων του χρόνου αλάτισης b_{11} και στεγνώματος b_{22} , και συγκέντρωσης υγρού καπνού b_{33} , είχαν μικρή και θετική επίδραση με μεγαλύτερη αυτή του συντελεστή του τετραγώνου του συντελεστή A.

Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν μείωση της περιεκτικότητας σε νερό των καπνιστών φιλέτων με την αύξηση του χρόνου αλάτισης κυρίως και δευτερευόντως με τον χρόνο στεγνώματος και περιεκτικότητας σε καπνό. Η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό των φιλέτων είναι μικρότερη για κωδικοποιημένους χρόνους αλάτισης μεγαλύτερους του 0.5 (ή 18.5 ώρες) (Εικόνα 4.2.2.1.α), από ότι των -1 μέχρι 0,5 .

Εικόνα 4.2.2.1.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου αλάτισης A, χρόνου στεγνώματος B και συγκέντρωσης υγρού καπνού C για τη μεταβλητή περιεκτικότητα σε νερό (Water Content) (%)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Water Content (%)

Actual Factors
A: Salting Time = 13
B: Drying Time = 2
C: Concentration of Smoke = 55



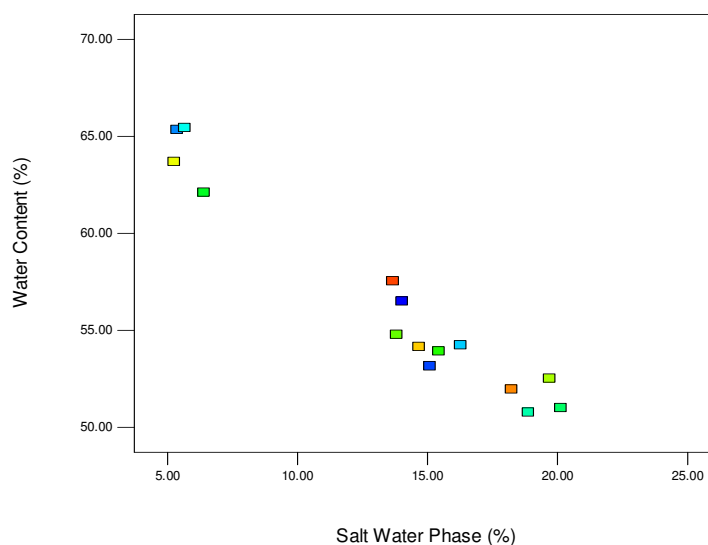
Στην εικόνα 4.2.2.1.β δίνεται η συσχέτιση των μεταβλητών «περιεκτικότητα σε νερό» και «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση» των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας, από τη οποία είναι εμφανής η υψηλή και θετική συσχέτιση των δύο αυτών μεταβλητών ($r=0,974$). Αυτό σημαίνει ότι οι μικρότερες τιμές στην «περιεκτικότητα σε νερό» συσχετίζονται με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε χλωριούχο νάτριο των φιλέτων. Επομένως, οι μεταβολές της μεταβλητής «περιεκτικότητα σε νερό» οφείλονται στις μεταβολές της «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση» των καπνιστών φιλέτων.

Εικόνα 4.2.2.1.β Συσχέτιση των μεταβλητών περιεκτικότητας σε νερό (Water Content)(%) και περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση (Salt Water Phase%).

Design-Expert® Software

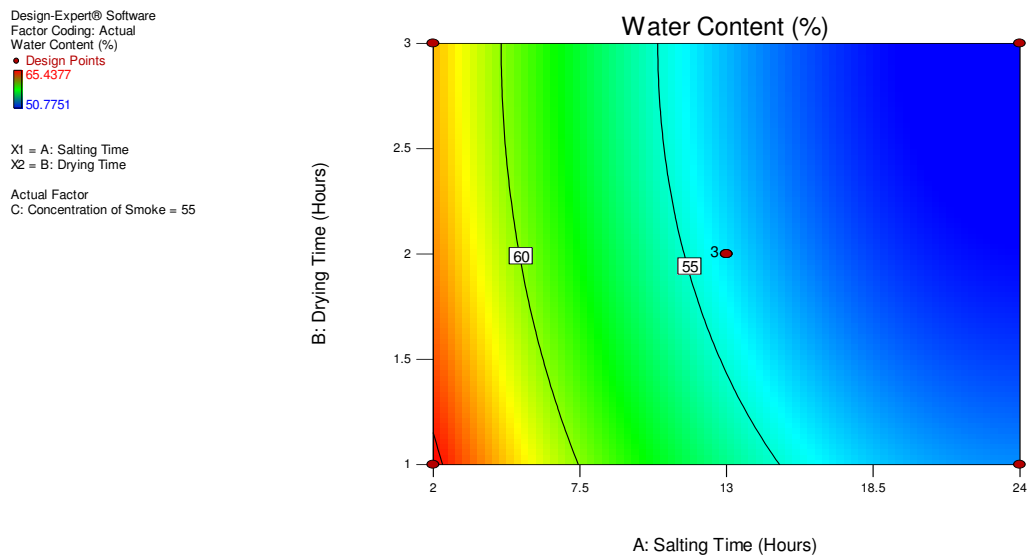
Correlation: -0.974
Color points by
Standard Order

15
1

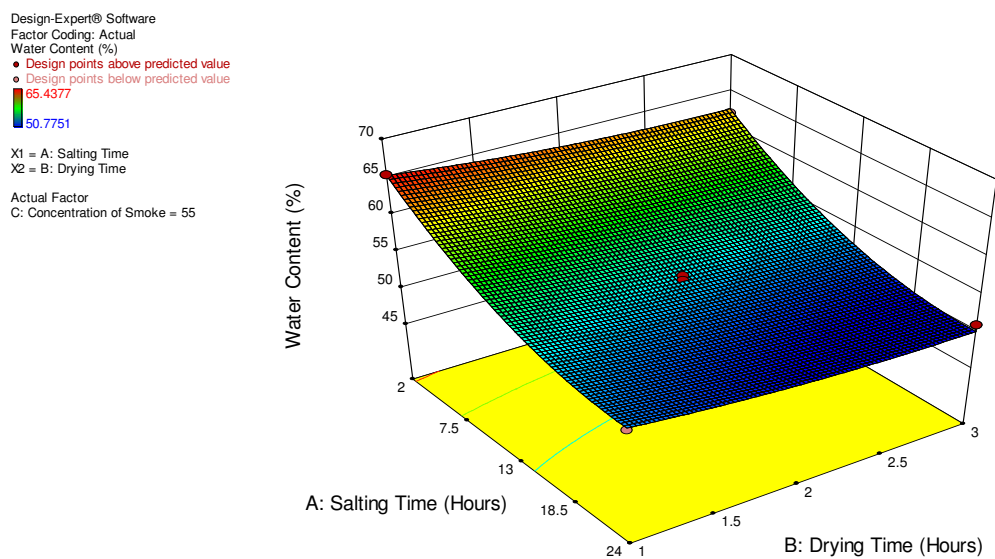


Στην παρούσα μελέτη, οι τιμές της περιεκτικότητας σε νερό των καπνιστών φιλέτων κυμαίνονταν μεταξύ 50,8 και 65,4% (β/β) με μέση τιμή 56,5% (β/β). (Πίνακας 4.1.1) σε συμφωνία με τις βιομηχανικές προδιαγραφές για καπνιστά προϊόντα, που συνιστούν μια περιεκτικότητα σε νερό μικρότερη από το 65 % (Cardinal et al., 2001). Από τις γραφικές παραστάσεις (Εικόνες 4.2.2.1.γ,δ) παρατηρείται ότι απαιτούνται χρόνοι αλάτισης και στεγνώματος μεγαλύτεροι των 2,2 και 1,14 ωρών, αντίστοιχα, για την επίτευξη ποσοστού νερού στα καπνιστά φιλέτα μικρότερη του 65%, όταν η περιεκτικότητα καπνού είναι 55%.

Εικόνα 4.2.2.1.γ Γραφική παράσταση (περίγραμμα) περιεκτικότητας σε νερό (Water Content) (%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%



Εικόνα 4.2.2.1.δ Επιφάνεια απόκρισης περιεκτικότητας σε νερό καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%



Η εξίσωση που συσχετίζει την περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl)(%) των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τους παράγοντες A, B, C είναι η ακόλουθη:

$$\text{Περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο NaCl (\%)} = 9.16004 + 4.11221 \cdot A + 0.411978 \cdot B - 1.4636 \cdot A^2 + 0.542117 \cdot B^2$$

Οι συντελεστές b_1 και b_2 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και θετική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A) και του χρόνου στεγνώματος (παράγοντας B) στην μεταβλητή «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) (%)» με τον παράγοντα A να έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση από τον παράγοντα B. Επίσης οι συντελεστές των τετραγώνων του χρόνου αλάτισης b_{11} και χρόνου στεγνώματος b_{22} είχαν αρνητική και θετική επίδραση, αντίστοιχα με μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή αυτή του συντελεστή του τετραγώνου του παράγοντα A.

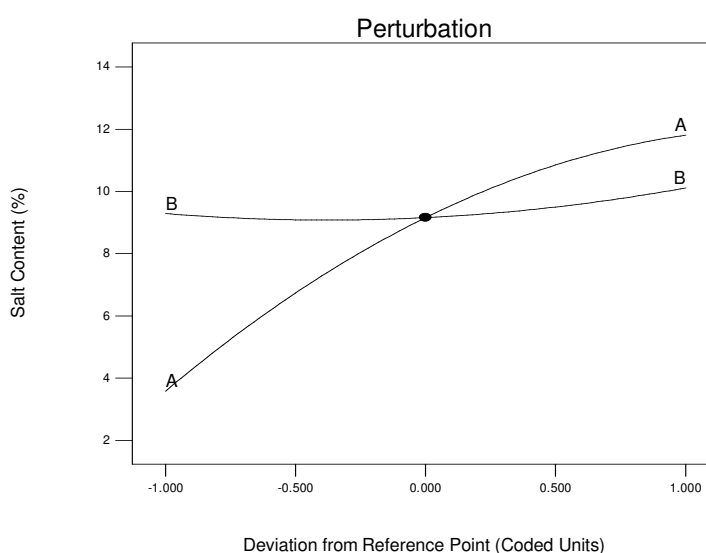
Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν αύξηση της περιεκτικότητας σε (NaCl) (%) των καπνιστών φιλέτων με την αύξηση του χρόνου αλάτισης κυρίως, και δευτερευόντως με τον χρόνο στεγνώματος. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) (%) των φιλέτων είναι μικρότερη για κωδικοποιημένους χρόνους αλάτισης μεγαλύτερους του 0.5 (ή 18.5 ώρες) (Εικόνα 4.2.2.2.α), από ότι των -1 μέχρι 0,5.

Εικόνα 4.2.2.2.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου αλάτισης A και χρόνου στεγνώματος B για τη μεταβλητή περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl)(Salt Content) (%)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Salt Content (%)

Actual Factors
A: Salting Time = 13
B: Drying Time = 2
C: Concentration of Smoke = 55

Factors not in Model
C



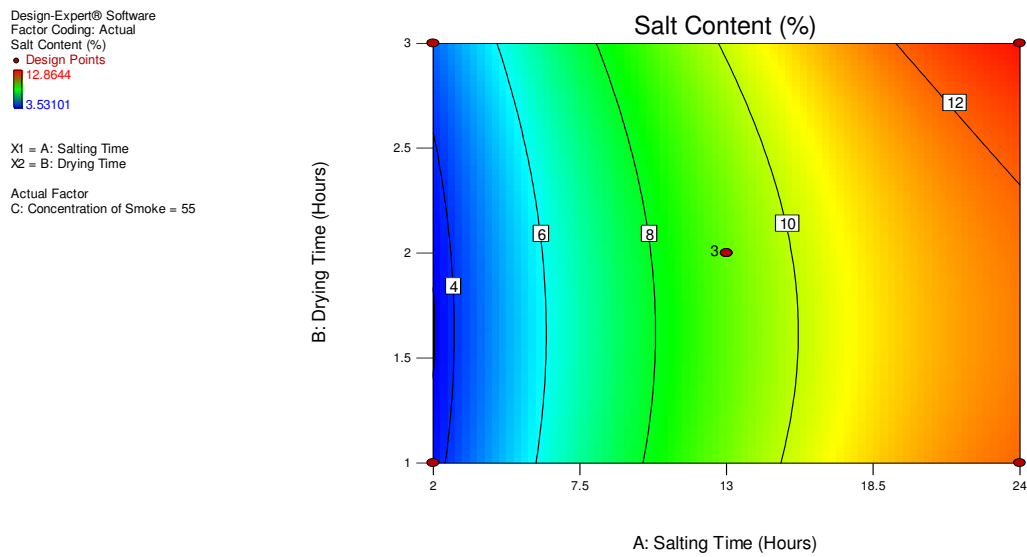
Οι Jittinandana et al., (2002) βρήκαν παρόμοια αποτελέσματα για την καπνιστή με υγρό καπνό πέστροφα και οι Corzo et.al., (2015) για το καπνιστό γατόψαρο με αυτά που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη για την επίδραση του χρόνου αλάτισης στην περιεκτικότητα σε νερό και χλωριούχο νάτριο των φιλέτων. Κατά την αλάτιση του

μυϊκού ιστού των ψαριών νερό εξέρχεται και αλάτι εισέρχεται στον ιστό, εξ αιτίας των διαφορών συγκέντρωσης του αλατιού και της οσμωτική πίεσης στις κυτταρικές μεμβράνες (Gallart-Jornet et al., 2007; Barat et al., 2002). (βλέπε παράγραφο 2.2.1 βιβλιογραφικής ανασκόπησης).

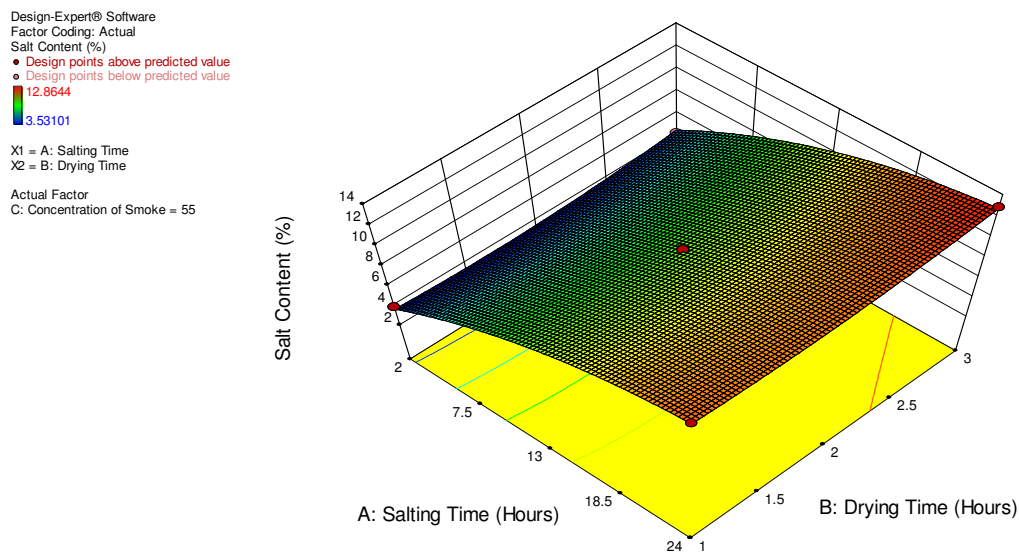
Στην παρούσα μελέτη οι τιμές της μεταβλητής «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) (%)» κυμαίνονταν μεταξύ 3,53 και 12,86 με μέση τιμή ίση προς 8,67 % (Πίνακας 4.1.1.). Οι Cardinal et al., (2004), μελετώντας τα φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά καπνιστού σολομού παρασκευασμένο με παραδοσιακό τρόπο και με υγρό καπνό από διάφορες χώρες της ΕΕ αναφέρουν μέσες τιμές περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο (NaCl)(%) ίσες με 3,1% (w/w). Επιπρόσθετα οι ίδιοι ερευνητές παρατήρησαν ότι ανάμεσα στις διάφορες χώρες υπήρχε μεγάλη διακύμανση, με ποσοστά χλωριούχου νατρίου (NaCl)(%) να κυμαίνονται μεταξύ 2 και 5% και τις απέδωσαν στον τρόπο παρασκευής του καπνιστού σολομού κάθε χώρας. Παρομοίως, οι Fuentes et al.,(2010) αναφέρουν μεγάλη διακύμανση στις περιεκτικότητες σε νερό και χλωριούχο νάτριο για διάφορα είδη καπνιστών αλιευμάτων προερχόμενων από το λιανικό εμπόριο, με τον καπνιστό γαύρο να περιέχει χλωριούχο νάτριο μεταξύ 7,1 και 11,8 % και το χέλι μεταξύ 1,25 και 2,3%. Επομένως, οι τιμές της μεταβλητής «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) (%)» των πειραματικών ομάδων (runs) της παρούσας μελέτης είναι εντός των ορίων, που έχουν καταγραφεί στην διεθνή βιβλιογραφία και για άλλα καπνιστά αλιευτικά προϊόντα.

Από τις γραφικές παραστάσεις (Εικόνες 4.2.2.2.β,γ) παρατηρείται ότι απαιτούνται χρόνοι αλάτισης ίσοι προς 19,43 και 2,78 ωρών για την επίτευξη του υψηλότερου και χαμηλότερου ποσοστού αλατιού στα καπνιστά φιλέτα, αντίστοιχα, όταν η περιεκτικότητα καπνού είναι 55%. Οι αντίστοιχοι χρόνοι στεγνώματος κυμαίνονται μεταξύ 2,33 και 2,55 ώρες.

Εικόνα 4.2.2.2.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο (NaCl)(Salt Content) (%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και στεγνώματος .B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%



Εικόνα 4.2.2.2.γ Επιφάνεια απόκρισης περιεκτικότητας χλωριούχου νατρίου (NaCl)(%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος. B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%



Η εξίσωση που συσχετίζει την περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (SWP%) των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τους παράγοντες A, B,C είναι η ακόλουθη:

Περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (% w/w)= $14.3033 + 6.78312 * A + 0.648664 * B - 2.20891 * A^2 + 0.710429 * B^2$

Οι συντελεστές b_1 και b_2 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και θετική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A) και του χρόνου στεγνώματος (παράγοντας B) στην μεταβλητή «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (%)» με τον παράγοντα A να έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση από τον παράγοντα B. Επίσης οι συντελεστές των τετραγώνων του χρόνου αλάτισης b_{11} και χρόνου στεγνώματος b_{22} είχαν αρνητική και θετική επίδραση, αντίστοιχα με μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή αυτή του συντελεστή του τετραγώνου του παράγοντα A.

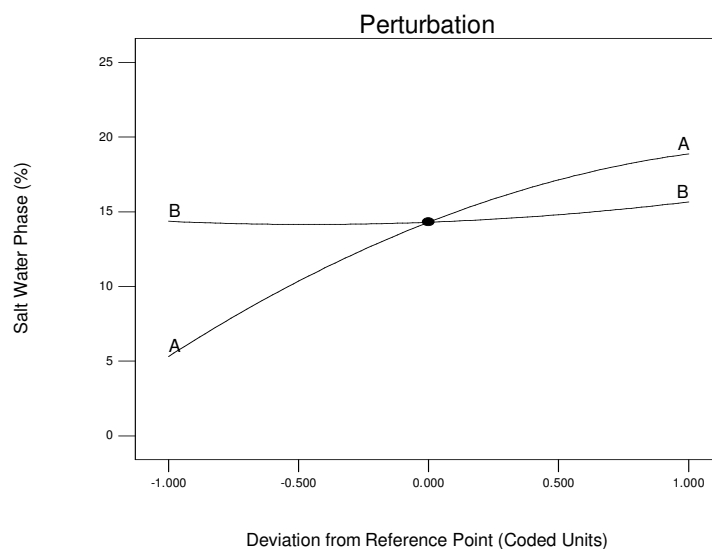
Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν αύξηση της περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση των καπνιστών φιλέτων με την αύξηση του χρόνου αλάτισης κυρίως, και δευτερευόντως με τον χρόνο στεγνώματος. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση των φιλέτων είναι μικρότερη για κωδικοποιημένους χρόνους αλάτισης μεγαλύτερους του 0.5 (ή 18.5 ώρες) (Εικόνα 4.2.2.3.α), από ότι των -1 μέχρι 0,5 .

Εικόνα 4.2.2.3.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου αλάτισης A και χρόνου στεγνώματος B για τη μεταβλητή περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (Salt Water Phase)(%)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Salt Water Phase (%)

Actual Factors
A: Salting Time = 13
B: Drying Time = 2
C: Concentration of Smoke = 55

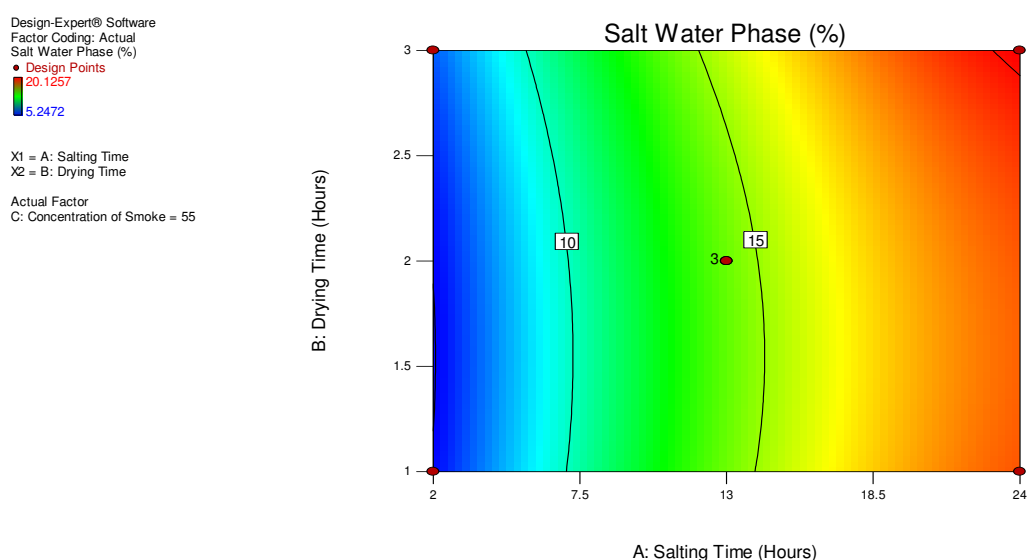
Factors not in Model
C



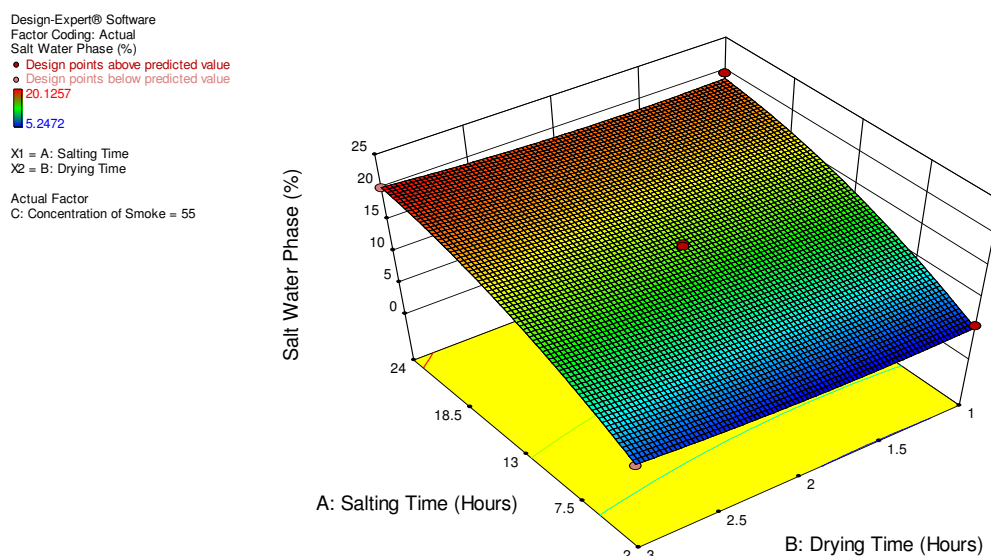
Στην παρούσα μελέτη οι τιμές της μεταβλητής «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση(%)» κυμαίνονται από 5,25 σε 20,13% με μέση τιμή ίση προς 13,50 % (Πίνακας 4.1.1). Οι Muratore et al., (2007), αναφέρουν υψηλές τιμές μεταξύ 11,20 και 10,68% για την περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση για τον καπνιστό με υγρό καπνό και ξηρή αλάτιση ξιφία. Μια τιμή ίση ή μεγαλύτερη του 5% (w/w) περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) της υδάτινης φάσης απαιτείται για την πλήρη προστασία των καπνιστών με υγρό καπνό αλιευτικών προϊόντων από την ανάπτυξη του *Clostridium botulinum* σε θερμοκρασίες συντήρησης μεταξύ 3°C και 10°C (FAO, 2013). Επομένως, οι τιμές της μεταβλητής «περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση» των πειραματικών ομάδων (runs) της παρούσας μελέτης είναι εντός των προτεινόμενων ορίων από τα διεθνή standards για την προστασία από τον βάκκλο της αλλαντίασης και έχουν καταγραφεί και για άλλα καπνιστά αλιευτικά προϊόντα.

Από τις γραφικές παραστάσεις (Εικόνες 4.2.2.3.β,γ) παρατηρείται ότι απαιτούνται χρόνοι αλάτισης ίσοι ή μεγαλύτεροι από 2.2 ώρες και στεγνώματος από 2 ώρες για την επίτευξη ποσοστού αλατιού στην υδάτινη φάση ίσο ή μεγαλύτερο του 5.3 % στα καπνιστά φιλέτα όταν η περιεκτικότητα καπνού είναι 55%.

Εικόνα 4.2.2.3.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση (Salt Water Phase)(%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με το χρόνο αλάτισης A και στεγνώματος. B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%



Εικόνα 4.2.2.3.γ Μεταβολή περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο (NaCl) στην υδάτινη φάση(Salt Water Phase)(%) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τον χρόνο αλάτισης A και τον χρόνο στεγνώματος B .Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%



Η εξίσωση που συσχετίζει την ενεργότητα νερού (a_w) των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τους παράγοντες A, B, C είναι η ακόλουθη:

$$\text{Ενεργότητα νερού } (a_w) = 0.863369 - 0.0716189 \cdot A - 0.00952931 \cdot B + 0.0204003 \cdot A^2 - 0.00531604 \cdot B^2$$

Οι συντελεστές b_1 και b_2 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και αρνητική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A) και του χρόνου στεγνώματος (παράγοντας B) στην μεταβλητή «ενεργότητα νερού» με τον παράγοντα A να έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση από τον παράγοντα B. Επίσης οι συντελεστές των τετραγώνων του χρόνου αλάτισης b_{11} και χρόνου στεγνώματος b_{22} είχαν θετική και αρνητική επίδραση, αντίστοιχα με μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή αυτή του συντελεστή του τετραγώνου του παράγοντα A.

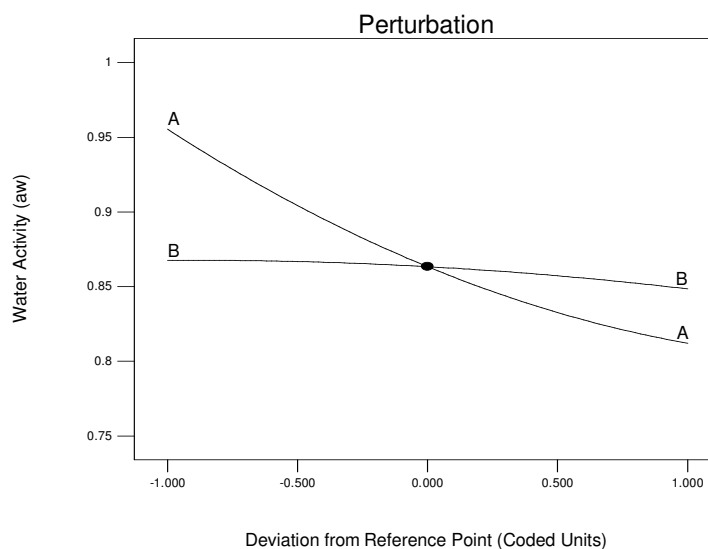
Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν αύξηση της ενεργότητας νερού (a_w) των καπνιστών φιλέτων με την μείωση του χρόνου αλάτισης κυρίως (Εικόνα 4.2.2.4.α).

Εικόνα 4.2.2.4.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου αλάτισης A και χρόνου στεγνώματος B για τη μεταβλητή ενεργότητα νερού (a_w).

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Water Activity (a_w)

Actual Factors
A: Salting Time = 13
B: Drying Time = 2
C: Concentration of Smoke = 55

Factors not in Model
C



Τα νωπά αλιεύματα μπορεί να περιέχουν μια μεγάλη ποικιλία μικροβίων και παρασίτων παθογόνων για τον άνθρωπο. Κατανάλωση αλιευμάτων μολυσμένων με παθογόνα μικρόβια μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες στους καταναλωτές, εκτός εάν τα αλιεύματα αυτά έχουν μεταποιηθεί και συντηρηθεί κατάλληλα (ΑΡΗΑ, 2011). Η μικροβιακή ανάπτυξη μειώνεται όταν η a_w έχει τιμές μικρότερες του 0.90. Τιμές της a_w μικρότερες του 0.85 είναι ικανοποιητικές για την συντήρηση των προϊόντων σε σταθερή κατάσταση σε θερμοκρασίες δωματίου, ενώ (a_w) με τιμές ίσες ή μικρότερες του 0,80 απαιτούνται για την ανάσχεση της ανάπτυξης της μούχλας.

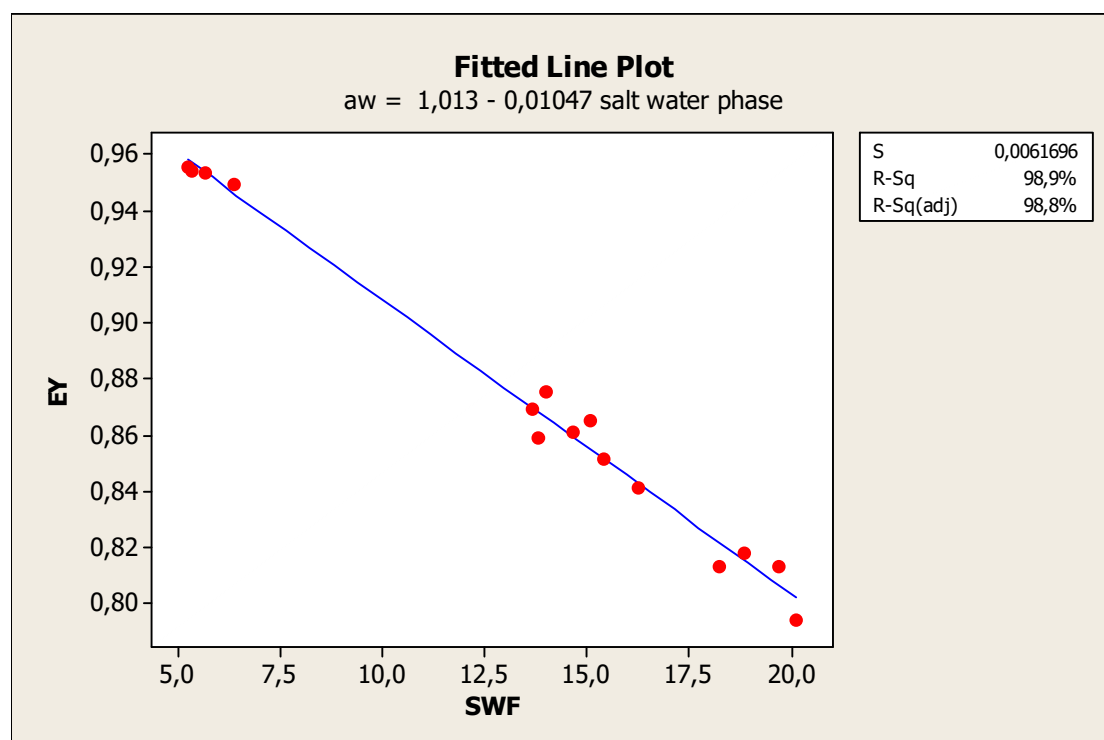
www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceRegulation/UCM252416.pdf.

Στην παρούσα μελέτη οι τιμές της μεταβλητής «ενεργότητα νερού» κυμαίνονταν μεταξύ 0,955 και 0,794 με μέση τιμή ίση προς 0,871 (Πίνακας 4.1.1). Οι Alçiçek and Balaban, (2013) αναφέρουν για το καπνιστό με υγρό καπνό και αλατισμένο με ξηρή αλάτιση δίθυρο μαλάκιο *Perna canaliculus* τιμή a_w ίση προς 0,82. Οι Kong et al., (2014) ερευνώντας την επίδραση της εφαρμογής της ξηρής αλάτισης (24 ώρες), του υγρού καπνού και της υψηλής πίεσης στην ποιότητα και το όριο ζωής του σολομού αναφέρουν τιμές a_w ίσες προς 0,951. Επομένως, οι τιμές της a_w των πειραματικών

ομάδων (runs) της παρούσας μελέτης είναι εντός των ορίων, που έχουν καταγραφεί στην διεθνή βιβλιογραφία και για άλλα καπνιστά αλιευτικά αλιεύματα.

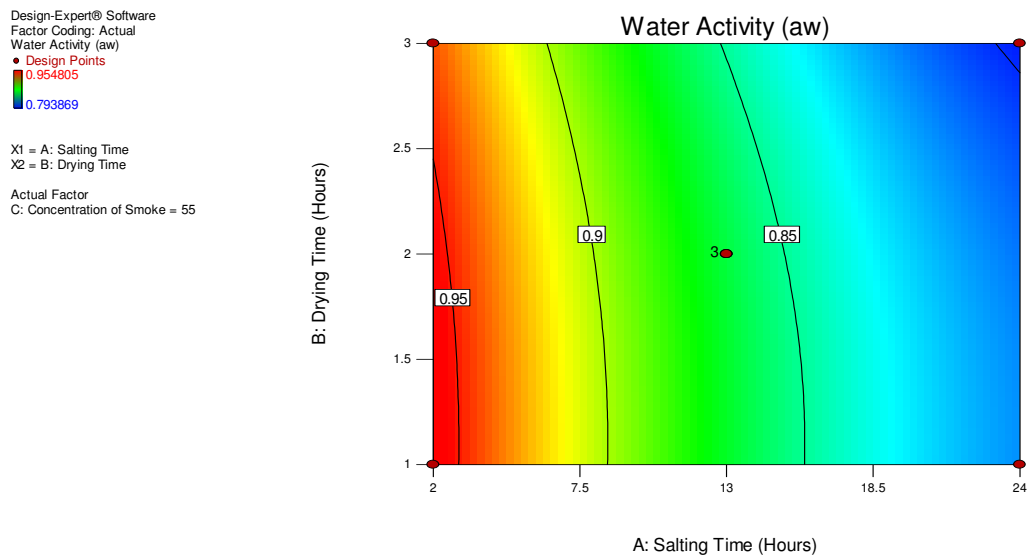
Στην παρακάτω γραφική παράσταση (Εικόνα 4.2.2.4.β) δίνεται η σχέση, που συνδέει την ενεργότητα νερού (a_w) με την περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου NaCl στην υδάτινη φάση των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας της παρούσας μελέτης. Από αυτή προκύπτει ότι για τιμή ενεργότητας νερού (a_w) ίσης προς 0.9 προκύπτει τιμή της μεταβλητής «περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου (NaCl) στην υδάτινη φάση (SWP)» ίσης προς 10,79%.

Εικόνα 4.2.2.4.β Γραμμική προσαρμογή της συσχέτισης ενεργότητας νερού EY (SWF)

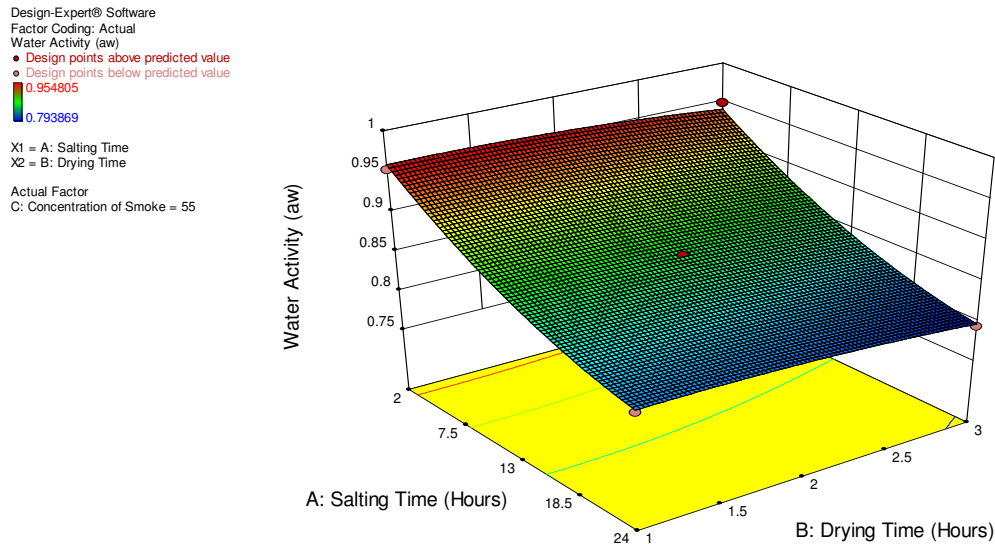


Από τις γραφικές παραστάσεις (Εικόνα 4.2.2.4.γ,δ) παρατηρείται ότι απαιτούνται χρόνοι αλάτισης για τα καπνιστά με ξηρή αλάτιση και υγρό καπνό τσιπούρας ίσοι ή μεγαλύτεροι από 8,5 ώρες για την επίτευξη τιμής της a_w ίσης ή μικρότερη από 0.9, όταν οι χρόνοι στεγνώματος κυμαίνονται από 1 μέχρι 3 ώρες και η περιεκτικότητα υγρού καπνού είναι 55%.

Εικόνα 4.2.2.4.γ Γραφική παράσταση (περίγραμμα) ενεργότητας νερού (aw) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C:55%



Εικόνα 4.2.2.4.β Επιφάνεια απόκριση ενεργότητας νερού (aw) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C:55%



Συνοψίζοντας: όταν ο χρόνος ξηρής αλάτισης κυμαίνεται από 2 μέχρι 24 ώρες και ο χρόνος στεγνώματος από 1 μέχρι 3 ώρες, ο χρόνος αλάτισης φαίνεται να είναι ο κύριος παράγοντας που επιδρά στις μεταβολές της περιεκτικότητας σε νερό, περιεκτικότητας χλωριούχου νατρίου (NaCl) και της ενεργότητας νερού (aw) των καπνιστών με υγρό καπνό και αλατισμένων με ξηρή αλάτιση φιλέτων τσιπούρας. Η

περιεκτικότητα σε υγρό καπνό φαίνεται να έχει μικρή μόνο επίδραση στην περιεκτικότητα σε νερό.

4.2.3 Επίδραση στην ενόργανη σκληρότητα

Η εξίσωση που συσχετίζει την ενόργανη σκληρότητα (shear force) των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τις παραμέτρους A, B, C είναι η ακόλουθη:

$$\text{Ενόργανη (σκληρότητα)} = 3.77368 + 1.3831 * A + 0.398927 * B + 0.448838 * C$$

Οι συντελεστές b_1 , b_2 , b_3 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και θετική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A), του χρόνου στεγνώματος (παράγοντας B) και συγκέντρωσης υγρού καπνού (παράγοντας C) στην μεταβλητή «ενόργανη σκληρότητα», με τον παράγοντα A να έχει την μεγαλύτερη επίδραση και τους B και C να έχουν την μικρότερη. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στην γραφική παράσταση (Εικόνα 4.2.3.1.α) και δείχνουν αύξηση της σκληρότητας των καπνιστών φιλέτων με την αύξηση του χρόνου αλάτισης κυρίως και δευτερευόντως με τον χρόνο στεγνώματος και τη συγκέντρωση του υγρού καπνού. Οι Jittinandana et al., (2002) αναφέρουν, επίσης, ότι η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο και η διάρκεια υγρής αλάτισης είχαν κύρια επίδραση στην υφή της καπνιστής με υγρό καπνό πέστροφας. Στην παρούσα μελέτη, αναφέρθηκε ότι η περιεκτικότητα σε νερό μειώνεται, ενώ το ποσοστό του χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση των φιλέτων τσιπούρας αυξάνεται με τον χρόνο αλάτισης κυρίως, και δευτερευόντως με τον χρόνο στεγνώματος. Ψάρια με μικρότερη περιεκτικότητα σε νερό είναι σκληρότερα στην υφή συγκρινόμενα με ψάρια με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό. (Dunajski, 1980). Επίσης, η υφή των καπνιστών ψαριών προσδιορίζεται και από τον βαθμό μετουσίωσης των πρωτεϊνών των μυοϊνιδίων, που συνδέεται και με τη συγκέντρωση του αλατιού στην υδάτινη φάση του ψαριού (Barat et al., 2002). Η αλληλεπίδραση των πρωτεϊνών των μυοϊνιδίων με το αλάτι μπορεί να προκαλέσει μετουσίωσή τους και επομένως μείωση της ικανότητάς τους να συγκρατούν νερό (Gallart-Jornet et al., 2007). Επομένως, οι μεταβολές που προκαλούν οι χρόνοι αλάτισης και στεγνώματος στην περιεκτικότητα σε νερό και χλωριούχο νάτριο των φιλέτων, και κατά συνέπεια η προκαλούμενη μετουσίωση των ινωδών πρωτεϊνών

από τις μεταβολές αυτές, ερμηνεύουν τις μεταβολές στην σκληρότητα της υφής, που παρατηρούνται στην παρούσα μελέτη.

Οι Martinez et al., (2007) χρησιμοποίησαν δυο διαφορετικά εκχύλισματα καπνού για την παραγωγή καπνιστού σολομού. Το πρώτο εκχύλισμα περιείχε μόνο φαινόλες και έδωσε υφή παρόμοια με αυτή των μαρτύρων, δηλαδή των αλατισμένων μη καπνιστών φιλέτων. Το δεύτερο εκχύλισμα είχε όλες τις χημικές ουσίες του υγρού καπνού. Οι ερευνητές αυτοί έδειξαν ότι στα φιλέτα σολομού που είχαν καπνιστεί με το δεύτερο εκχύλισμα υγρού καπνού, η σκληρότητα ήταν υψηλότερη από ότι στους μάρτυρες και στα φιλέτα που είχαν καπνιστεί με το πρώτο εκχύλισμα καπνού. Η υφή των καπνιστών ψαριών και προϊόντων κρέατος επηρεάζεται και από αλλαγές της επιφάνειας τους όπου παραμένουν τα περισσότερα συστατικά του καπνού. Έτσι, δημιουργείται μία λεπτή «επιδερμίδα» στην επιφάνεια του καπνιστού προϊόντος εξ αιτίας των αντιδράσεων μεταξύ καρβονύλιων του καπνού και των πρωτεϊνών, που προσδίδει μεγαλύτερη σκληρότητα στα ψάρια και προϊόντα κρέατος που έχουν υποστεί επεξεργασία με καπνό (Toth and Potthast, 1984). Επομένως, η αύξηση στην σκληρότητα των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας της παρούσας μελέτης με την αύξηση της συγκέντρωσης του υγρού καπνού μπορεί να ερμηνευθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης συμπλόκων καρβονυλίων του υγρού καπνού και πρωτεϊνών στην επιφάνεια των φιλέτων.

Από τις εικόνες 4.2.3.1.β,γ παρατηρείται ότι χρόνοι αλάτισης και στεγνώματος μεγαλύτεροι των 19,6 και 1,6 ωρών, αντίστοιχα, δίνουν τις μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας (μεγαλύτερες των 5Kg*) για συγκέντρωση υγρού καπνού ίση με 55 %.

Από τις εικόνες 4.2.3.2.α,β παρατηρείται ότι χρόνοι αλάτισης μεγαλύτεροι των 19,6 ωρών και συγκεντρώσεις υγρού καπνού μεγαλύτερες του 40% δίνουν τις μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας (μεγαλύτερες των 5Kg*) για χρόνους στεγνώματος ίσους με 2 ώρες.

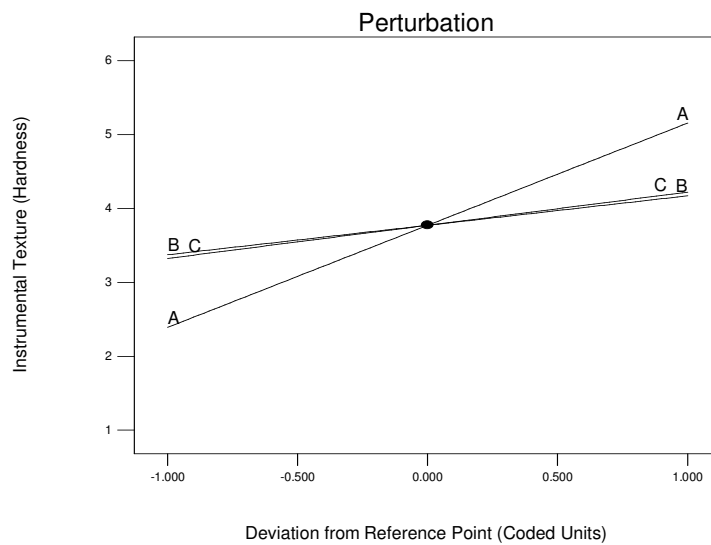
Από τις εικόνες 4.2.3.3.α,β παρατηρείται ότι όταν ο χρόνος αλάτισης των φιλέτων είναι 13 ώρες τότε οι τιμές της ενόργανης σκληρότητας των φιλέτων είναι

ενδιάμεσες, ανεξάρτητα των τιμών των παραγόντων «χρόνος στεγνώματος» και «συγκέντρωση υγρού καπνού». Όμως, τις μικρότερες τιμές σκληρότητας (μικρότερες των 3Kg*) τις δίνουν χρόνοι στεγνώματος μικρότεροι των 1,2 ωρών και συγκεντρώσεις υγρού καπνού μικρότερες των 17% όταν ο χρόνος αλάτισης είναι ίσος προς 13 ώρες (Εικόνα 4.2.3.3.α).

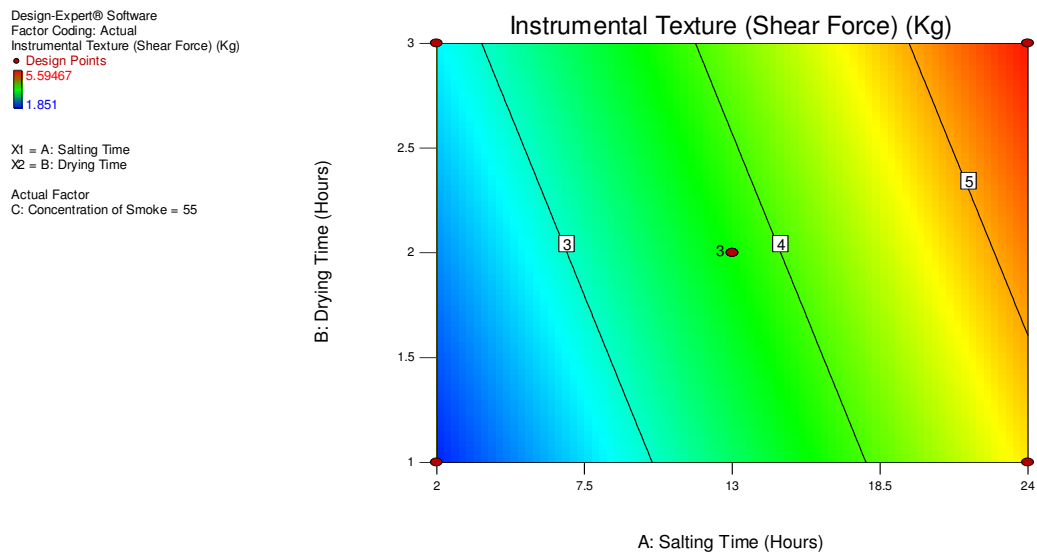
Εικόνα 4.2.3.1.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου αλάτισης A, χρόνου στεγνώματος B και συγκέντρωσης υγρού καπνού C για τη μεταβλητή ενόργανη σκληρότητα.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Instrumental Texture (Hardness)

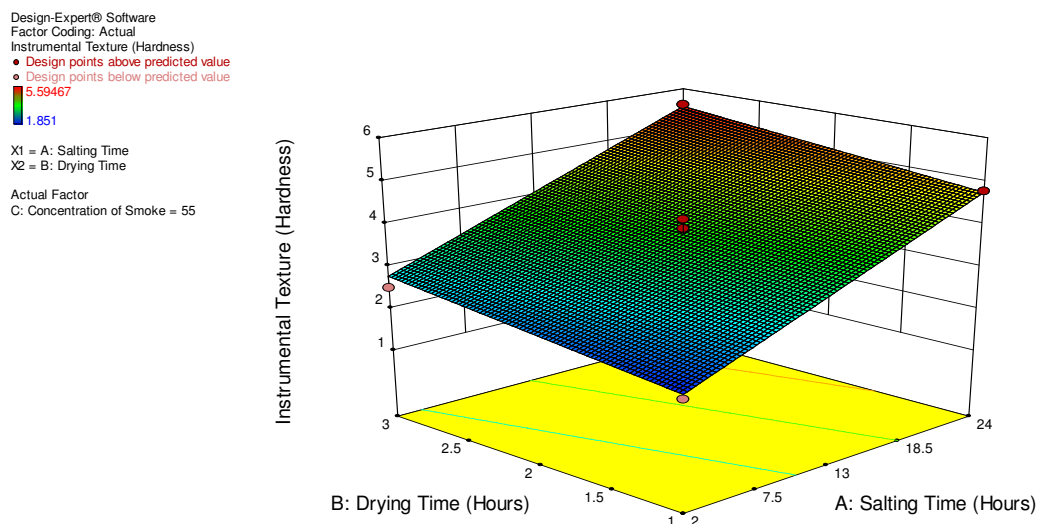
Actual Factors
A: Salting Time = 13
B: Drying Time = 2
C: Concentration of Smoke = 55



Εικόνα 4.2.3.1.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) ενόργανης σκληρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C:55%

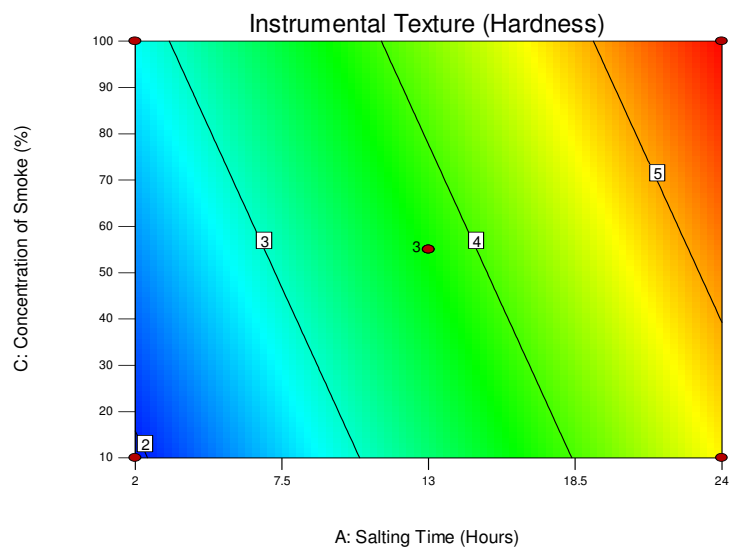


Εικόνα 4.2.3.1.γ Επιφάνεια απόκρισης ενόργανης σκληρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή χρόνου αλάτισης A και στεγνώματος B. Συγκέντρωση καπνού: 55%



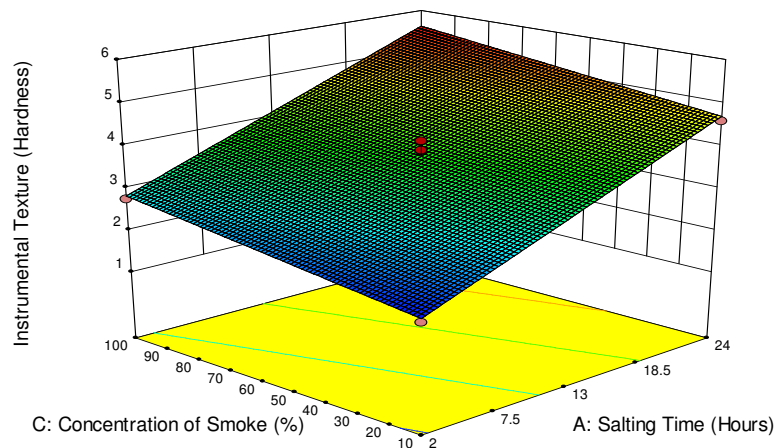
Εικόνα 4.2.3.2.α Γραφική παράσταση (περίγραμμα) ενόργανης σκληρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C Χρόνος στεγνώματος B: 2 ώρες

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Instrumental Texture (Hardness)
 ● Design Points
 5.59467
 1.851
 X1 = A: Salting Time
 X2 = C: Concentration of Smoke
 Actual Factor
 B: Drying Time = 2



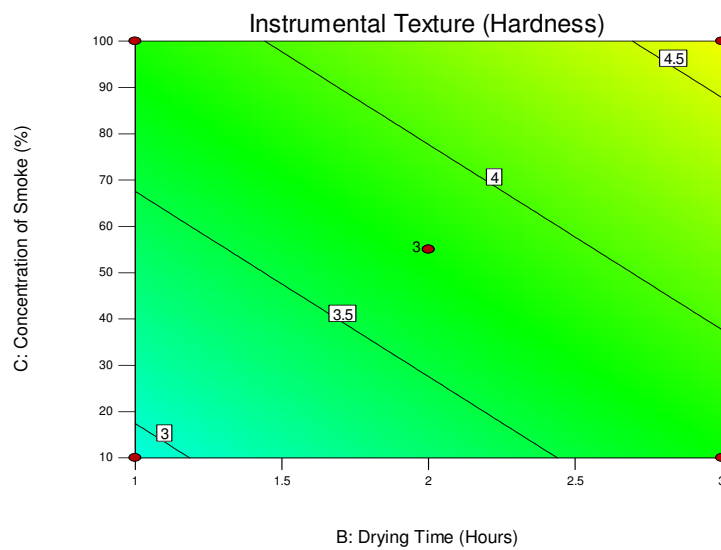
Εικόνα 4.2.3.2.β Επιφάνεια απόκριση ενόργανης σκληρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος στεγνώματος B:2 ώρες.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Instrumental Texture (Hardness)
 ● Design points above predicted value
 ● Design points below predicted value
 5.59467
 1.851
 X1 = A: Salting Time
 X2 = C: Concentration of Smoke
 Actual Factor
 B: Drying Time = 2



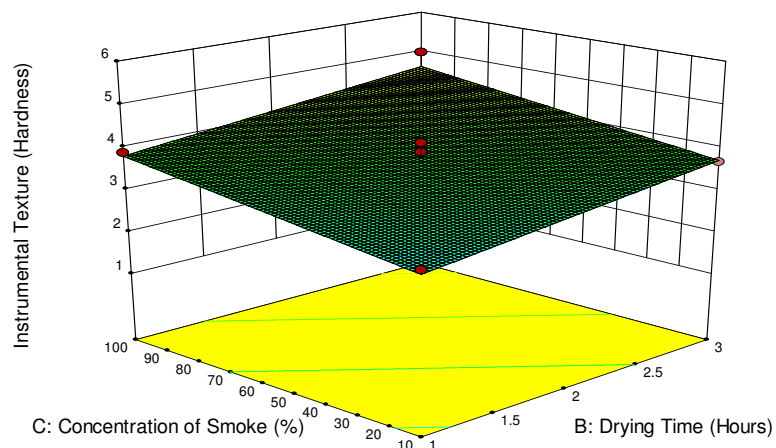
Εικόνα 4.2.3.3.α Γραφική παράσταση (περίγραμμα) ενόργανης σκληρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος Β και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος αλάτισης:13 ώρες

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Instrumental Texture (Hardness)
 ● Design Points
 5.59467
 1.851
 X1 = B: Drying Time
 X2 = C: Concentration of Smoke
 Actual Factor
 A: Salting Time = 13



Εικόνα 4.2.3.3.β Επιφάνεια απόκριση ενόργανης σκληρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος Β και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος αλάτισης:13 ώρες

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Instrumental Texture (Hardness)
 ● Design points above predicted value
 ● Design points below predicted value
 5.59467
 1.851
 X1 = B: Drying Time
 X2 = C: Concentration of Smoke
 Actual Factor
 A: Salting Time = 13



4.2.4 Επίδραση στον ενόργανο δείκτη ερυθρότητας

Η εξίσωση που συσχετίζει τον ενόργανο δείκτη ερυθρότητας ($RI=a^*/b^*$) των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τους παράγοντες A, B, C είναι η ακόλουθη:

$$\text{Ενόργανος δείκτης ερυθρότητας: } RI^{1-3}=0.141225 + 0.0188712*B + 0.10327*C$$

Οι συντελεστές b_2 , b_3 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και θετική επίδραση του χρόνου στεγνώματος (παράγοντας B) και συγκέντρωσης υγρού καπνού (παράγοντας C) στην μεταβλητή «ενόργανος δείκτης ερυθρότητας», με τον παράγοντα C να έχει την μεγαλύτερη επίδραση. Τα αποτελέσματα αυτά φανερώνουν ότι η ερυθρή απόχρωση (υψηλότερες τιμές a^*) των καπνιστών φιλέτων, γίνεται πιο έντονη όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του υγρού καπνού στο υγρό εμβάπτισης, κυρίως, και δευτερευόντως όταν αυξάνεται ο χρόνος στεγνώματος όπως παρουσιάζονται και στην γραφική παράσταση (Εικόνα 4.2.4.α). Είναι όμως αναμενόμενο, το ποσό του υγρού καπνού που απορροφάται από το φιλέτο να αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσής του καπνού στο υγρό εμβάπτισης και επομένως οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υγρού καπνού να δίνουν πιο έντονη κόκκινη χροιά στα φιλέτα από τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Η αύξηση του συντελεστή ερυθρότητας με τον χρόνο στεγνώματος μπορεί να αποδοθεί στην επιφανειακή αφυδάτωση των φιλέτων με αποτέλεσμα την συμπύκνωση του υγρού καπνού, που είχε απορροφηθεί στα επιφανειακά στρώματα.

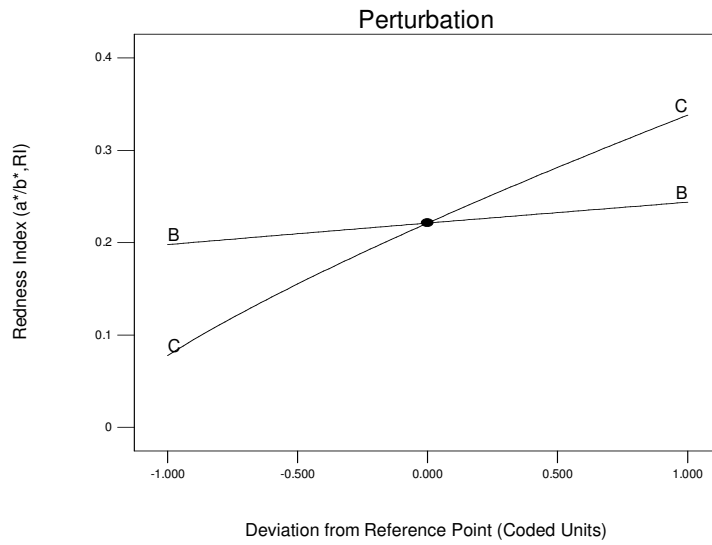
Από τις γραφικές παραστάσεις (εικόνες) 4.2.4.β,γ παρατηρείται ότι συγκεντρώσεις υγρού καπνού μεγαλύτερες του 76 και 93 % δίνουν τις μεγαλύτερες τιμές ερυθρότητας για χρόνους στεγνώματος τρεις και μιας ώρας, αντίστοιχα.

Εικόνα 4.2.4.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου στεγνώματος B και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C για τη μεταβλητή ενόργανου δείκτη ερυθρότητας (RI).

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Original Scale
 Redness Index (a*/b*,RI)

Actual Factors
 A: Salting Time = 13
 B: Drying Time = 2
 C: Concentration of Smoke = 55

Factors not in Model
 A



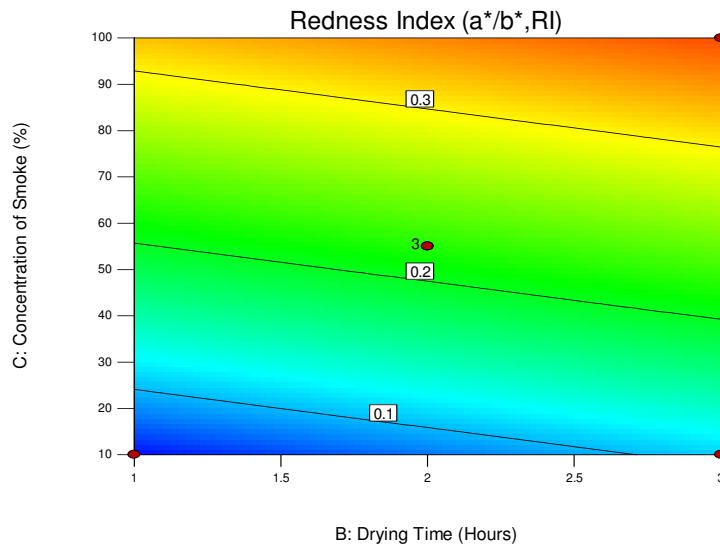
Εικόνα 4.2.4.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) ενόργανου δείκτη ερυθρότητας (RI) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος B και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος αλάτισης:13 ώρες

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Original Scale
 Redness Index (a*/b*,RI)

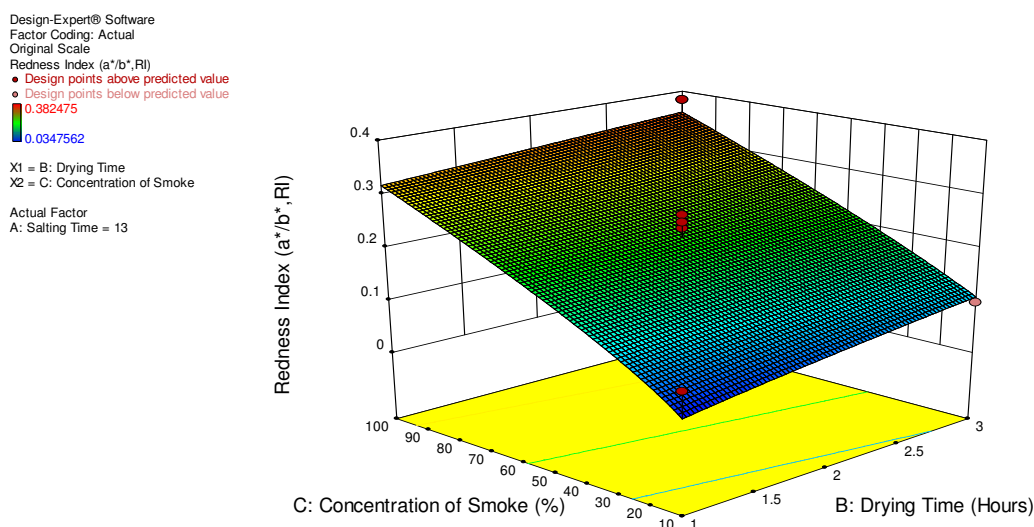
Design Points
 0.382475
 0.0347562

X1 = B: Drying Time
 X2 = C: Concentration of Smoke

Actual Factor
 A: Salting Time = 13



Εικόνα 4.2.4.γ Επιφάνεια απόκρισης ενόργανου δείκτη ερυθρότητας (RI) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος B και συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος αλάτισης A :13 ώρες



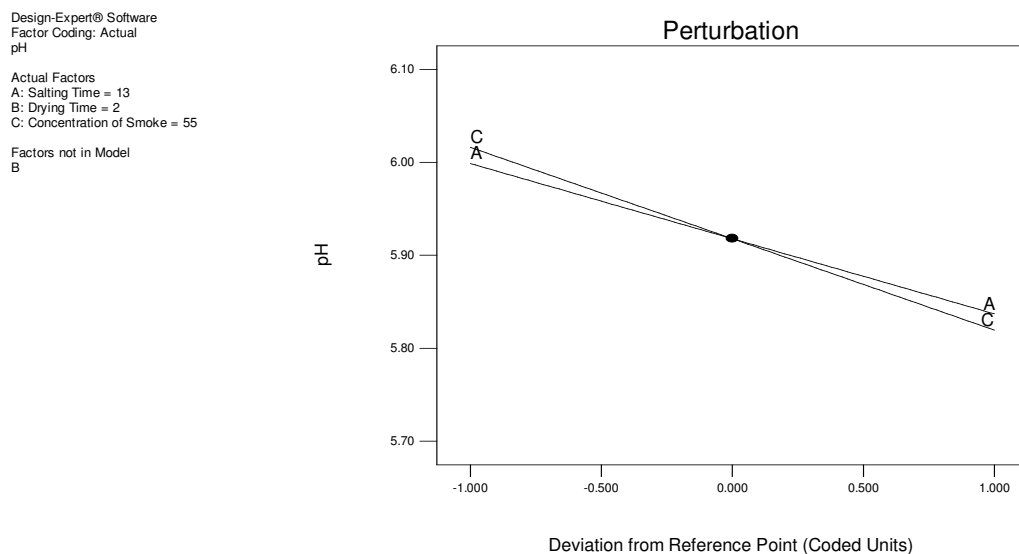
4.2.5 Επίδραση στο pH

Η εξίσωση που συσχετίζει το pH των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τις παραμέτρους A, B, C είναι η ακόλουθη

$$\text{pH} = 5.9179 - 0.0808929 * A - 0.0983929 * C$$

Οι συντελεστές b_1 και b_3 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και αρνητική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A) και συγκέντρωσης υγρού καπνού (παράγοντας C) στο pH με τον παράγοντα C να έχει ελαφρώς μεγαλύτερη επίδραση σε σχέση με τον παράγοντα A. Ο χρόνος στεγνώματος δεν είχε καμιά επίδραση στο pH. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στην γραφική παράσταση (Εικόνα 4.2.5.α) και δείχνουν μείωση του pH των καπνιστών φιλέτων με την αύξηση του χρόνου αλάτισης και της συγκέντρωσης του υγρού καπνού.

Εικόνα 4.2.5.α Διακύμανση των παραγόντων χρόνου αλάτισης A και συγκέντρωσης υγρού καπνού C για τη μεταβλητή pH

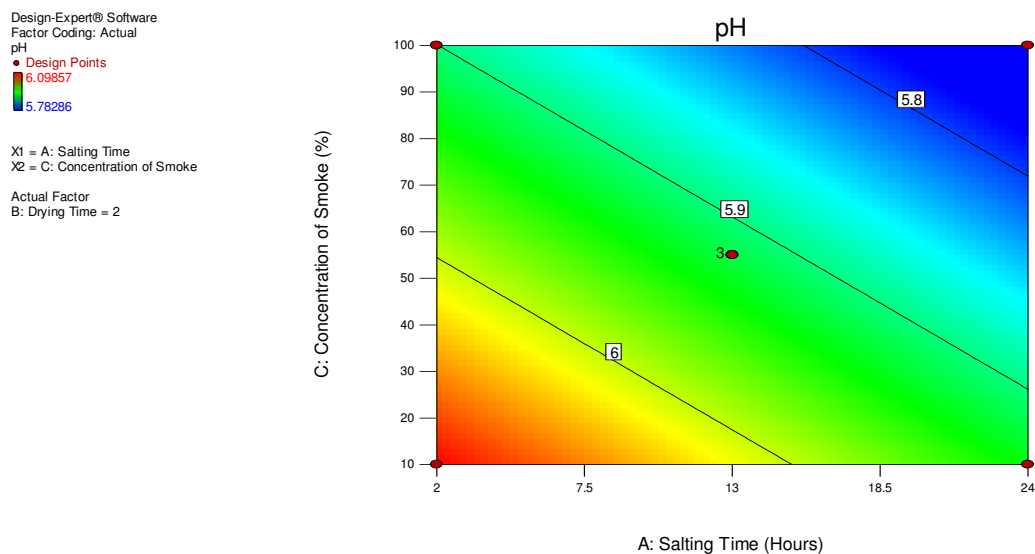


Οι Hassan, (1988) και Martinez et al., (2007) αναφέρουν ότι η κάπνιση προκαλεί μείωση του pH των αλιευμάτων πιθανόν λόγω των οξέων του καπνού, της απώλειας υγρασίας και της αντίδρασης των φαινολών, πολυφαινολών και καρβονυλίων με τις SH ομάδες (σουλφιδριλομάδες) και αμινομάδες των πρωτεϊνών, αντίστοιχα. Οι Muratore et al., (2007) απέδωσαν την μείωση του pH στον καπνιστό με υγρό καπνό ξιφία στην οξύτητα του καπνού, αλλά και στην ανάπτυξη βακτηρίων γαλακτικού οξέως στην σάρκα του ξιφία. Οι Fuentes et al., (2010), αποδίδουν την μείωση του pH των καπνιστών αλιευμάτων σε σχέση με αυτό των φρέσκων αλιευμάτων και στην αύξηση της ιονικής ισχύος των ενδοκυτταρικών υγρών εξ αιτίας της διάχυσης χλωριούχου νατρίου στο εσωτερικό των κυττάρων. Στην παρούσα μελέτη, η αύξηση του χρόνου αλάτισης προκάλεσε μείωση του νερού και αύξηση του χλωριούχου νατρίου (βλέπε παράγραφο 4.2.2) και επομένως αύξηση της ιονικής ισχύος των ενδοκυτταρικών υγρών των φιλέτων. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του υγρού καπνού θα προκαλούσε αύξηση της οξύτητας και της περιεκτικότητας σε φαινόλες, πολυφαινόλες και καρβονύλια του μέσου εμβάπτισης των φιλέτων, με αντίστοιχη αύξηση των συγκεντρώσεων των ουσιών αυτών στα φιλέτα και μείωση του pH τους. Επομένως, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης που αφορούν τις μεταβολές του pH των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας είναι σύμφωνα με τις προαναφερόμενες μελέτες.

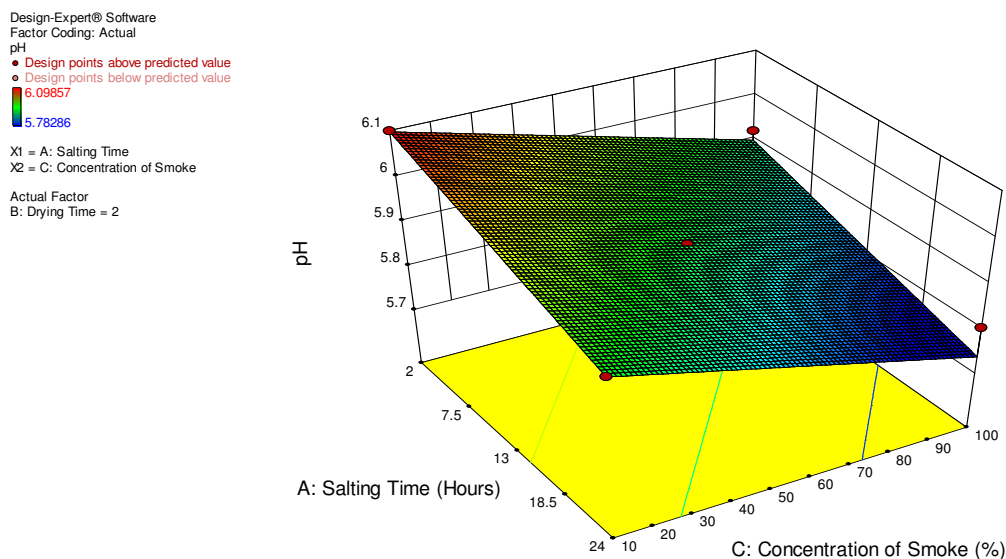
Στην παρούσα μελέτη οι τιμές pH των πειραματικών ομάδων κυμαίνονται από 5,78 μέχρι 6,10. Οι Martinez et al., (2007) αναφέρουν για καπνιστό σολομό προερχόμενο από διάφορες αγορές της ΕΕ τιμές pH από 5,77 μέχρι 6,37. Οι Muratore et al., (2007) αναφέρουν τιμές pH για καπνιστό με υγρό καπνό ξιφία ίσες με 6,10. Οι Makri et al., (2016) αναφέρουν τιμές pH για καπνιστά με υγρό καπνό φιλέτα τσιπούρας από 5,49 μέχρι 6,12. Επομένως, οι τιμές pH της καπνιστής τσιπούρας της παρούσας μελέτης είναι σύμφωνες με μελέτες άλλων ερευνητών.

Από τις εικόνες 4.2.5.β,γ παρατηρείται ότι χρόνοι αλάτισης μεγαλύτεροι των 15,7 ωρών και μικρότεροι των 15 ωρών, και συγκεντρώσεις καπνού μεγαλύτεροι του 72,1 % και μικρότεροι του 54,5 % δίνουν τις μικρότερες και μεγαλύτερες τιμές pH και μεγαλύτερες τιμές, αντίστοιχα, για χρόνο στεγνώματος 2 ώρες.

Εικόνα 4.2.5.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) pH καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος B και συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος αλατίσματος A: 13 ώρες



Εικόνα 4.2.5.γ Επιφάνεια απόκρισης pH καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος B και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος αλάτισης A:13 ώρες



4.2.6 Επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

Η αποδοχή του χρώματος, αλμυρότητας, υφής και καπνιστής γεύσης των καπνιστών φιλέτων συσχετίστηκαν με τους παράγοντες A, B, C με τις εξής σχέσεις:

$$\text{Αποδοχή χρώματος} = 11.1856 + 0.346531 \cdot A - 0.222507 \cdot B + 1.58202 \cdot C + 0.959595 \cdot BC - 0.73828 \cdot A^2 - 1.41929 \cdot C^2$$

$$\ln(\text{Αποδοχή αλμυρότητας}) = 2.36823 + 0.0595173 \cdot A - 0.0433954 \cdot B + 0.00336871 \cdot C + 0.0722726 \cdot AB - 0.154319 \cdot A^2 - 0.0825367 \cdot C^2$$

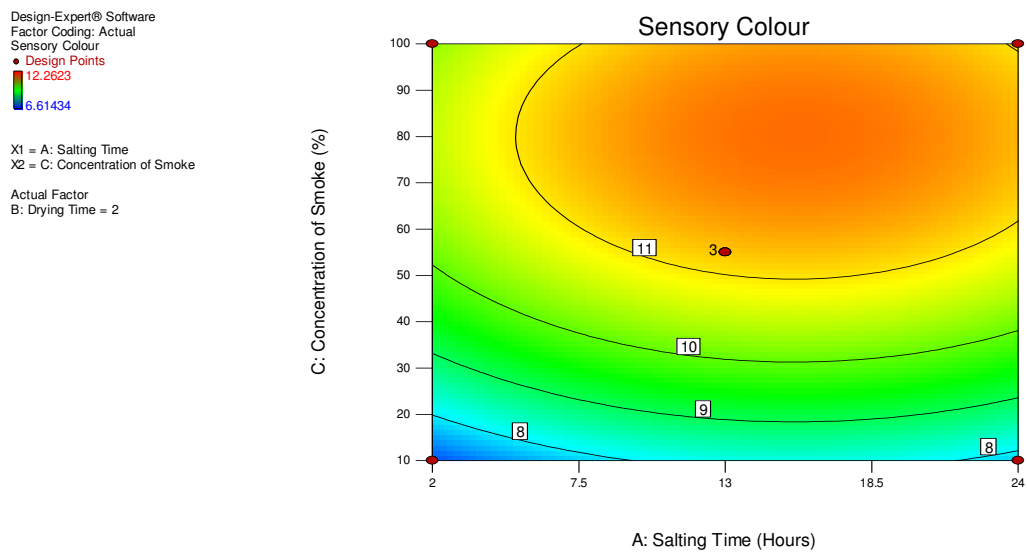
$$\text{Αποδοχή υφής} = 11.6685 + 0.519002 \cdot A - 0.582931 \cdot B + 0.0441178 \cdot C - 1.44981 \cdot A^2 - 0.827429 \cdot C^2$$

$$\text{Αποδοχή καπνιστής γεύσης} = 10.8929 + 0.740751 \cdot A - 0.506728 \cdot B + 0.494621 \cdot C + 0.322813 \cdot BC - 0.848213 \cdot A^2 - 1.26623 \cdot C^2$$

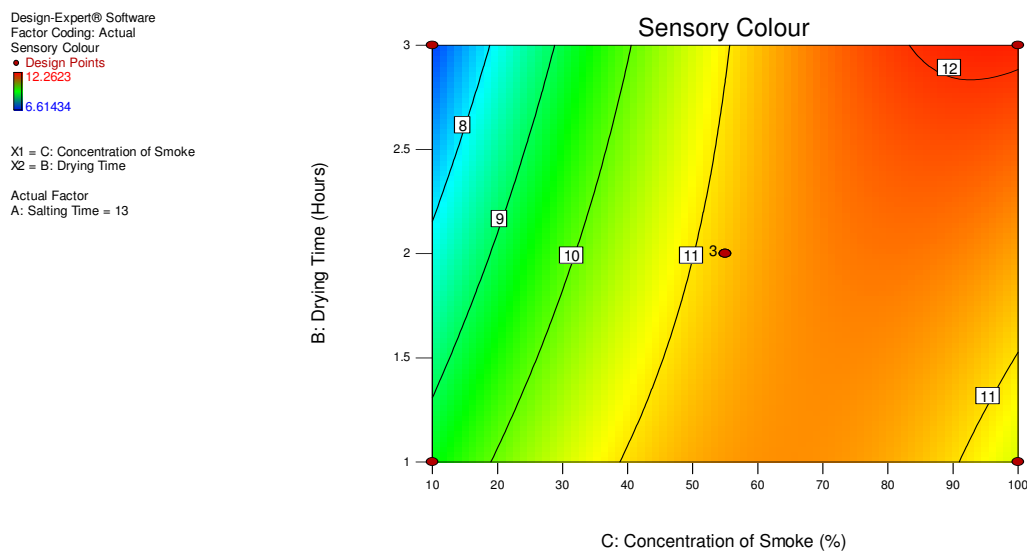
Οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) του χρώματος των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους αλάτισης μεγαλύτερους από 5 ώρες και συγκεντρώσεις καπνού από 49% για χρόνο στεγνώματος 2 ώρες (Εικόνα 4.2.6.1.α). Για χρόνους αλάτισης 13 ώρες, οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 12) του χρώματος επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 2,9 και 3 ώρες και

συγκεντρώσεις υγρού καπνού μεταξύ 83,5 και 100% (Εικόνα 4.2.6.1.β). Για συγκέντρωση υγρού καπνού ίση προς 55% στο υγρό εμβάπτισης, οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) του χρώματος, επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 1 μέχρι 3 ώρες και αλάτισης μεταξύ 7 μέχρι 24 ώρες (Εικόνα 4.2.6.1.γ).

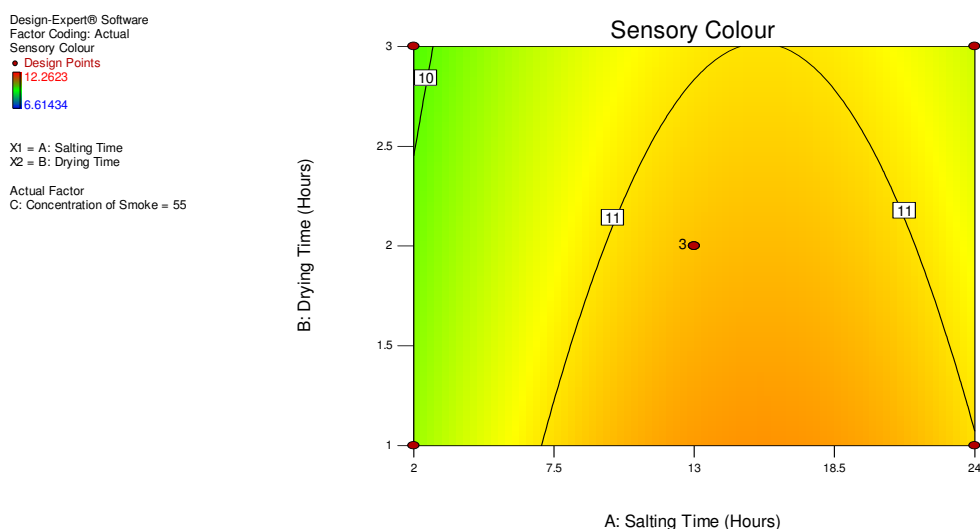
Εικόνα 4.2.6.1.α Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής χρώματος καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος στεγνώματος: 2 ώρες



Εικόνα 4.2.6.1.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής χρώματος καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή της συγκέντρωσης υγρού καπνού C και του χρόνου στεγνώματος B. Χρόνος αλάτισης A: 13 ώρες

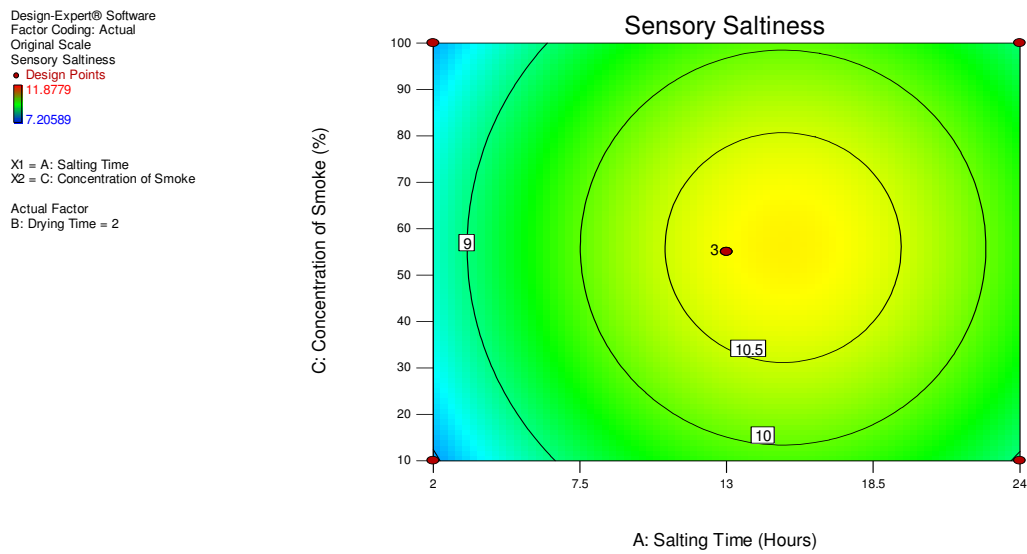


Εικόνα 4.2.6.1.γ Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής χρώματος καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%

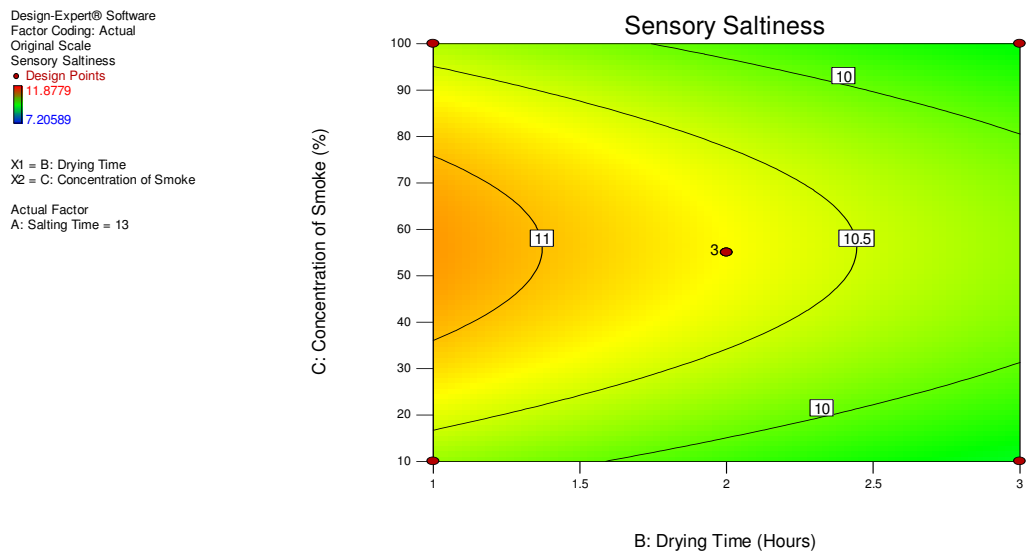


Οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 10,5) της αλμυρής γεύσης των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους αλάτισης μεταξύ 10,7 και 19,54 ώρες και συγκεντρώσεις καπνού μεταξύ 31,2 και 80,54 % για χρόνο στεγνώματος 2 ώρες (Εικόνα 4.2.6.2.α). Για χρόνους αλάτισης 13 ώρες, οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) της αλμυρής γεύσης των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 1 και 1,37 ώρες και συγκεντρώσεις υγρού καπνού μεταξύ 36,12 και 75,52% . (Εικόνα 4.2.6.2.β). Για συγκέντρωση υγρού καπνού ίση προς 55% στο υγρό εμβάπτισης, οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) της αλμυρής γεύσης των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 1 και 1,37 ώρες και αλάτισης μεταξύ 9 και 16 ώρες (Εικόνα 4.2.6.2.γ).

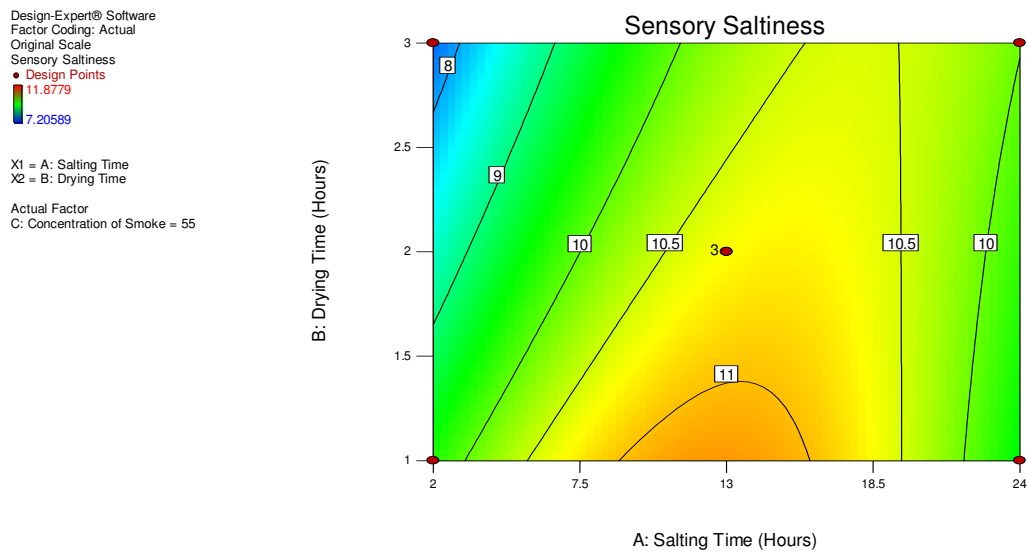
Εικόνα 4.2.6.2.α Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής αλμυρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος στεγνώματος B: 2 ώρες



Εικόνα 4.2.6.2.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής αλμυρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος B και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος αλάτισης A: 13 ώρες

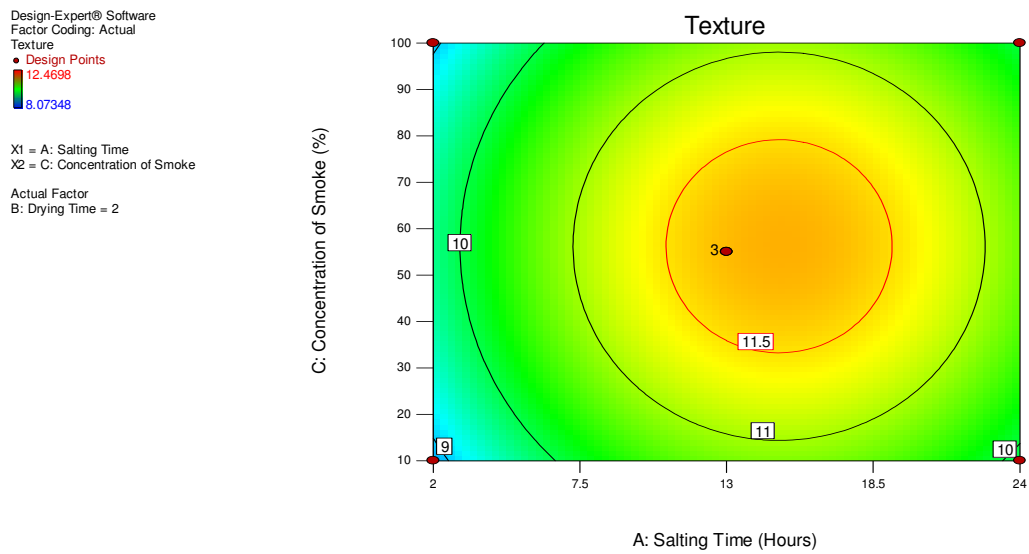


Εικόνα 4.2.6.2.γ Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής αλμυρότητας καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%

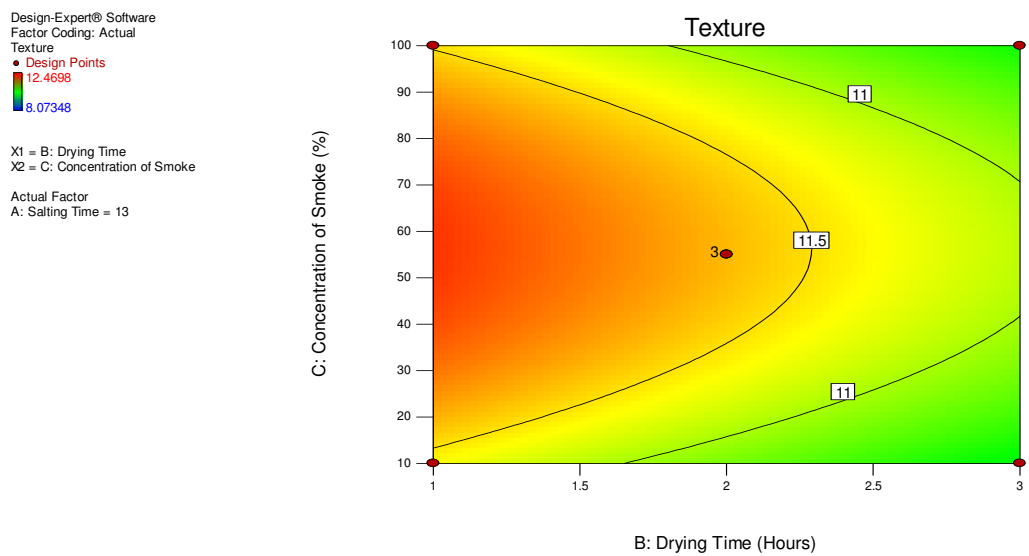


Οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11,5) της υφής των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους αλάτισης μεταξύ 10,72 και 19,24 ώρες και συγκεντρώσεις καπνού μεταξύ 33,34 και 79,16 % για χρόνο στεγνώματος 2 ώρες (Εικόνα 4.2.6.3.α). Για χρόνους αλάτισης 13 ώρες, οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11,5) της υφής των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 1 και 2,29 ώρες και συγκεντρώσεις υγρού καπνού μεταξύ 13,46 και 100% για χρόνους αλάτισης 13 ώρες (Εικόνα 4.2.6.3.β). Για συγκέντρωση υγρού καπνού ίση προς 55% στο υγρό εμβάπτισης, μέγιστες τιμές αποδοχής της υφής (μεγαλύτερες του 11,5) επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 1 μέχρι 2,37 ώρες και αλάτισης 6,8 μέχρι 23,12 ώρες (Εικόνα 4.2.6.3.γ).

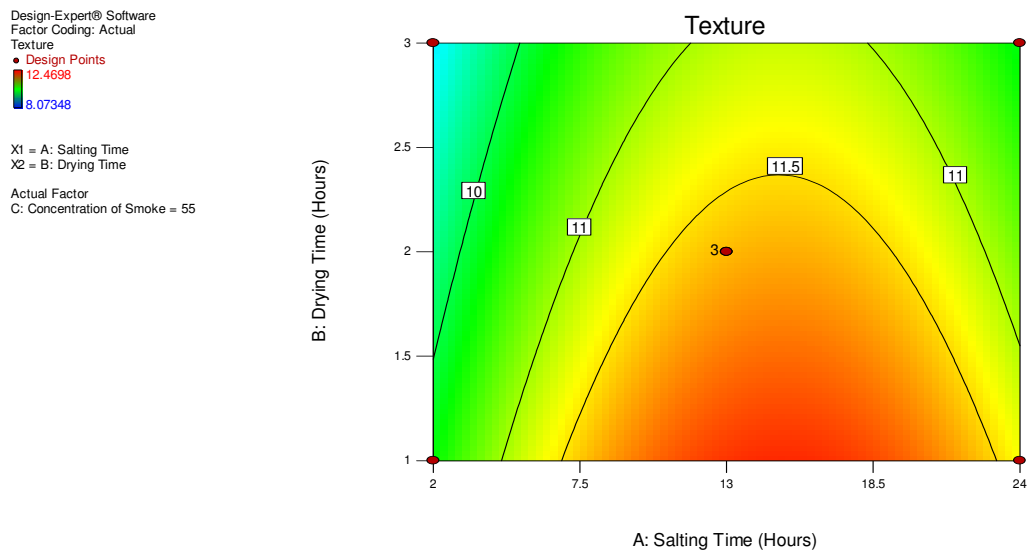
Εικόνα 4.2.6.3.α Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής υφής καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνούC. Χρόνος στεγνώματος B:2 ώρες



Εικόνα 4.2.6.3.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής υφής καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος B και της συγκέντρωσης καπνούC. Χρόνος αλάτισης A: 13 ώρες



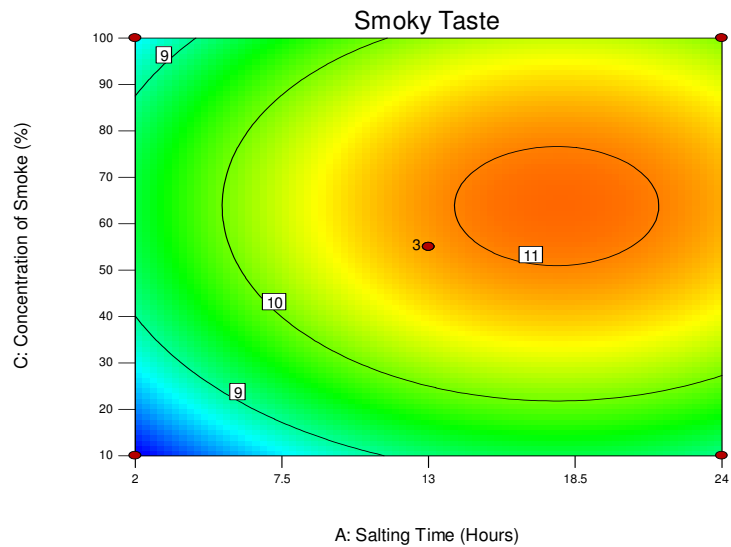
Εικόνα 4.2.6.3.γ Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής υφής καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνούC: 55%



Οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) της έντασης γεύσης καπνού των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους αλάτισης μεταξύ 14 και 21,64 ωρών και συγκεντρώσεις καπνού μεταξύ 50,90 και 76,59% για χρόνο στεγνώματος 2 ώρες (Εικόνα 4.2.6.4.α). Για χρόνους αλάτισης 13 ώρες, οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 1 και 1,9 ωρών και συγκεντρώσεις υγρού καπνού μεταξύ 32,49 και 83,44 % (Εικόνα 4.2.6.4.β). Για συγκέντρωση υγρού καπνού ίση προς 55% στο υγρό εμβάπτισης, οι μεγαλύτερες τιμές αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) της γεύσης καπνιστού επιτεύχθηκαν σε χρόνους στεγνώματος μεταξύ 1 μέχρι 2,1 ώρες και αλάτισης 8,82 μέχρι 24 ώρες (Εικόνα 4.2.6.4.γ). Η εξάρτηση της έντασης της καπνιστής γεύσης από υψηλούς χρόνους αλάτισης και συνεπώς από υψηλές περιεκτικότητες σε αλάτι στα καπνιστά φιλέτα δείχνουν ότι το χλωριούχο νάτριο αύξησε την αίσθηση της καπνιστής γεύσης, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της έρευνας των Muratore et al., (2007) για τον καπνιστό με υγρό καπνό ξιφία.

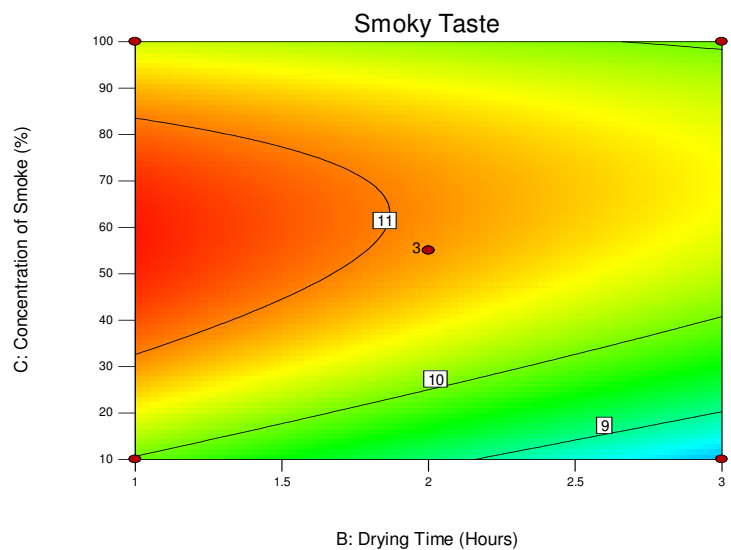
Εικόνα 4.2.6.4.α Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής έντασης γεύσης καπνού καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος στεγνώματος B: 2 ώρες

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Smoky Taste
 ● Design Points
 11.496
 7.58287
 X1 = A: Salting Time
 X2 = C: Concentration of Smoke
 Actual Factor
 B: Drying Time = 2

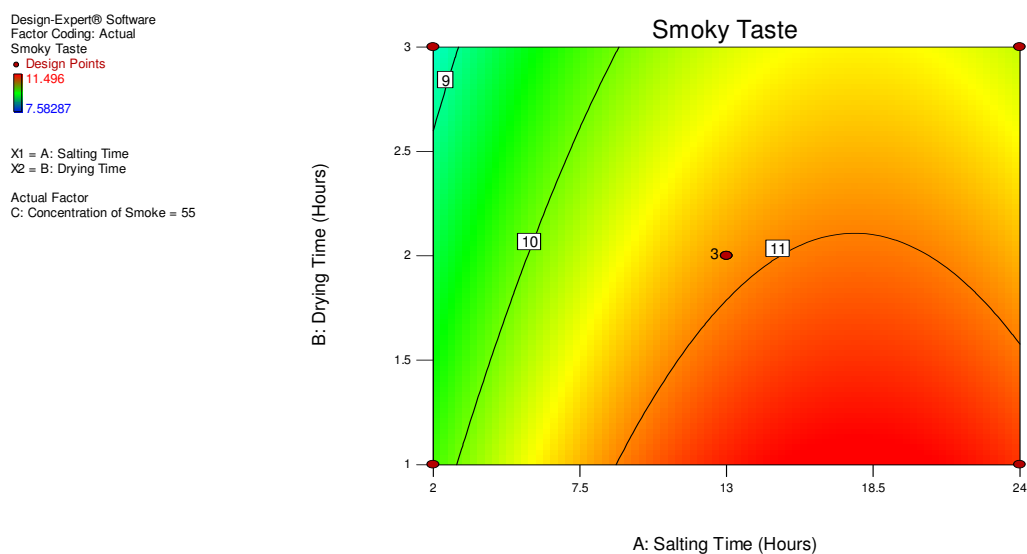


Εικόνα 4.2.6.4.β Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής έντασης γεύσης καπνού καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου στεγνώματος B και της συγκέντρωσης καπνού C. Χρόνος αλάτισης A: 13 ώρες

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Smoky Taste
 ● Design Points
 11.496
 7.58287
 X1 = B: Drying Time
 X2 = C: Concentration of Smoke
 Actual Factor
 A: Salting Time = 13



Εικόνα 4.2.6.4.γ Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής αποδοχής έντασης γεύσης καπνού καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και του χρόνου στεγνώματος B. Συγκέντρωση υγρού καπνού C: 55%



Η εξίσωση που συσχετίζει την ολική αποδοχή των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τις παραμέτρους A, B, C είναι η ακόλουθη

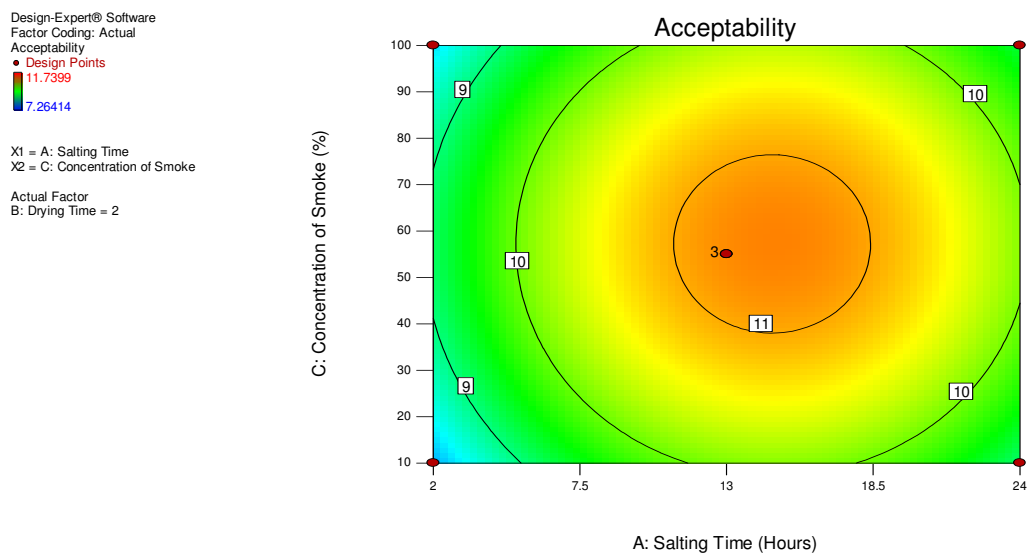
$$\text{Ολική αποδοχή} = 11.1339 + 0.477699 \cdot A + 0.0934303 \cdot C - 1.53716 \cdot A^2 - 0.950502 \cdot C^2$$

Οι συντελεστές b_1 και b_3 της προαναφερόμενης εξίσωσης δείχνουν γραμμική και θετική επίδραση του χρόνου αλάτισης (παράγοντας A) και συγκέντρωσης υγρού καπνού (παράγοντας C) στην μεταβλητή «ολική αποδοχή», με τον παράγοντα A να έχει την μεγαλύτερη επίδραση. Επίσης οι συντελεστές των τετραγώνων του χρόνου αλάτισης b_{11} και συγκέντρωσης υγρού καπνού b_{33} , είχαν αρνητική επίδραση με μεγαλύτερη αυτή του συντελεστή του τετραγώνου του συντελεστή του παράγοντα A^2 . Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι παράγοντες που καθόρισαν την ολική αποδοχή των καπνιστών με υγρό καπνό φιλέτων τσιπούρας ήταν: ο χρόνος αλάτισης και η συγκέντρωση του υγρού καπνού. Οι Muratore et al.,(2007) έδειξαν επίσης ότι η συγκέντρωση υγρού καπνού και η μέθοδος αλάτισης (ξηρή έναντι υγρής αλάτισης) είχαν σημαντική επίδραση στην ολική οργανοληπτική ποιότητα του καπνιστού με υγρό καπνό ξιφία. Επίσης, ο χρόνος στεγνώματος από 1 μέχρι 3 ώρες δεν είχε καμία επίδραση στην ολική αποδοχή των φιλέτων, που μπορεί να

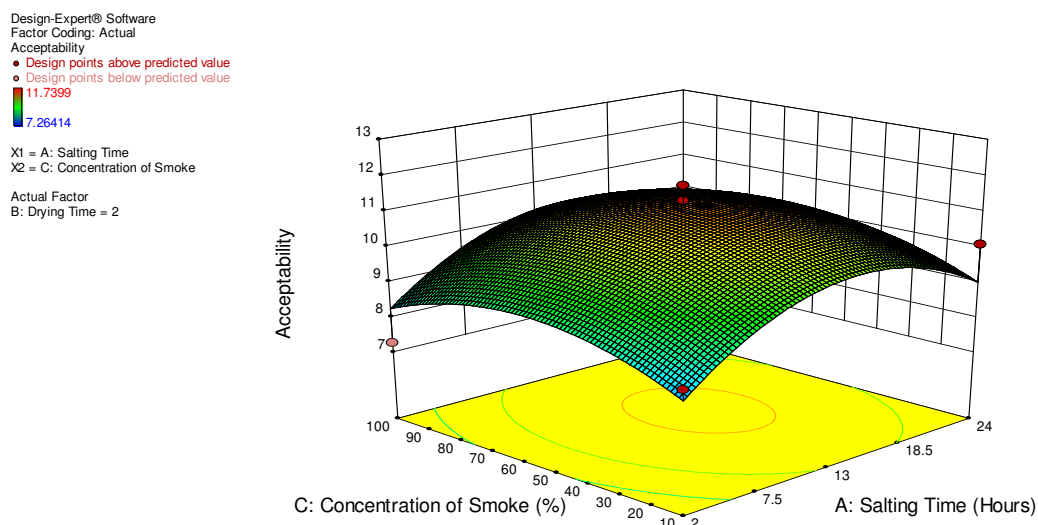
οφείλεται στον περιορισμένο εύρος χρόνου στεγνώματος, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Οι μεγαλύτερες τιμές ολικής αποδοχής (μεγαλύτερες του 11) των φιλέτων επιτεύχθηκαν σε χρόνους αλάτισης μεταξύ 11 και 18,4 ώρες και συγκεντρώσεις καπνού μεταξύ 38 και 76,6% για χρόνο στεγνώματος 2 ώρες (Εικόνες 4.2.6.5.α,β).

Εικόνα 4.2.6.5.α Γραφική παράσταση (περίγραμμα) οργανοληπτικής ολικής αποδοχής καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος στεγνώματος B: 2 ώρες



Εικόνα 1.2.6.5.β Επιφάνεια απόκρισης οργανοληπτικής ολικής αποδοχής καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με τη μεταβολή του χρόνου αλάτισης A και της συγκέντρωσης υγρού καπνού C. Χρόνος στεγνώματος B: 2 ώρες

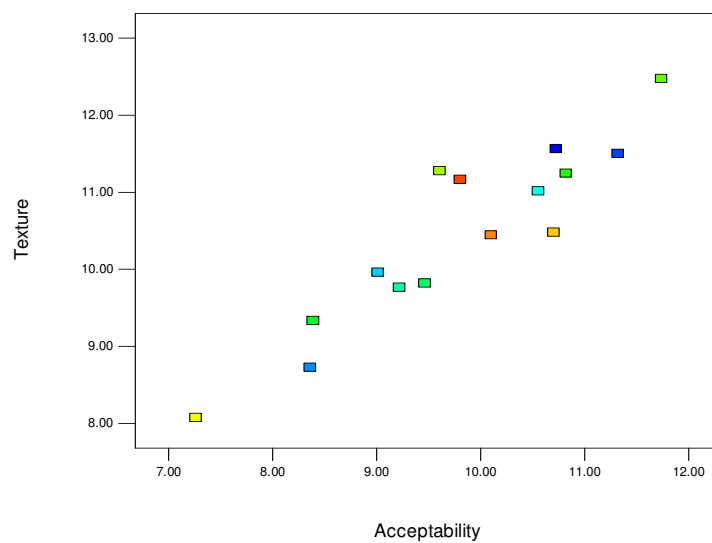


Οι συντελεστές συσχέτισης της ολικής αποδοχής με την αποδοχή της υφής, της αλμυρής και της καπνιστής γεύσης ήταν 0,923, 0,840 και 0,779, αντίστοιχα (Εικόνες 4.2.6.5.γ,δ,ε). Αυτό σημαίνει ότι η ποιότητα των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας όπως προσδιορίστηκε από την μεταβλητή «ολική αποδοχή» (overall acceptability) (Whittle and Howgate, 2002) εξαρτάται κυρίως από την υφή και δευτερευόντως από την αλμυρή και καπνιστή γεύση των φιλέτων.

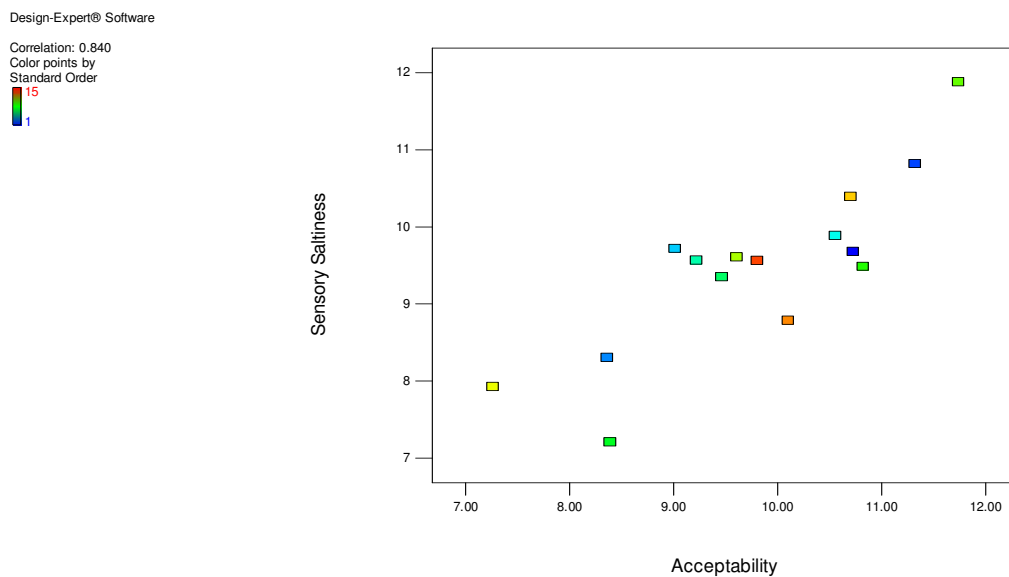
Εικόνα 2.2.6.5.γ Συσχέτιση των μεταβλητών ολικής αποδοχής και αποδοχής υφής καπνιστών φιλέτων τσιπούρας.

Design-Expert® Software

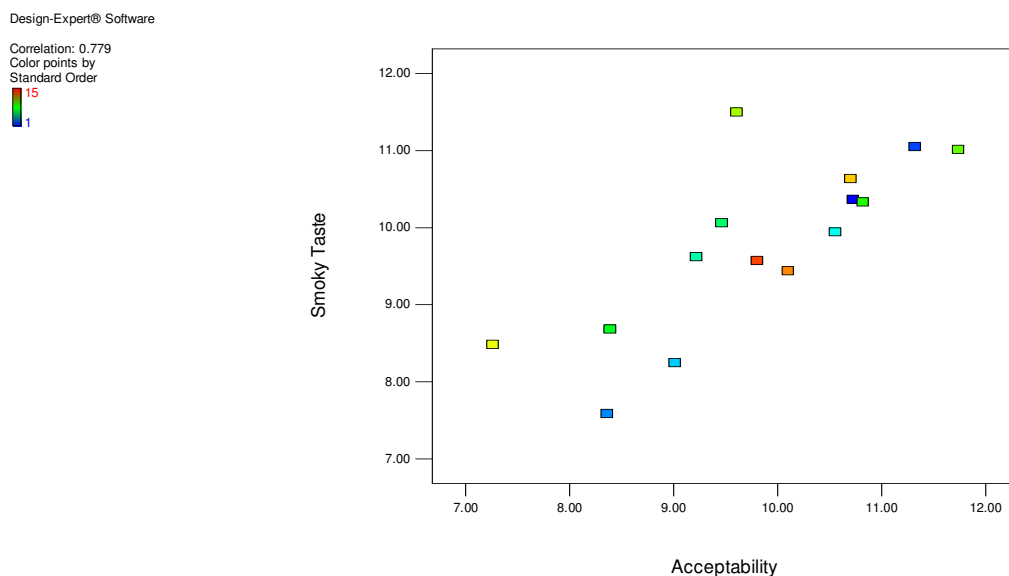
Correlation: 0.923
Color points by
Standard Order



Εικόνα 4.2.6.5.δ Συσχέτιση των μεταβλητών ολικής αποδοχής και αποδοχής αλμυρής γεύσης καπνιστών φιλέτων τσιπούρας.



Εικόνα 4.2.6.5.ε Συσχέτιση των μεταβλητών ολικής αποδοχής και αποδοχής γεύσης καπνού καπνιστών φιλέτων τσιπούρας.



Εάν η από 0-15 cm μη δομημένη γραμμή, που χρησιμοποιήθηκε για τις οργανοληπτικές εκτιμήσεις, χωρισθεί σε 5 ίσα διαστήματα, προκύπτει η ακόλουθη διαβαθμισμένη κλίμακα (Petridis et al., 2013):

0–3: μη αποδεκτό

3–6:ελαφρώς (slightly) αποδεκτό

6–9: μέτρια (moderately) αποδεκτό

9–12: επαρκώς αποδεκτό

12–15: πολύ αποδεκτό

Από τον πίνακα 4.1.1 όλες οι παράμετροι οργανοληπτικής αποδοχής έφτασαν την μέγιστη τιμή τους μεταξύ 11,5 και 12,5, επομένως οι γευσιγνώστες εκτίμησαν την μέγιστη αποδοχή όλων των παραμέτρων από «επαρκώς» μέχρι «πολύ». Οι αντίστοιχες προς τις προαναφερόμενες ελάχιστες τιμές ήταν μεταξύ 6,61 και 8,07 δηλαδή η εκτίμηση των γευσιγνώστών ήταν «μέτρια αποδεκτό». Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι τα φιλέτα από όλες τις πειραματικές ομάδες (runs) ήταν αποδεκτά από τους γευσιγνώστες και οι διακυμάνσεις στις εκτιμήσεις τους μπορεί να οφείλονται και στις διακυμάνσεις των τιμών των φυσικοχημικών παραμέτρων ανάμεσα στις πειραματικές ομάδες (Fuentes et al., 2010).

4.3 Βελτιστοποίηση και επιβεβαίωση των εξισώσεων.

4.3.1 Αριθμητική βελτιστοποίηση

Στον Πίνακα 4.3.1.α. αναγράφονται τα κριτήρια της αριθμητικής βελτιστοποίησης της διαδικασίας. Τα κριτήρια αυτά ήταν:

- οι τιμές των τριών παραγόντων εντός της πειραματικής διαβάθμισης,
- η ενεργότητα νερού και pH πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερες,
- η απόδοση και το αλάτι στην υδάτινη φάση όσο το δυνατόν υψηλότερες,
- η ενόργανη υφή (σκληρότητα) μεταξύ 3 και 4 Kg*,
- το ενόργανο χρώμα (δείκτης ερυθρότητας) εντός της πειραματικής διαβάθμισης, και
- οι οργανοληπτικές μεταβλητές όσο το δυνατόν υψηλότερες με κατώτερο όριο το 9 (δηλ. από «επαρκώς αποδεκτό»)

Από τα κριτήρια αυτά πρόεκυψαν 4 βέλτιστοι συνδυασμοί των παραγόντων: **A**=χρόνος αλατίσματος, **B**=χρόνος στεγνώματος και **C**=συγκέντρωση υγρού καπνού,

όπως αναγράφονται στον πίνακα 4.3.1.β. Η τελική επιλογή του βέλτιστου συνδυασμού των παραγόντων βασίζεται στην επίδραση του συνδυασμού στο κόστος παραγωγής (όπως η απόδοση της διαδικασίας παραγωγής) και στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος (Corzo et al., 2015). Έτσι ο βέλτιστος συνδυασμός των χρόνων αλάτισης και στεγνώματος, και συγκέντρωσης υγρού καπνού, που επιλέχτηκε στην παρούσα μελέτη, ήταν: 14,42 ώρες, 1 ώρα και 62,97 %(w/w) αντίστοιχα, με συνολικό δείκτη επιθυμίας (desirability) $D = 0,697$. Ο προαναφερόμενος συνδυασμός των παραγόντων έδωσε την μεγαλύτερη απόδοση και τις μεγαλύτερες τιμές στις περισσότερες οργανοληπτικές μεταβλητές, από τους λοιπούς συνδυασμούς. Οι τιμές των μεταβλητών, που προέκυψαν από τον προτεινόμενο συνδυασμό των παραγόντων, αναγράφονται στον πίνακα 4.3.1.

Πίνακας 4.3.1.α Επιθυμητά κριτήρια αριθμητικής βελτιστοποίησης .

Παράγοντες/μεταβλητές	Στόχος	Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
A:Χρόνος Αλάτισης	Εντός πειραματικής διαβάθμισης	2	24
B:Χρόνος στεγνώματος	Εντός πειραματικής διαβάθμισης	1	3
C:Συγκέντρωση υγρού καπνού	Εντός πειραματικής διαβάθμισης	10	100
Απόδοση	Μεγιστοποίηση	75,444	90,00
Περιεκτικότητα NaCl στην υδάτινη φάση	Μεγιστοποίηση	5,25	20,13
Ενεργότητα νερού	Ελαχιστοποίηση	0,79	0,96
Ενόργανη σκληρότητα	Εντός ορίων	3	4
Ενόργανος δείκτης ερυθρότητας	Εντός ορίων	0,03	0,38
pH	Ελαχιστοποίηση	5,78	6,10
Οργανοληπτικό χρώμα	Μεγιστοποίηση	9	12,26
Οργανοληπτική αλμυρότητα	Μεγιστοποίηση	9	11,88
Οργανοληπτική υφή	Μεγιστοποίηση	9	12,47
Οργανοληπτική γεύση καπνού	Μεγιστοποίηση	9	11,50
Οργανοληπτική αποδοχή	Μεγιστοποίηση	9	11,74

Πίνακας 4.3.1.β Συνδυασμοί των παραγόντων χρόνου αλάτισης A, χρόνου στεγνώματος B, συγκέντρωσης καπνού C που προέκυψαν από την εφαρμογή των επιθυμητών κριτηρίων της αριθμητικής βελτιστοποίησης και επιθυμητές τιμές των μεταβλητών που προκύπτουν από τους συνδυασμούς των παραγόντων αυτών.

Αριθμός συνδυασμών	A= Χρόνος αλατίσματος	B= Χρόνος στεγνώματος	C= Περιεκτικότητα Καπνού	Απόδοση	Περιεκτικότητα NaCl στην υδάτινη φάση	Ενεργότητα νερού (aw)	Ενόργανη σκληρότητα	Ενόργανος δείκτης ερυθρότητας (a*/b*,RI)	pH	Οργανοληπτικό χρώμα	Οργανοληπτική αλμυρότητα	Οργανοληπτική υφή	Οργανοληπτική γεύση καπνού	Οργανοληπτική αποδοχή	Δείκτης επιθυμίας Desirability
1	15,924	1,000	66,675	81,207	16,012	0,850	3,859	0,231	5,871	11,514	10,968	12,243	11,496	11,113	0,703
2	15,809	1,000	72,026	81,203	15,953	0,851	3,898	0,240	5,860	11,481	10,915	12,188	11,417	11,055	0,700
3	14,419	1,000	62,966	81,779	15,203	0,859	3,633	0,229	5,890	11,506	11,109	12,276	11,472	11,157	0,697
4	14,288	2,279	50,303	78,555	15,303	0,852	4,000	0,238	5,919	10,946	10,638	11,533	10,752	11,149	0,579

4.3.2 Γραφική μέθοδος βελτιστοποίησης

Για τον σκοπό αυτό, έγινε επικάλυψη των περιγραμμάτων (contour plots) των μεταβλητών με τους παράγοντες: «χρόνος αλάτισης» και «συγκέντρωση υγρού καπνού», διατηρώντας τον χρόνο στεγνώματος στη μια ώρα. Από αυτήν βρέθηκε η περιοχή (επιφάνεια) που προσδιορίζει τους παράγοντες βελτιστοποίησης της διαδικασίας παραγωγής (κίτρινη περιοχή στην Εικόνα 4.3.2.β). Η γραφική μέθοδος βελτιστοποίησης έδειξε ότι ο συνδυασμός χρόνου αλατίσματος από 14,18 μέχρι 14,41 ώρες και συγκέντρωσης καπνού από 57,1 μέχρι 63,4 %(w/w) με χρόνο στεγνώματος μία ώρα έδωσαν αλατιστά καπνιστά φιλέτα με φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, το εύρος των οποίων δίνεται στον πίνακα 4.3.2.α.

Πίνακας 4.3.2.α Εύρος παραγόντων και μεταβλητών απόκρισης γραφικής μεθόδου βελτιστοποίησης

Χρόνος αλάτισης (ώρες)	14,18 -14,41
Χρόνος στεγνώματος (ώρες)	1
Περιεκτικότητα υγρού καπνού, %(w/w)	57,1 -63,4
Απόδοση, %(w/w)	81,85-81,87
Περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση, %(w/w)	15,07-15,20
Ενεργότητα νερού (aw)	0,86
Ενόργανη σκληρότητα (Shear Force, Kg*)	3,57-3,60
Ενόργανος δείκτης ερυθρότητας	0,20-0,22
pH	5,89-5,9
Οργανοληπτικό χρώμα	11,47-11,50
Οργανοληπτική αλμυρότητα	11,12-11,13
Οργανοληπτική υφή	12,27-12,29
Οργανοληπτική γεύση καπνού	11,46-11,49
Οργανοληπτική αποδοχή	11,15-11,17

Παρατηρούμε ότι τόσο η αριθμητική όσο και η γραφική μέθοδος βελτιστοποίησης της διαδικασίας παραγωγής καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με υγρό καπνό έδωσαν παραπλήσια αποτελέσματα όσον αφορά τους παράγοντες και τις μεταβλητές.

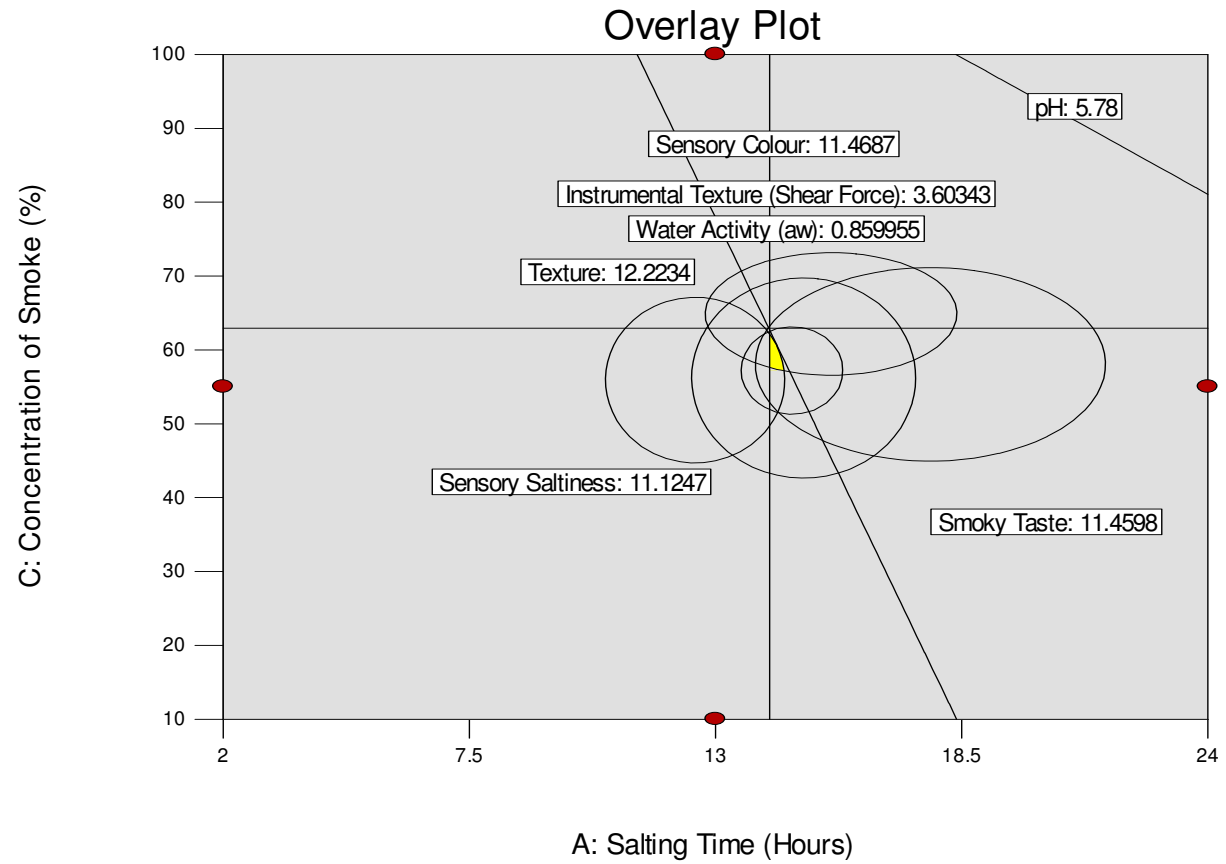
Εικόνα 4.3.2.β Χρόνοι αλάτισης A και συγκέντρωσης καπνού C με γραφική μέθοδο βελτιστοποίησης . Χρόνος στεγνώματος B: 1 ώρα

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Original Scale
 Overlay Plot

Yield
 Salt Water Phase
 Water Activity (aw)
 Instrumental Texture (Shear Force)
 Redness Index (a*/b*,Rl)
 pH
 Sensory Colour
 Sensory Saltiness
 Texture
 Smoky Taste
 Acceptability
 ● Design Points

X1 = A: Salting Time
 X2 = C: Concentration of Smoke

Actual Factor
 B: Drying Time = 1



4.3.3 Επιβεβαίωση εξισώσεων

Για την επιβεβαίωση των εξισώσεων, παρασκευάστηκαν καπνιστά με υγρό καπνό φιλέτα τσιπούρας, χρησιμοποιώντας το συνδυασμό των παραγόντων που προέκυψε από την αριθμητική βελτιστοποίηση της διαδικασίας (βλέπε παράγραφο 4.3.1) και ακολούθως προσδιορίστηκαν όλες οι μεταβλητές (φυσικοχημικά, οργανοληπτικά χαρακτηριστικά)σε τρεις επαναλήψεις. Οι πειραματικές τιμές κάθε μεταβλητής συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες προβλεπόμενες τιμές. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων επιβεβαίωσης των εξισώσεων δίνονται στον πίνακα 4.3.3

Πίνακας 4.3.3 Προβλεπόμενες και πειραματικές τιμές μεταβλητών των αλατιστών με υγρό καπνό φιλέτων τσιπούρας παρασκευασθέντων με χρόνο αλάτισηςA=14,42 ώρες, χρόνο στεγνώματος B=1 ώρα και συγκέντρωση υγρού καπνού C= 62,97%.

Απόκριση ¹ n=3	Πρόβλεψη	95% ² PI χαμηλό	Πειραματικός μέσος όρος	95% ² PI υψηλό
Απόδοση%	81,78	81,21	82,32	82,35
Περιεκτικότητα σε νερό	55,21	53,93	55,62	56,49
Περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο%	9,80	9,33	10,23	10,26
Περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση (SWP)%	15,20	14,19	15,78	16,22
Ενεργότητα νερού (aw)	0,86	0,85	0,85	0,87
Ενόργανη σκληρότητα (Shear Forcekg*)	3,63	3,23	3,37	4,03
Ενόργανος δείκτης ερυθρότητας (a*/b*,RI)	0,22	0,17	0,19	0,27
pH	5,89	5,82	5,96	5,96
Οργανοληπτικό χρώμα	11,51	10,29	12,68	12,72
Οργανοληπτική αλμυρότητα	11,11	9,72	12,10	12,64
Οργανοληπτική υφή	12,28	10,90	12,65	13,65
Οργανοληπτική γεύση καπνού	11,47	10,84	12,06	12,10
Οργανοληπτική αποδοχή	11,16	9,70	12,09	12,62

Σημείωση πίνακα: ¹ n=3 (κάθε επανάληψη (n) περιείχε 7 φιλέτα), ²PI=όρια εμπιστοσύνης

Εφόσον, οι μέσες τιμές των φυσικοχημικών και οργανοληπτικών μεταβλητών από τα πειράματα επιβεβαίωσης ήταν εντός των διαστημάτων πρόβλεψης, οι εξισώσεις επιβεβαιώθηκαν.

4.4 Βασική χημική σύνθεση και οργανοληπτική αξιολόγηση της καπνιστής με υγρό καπνό τσιπούρας.

Τα αποτελέσματα της βασικής χημικής σύστασης (ΒΧΣ) των νωπών και καπνιστών φιλέτων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4

Πίνακας 4.4 Βασική χημική σύσταση νωπών και καπνιστών φιλέτων τσιπούρας

	ΥΓΡΑΣΙΑ	ΠΡΩΤΕΪΝΗ	ΛΙΠΟΣ	ΤΕΦΡΑ
ΝΩΠΟ	68,74 ¹ a (1,75) ²	19,85a (1,13)	9,78a (2,14)	1,14a (0,52)
ΚΑΠΝΙΣΤΟ	55,62b (1,75)	20,90a (0,36)	12,04b (1,33)	9,54b (0,98)

¹ Μέσος όρος από 5 φιλέτα, ² τιμές σε παρένθεση είναι οι σταθερές αποκλίσεις, τιμές σε στήλες που ακολουθούνται από διαφορετικά γράμματα (a, b), είναι στατιστικά σημαντικές (P<0.05)

Η βασική χημική σύσταση (ΒΧΣ) της σάρκας της νωπής τσιπούρας είναι παρόμοια με αυτήν που αναφέρουν οι Vasiliadou et al., (2005). Η υγρασία των καπνιστών φιλέτων ήταν 55,62% w/w, δηλαδή μικρότερη από αυτή των 65% w/w,, που συνιστάται σαν μέγιστη τιμή για τα βιομηχανικά καπνιστά προϊόντα (Cardinal et al., 2001). Η αλάτιση και το στέγνωμα μείωσαν την περιεκτικότητα των φιλέτων σε νερό με αποτέλεσμα την αύξηση των ποσοστών των λοιπών συστατικών της ΒΧΣ. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται για την καπνιστή τσιπούρα με παραδοσιακή μέθοδο (Vasiliadou et al., 2005) και υγρό καπνό (Makri et al., 2016), και τον καπνιστό με υγρό καπνό γαύρο (Alçizek et al., 2010). Οι τιμές της περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση (SWP) καπνιστών φιλέτων τσιπούρας και της ενεργότητας νερού (aw) ήταν 15,78 w/w και 0,85, αντίστοιχα (βλέπε πίνακα 4.3.3). Τιμές περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση (SWP) μεγαλύτερες του 5% και aw μικρότερες του 0,94 απαιτούνται για την προστασία των καπνιστών με υγρό καπνό αλιευμάτων από την ανάπτυξη του *Clostridium botulinum* σε

θερμοκρασίες συντήρησης 3°C and 10°C (ARHA, 2001; FAO, 2013). Επομένως, ο συνδυασμός του χρόνου αλάτισης και στεγνώματος, και της συγκέντρωσης υγρού καπνού που προτείνονται στην παρούσα μελέτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί από την βιομηχανία για τον έλεγχο του σχηματισμού της τοξίνης του *Clostridium botulinum* στην καπνιστή με υγρό καπνό τσιπούρα χωρίς θερμική επεξεργασία υπό την προϋπόθεση ότι τα προϊόντα διατηρούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ των 3°C και 10°C. Οι μέσες τιμές των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των καπνιστών φιλέτων τσιπούρας της παρούσας μελέτης ήταν μεταξύ 12,09 και 12,68 (βλέπε πίνακα 4.3.3), που αντιστοιχούν στην διαβάθμιση «πολύ αποδεκτό» της κλίμακας, που αναφέρεται στην παράγραφο 4.2.6 . Επομένως οι γευσιγνώστες αξιολόγησαν ιδιαίτερα ευνοϊκά τα καπνιστά φιλέτα τσιπούρας της παρούσας μελέτης. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν οι Vasiliadou et al., (2005) για την καπνιστή με θερμό παραδοσιακό κάπνισμα τσιπούρα και οι Makri et al., (2016) για καπνιστά με υγρό καπνό και θερμική επεξεργασία φιλέτα τσιπούρας. Όμως η ξηρή αλάτιση ακολουθούμενη από εφαρμογή του υγρού καπνού και χωρίς θερμική επεξεργασία παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών μεθόδων κάπνισης και αυτών με υγρό καπνό και θερμική επεξεργασία, οι πιο σημαντικοί των οποίων αναφέρονται στην εισαγωγή και την βιβλιογραφική επισκόπηση. Επομένως, η παραγωγή καπνιστών φιλέτων τσιπούρας με ξηρή αλάτιση, εμβάπτιση σε διάλυμα υγρού καπνού και στέγνωμα μπορεί να αποτελεί εναλλακτική μέθοδο παρασκευής σε σχέση με τις παραδοσιακές ή άλλες μεθόδους παραγωγής της.

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Υψηλής ποιότητας καπνιστά φιλέτα τσιπούρας μπορούν να παρασκευασθούν με ξηρή αλάτιση των φιλέτων για 14,4 ώρες, εμβάπτιση τους σε διάλυμα υγρού καπνού συγκέντρωσης περίπου 63% για 1 min, και στέγνωμα για 1 ώρα στους 30⁰C. Με αυτές τις συνθήκες παρασκευής η απόδοση της διαδικασίας παραγωγής, η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο στην υδάτινη φάση, η ενεργότητα νερού, το pH, η ενόργανη σκληρότητα και ο ενόργανος δείκτης ερυθρότητας είχαν τιμές 82,32%, 15,78%, 0,85, 5,96, 3,37 και 0,188 αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε νερό (υγρασία), η πρωτεΐνη, το λίπος και η τέφρα των καπνιστών φιλέτων ήταν 55,62%, 20,90%, 12,04% και 9,54 % αντίστοιχα, και η ομάδα των γευσιγνωστών χαρακτήρισε το προϊόν αυτό ως «πολύ αποδεκτό».

6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alçiçek, Z., Balaban, M. Ö., 2013a.Characterization of green lipped mussel meat. Part II: Changes in physical characteristics as a result of brining and liquid smoke application. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, null-null, doi:10.1080/10498850.2012.760188.
- Alçiçek, Z., Balaban, M. Ö., 2013b. Characterization of green shelled mussel meat. Part I: Quantification of color changes during brining and liquid smoke application using image analysis. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, null-null, doi:10.1080/10498850.2012.751566.
- Alçiçek, Z., Zencir, Ö., Çelik Çakiroğullari, G., Atar, H. H., 2010. The effect of liquid smoking of anchovy (*Engraulis encrasicolus*, L. 1758) fillets on sensory, meat yield, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) Content, and chemical changes. *Journal of Aquatic Food Product Technology* 19, 264-273, doi:10.1080/10498850.2010.512995.
- American Public Health Association APHA (Ed.), 2001. Compendium of methods for the microbiological examination of foods. Frances Pouch Downes Keith Ito, USA.
- American Public Health Association (APHA) (2011). Compendium of methods for the microbiological examination of foods.Fourth edition. Edited by Frances Pouch Downes Keith ITO Washington D C
- Anderson, M., Whitcomb, P., 2005. RSM SIMPLIFIED.Optimizing processes using respond surface methods for design of experiments. CRC Press, Taylor and Francis Group, London, Uk.
- AOAC, 1997. Official Methods of Analysis. Arlington, USA: Association of Official Analytical Chemists
- Arvanitoyannis, I., Kotsanopoulos, K., 2012. Smoking of fish and seafood: history, methods and effects on physical, nutritional and microbiological properties. *Food and Bioprocess Technology* 5, 831-853, doi:10.1007/s11947-011-0690-8.
- Aubourg, S. P., Pineiro, C., Gonzalez, M. J., 2004. Quality loss related to acidity development during frozen storage of horse mackerel (*Trachurus trachurus*). *JAOCS* 81, 671-678.
- Barat, J. M., M. Rodríguez-Barona, S., Andrés, A., Fito, P., 2002. Influence of increasing brine concentration in the cod-salting process. *Journal of Food Science*. 67, 1922-1925.
- Birkeland,S., Bjerkeng, B., 2005.The quality of cold-smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) as affected by salting method, time and temperature. *International Journal of Food Science and Technology* 40, 963–976
- Birkeland, S., Rora, A.M.B., Skara, T., Bjerkeng, B.,2004. Effects of cold smoking procedures and raw material characteristics on product-yield and quality

- parameters of cold smoked Atlantic salmon (*Salmo salar* L) fillets. Food Research International 37,273-286.
- Birkeland, S., Skåra, T., Bjerkgeng, B., Rørå A.M.B., 2003. Product yield and gaping in cold-smoked atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets as influenced by different injection-salting techniques. JOURNAL OF FOOD SCIENCE Vol. 68, Nr. 5 ,1743-1748.
- CAC/GL 61 - 2007 Guidelines on the application of general principles of food hygiene to the control of listeria monocytogenes in foods.
- Cardinal, M., Gunnlaugsdottir, H., Bjoernevik, M., Ouisse, A., Vallet, J.L., Leroi, F., 2004. Sensory characteristics of cold-smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) from european market and relationships with chemical, physical and microbiological measurements. Food Research International 37, 181-193, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2003.12.006.
- Cardinal, M., Knockaert, C., Torrissen, O., Sigurgisladottir, S., Mørkøre, T., Thomassen, M., Vallet, J. L., 2001. Relation of smoking parameters to the yield, colour and sensory quality of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) Food Research International 34, 537-550.
- Carton, I., Bocker, U., Ofstad R., Sorheim, O., Kohler, A., 2009. Monitoring secondary structural changes in salted and smoked salmon muscle myofiber proteins by FTIR microspectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry 57,3563-3570.
- Cochran, W.G., Cox, G.M., 1957. Experimental Designs. New York: Wiley, p. 611.
- Corzo, O., Bracho, N., Rodríguez, J., Arias, J. M., 2015. Optimizing salting and smoking of catfish (*Bagre marinus*) using response surface methodology. Journal of Aquatic Food Product Technology, null-null, doi:10.1080/10498850.2013.855286.
- Chatzikiyriakidou, K., Katsanidis, E., 2012. Effect of liquid smoke dipping and packaging method on the keeping quality of raw and cooked chub mackerel (*Scomber japonicus*) fillets. Journal of Aquatic Food Product Technology 21, 445-454, doi:10.1080/10498850.2011.608918.
- Cuppert, S. L., Gray, J. I., Pestka, J. J., Booren, A. M., Price, J. F., Kutil, C. L., 1987. Effect of salt level and nitrite on toxin production by clostridium botulinum type e spores in smoked great lakes whitefish. Journal of Food Protection 50, 212-217.
- Daley, L. H., Deng, J. C., 1978. Determining the optimal ranges of factors affecting the sensory acceptability of a minced mullet sausage. Journal of Food Science 43, 1497-1500, doi:10.1111/j.1365-2621.1978.tb02528.x.
- Dimitriadou, D., Zotos, A., Petridis, D., Taylor, A. K. D., 2008. Improvement in the production of smoked trout fillets (*Salmo Gairdnerii*) steamed with liquid smoke. Food Science and Technology International 14, 67-77, doi:10.1177/1082013208090077.
- Dunajski, E., 1980. Texture of fish muscle. Journal of Texture Studies 10, 301-318, doi:10.1111/j.1745-4603.1980.tb00862.x.
- Espe, M., Nortvedt, R., Lie, Ø., Hafsteinsson, H., 2001. Atlantic salmon (*Salmo salar*, L.) as raw material for the smoking industry. I: effect of different salting

- methods on the oxidation of lipids. Food Chemistry 75, 411-416, doi:[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00228-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00228-X).
- Food and Agricultural Organization (FAO), World Health Organization (WHO), 2013. Standard for smoked fish, smoke-flavoured fish and smoke-dried fish. CODEX STAN 311.2013;21:8.
- Food and Agricultural Organization (FAO), World Health Organization (WHO), 1989. Standard for salted fish and dried salted fish of the gadidae family of fishes CODEXSTAN 167-1989
- Fogaça, F. H. S., Trinca, L. A., Bombo, Á. J., Silvia Sant'Ana, L., 2013. Optimization of the surimi production from mechanically recovered fish meat (mrfm) using response surface methodology. Journal of Food Quality 36, 209-216, doi:10.1111/jfq.12019.
- Fuentes, A., FernÁNdez-Segovia, I., Barat, J. M., Serra, J. A., 2010. Physicochemical characterization of some smoked and marinated fish products. Journal of Food Processing and Preservation 34, 83-103, doi:10.1111/j.1745-4549.2008.00350.x.
- Gallart-Jornet, L., Barat, J. M., Rustad, T., Erikson, U., Escriche, I., Fito, P., 2007. Influence of brine concentration on Atlantic salmon fillet salting. Journal of Food Engineering 80, 267-275.
- Gill, T. A., Chan, J. K., Phonchareon, K. F., Paulson, A. T., 1992. Effect of salt concentration and temperature on heat-induced aggregation and gelation of fish myosin. Food Research International 25, 333-341
- Gómez-Estaca, J., Giménez, B., Gómez-Guillén, C., Montero, P., 2010. Influence of frozen storage on aptitude of sardine and dolphinfish for cold-smoking process. LWT - Food Science and Technology 43, 1246-1252, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.04.001>.
- Gómez-Guillén, M. C., Gómez-Estaca, J., Giménez, B., Montero, P., 2009. Alternative fish species for cold-smoking process. International Journal of Food Science & Technology 44, 1525-1535, doi:10.1111/j.1365-2621.2008.01762.x.
- Goulas, A. E., Kontominas, M. G., 2007. Combined effect of light salting, modified atmosphere packaging and oregano essential oil on the shelf-life of sea bream (*Sparus aurata*): biochemical and sensory attributes. Food Chemistry 100, 287-296, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.045>.
- Hassan, I. M., 1988. Processing of smoked common carp fish and its relation to some chemical, physical and organoleptic properties. Food Chemistry 27,95-106.
- Hatae, K., Sakamoto, H., Shimada, A., Matsumoto, M., Yamanaka, H., Watabe, S., 1990. Physical properties of arai made by applying of thaw-rigor. Nippon Suisan Gakkaishi 56:2113-2118.
- Hattula, T., Luoma, T., Mroueh, M., Elfving, K., 2001. Use of liquid smoke flavouring as an alternative to traditional flue gas smoking of rainbow trout fillets (*Oncorhynchus mykiss*). Lebensm.-Wiss. Technol. 34, 521-525.
- Holley, R. A., Patel, D., 2005. Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. Food Microbiology 22, 273-292, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2004.08.006>.

- Horner, W. F. A., 1997. Preservation of fish by curing (drying, salting and smoking). In: Hall, G. M., (Ed.), Fish Processing Technology. Blackie Academic and Professional Press., London, United Kingdom.
- Hultman, L., Rørå, A.M.B., Steinsland, I., Skara, T., Rustad, T., 2004. Proteolytic activity and properties of proteins in smoked salmon (*Salmon salar*) effects of smoking temperature. Food Chemistry 85(3), 377-387.
- IFT/FDA 2001 Processing Parameters Needed to Control Pathogens in Cold-Smoked Fish. A Report of the Institute of Food Technologists for the Food and Drug Administration of the U.S. Department of Health and Human Service. JOURNAL OF FOOD SCIENCE VOL. 66, NO. 7 S -1055-1133.
- Jittinandana, S., Kenney, P. B., Slider, S. D., Kiser, R. A., 2002. Effect of brine concentration and brining time on quality of smoked rainbow trout fillets. Journal of Food Science 67, 2095-2099, doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb09507.x.
- Kim, S. P., Yang, J. Y., Kang, M. Y., Park, J. C., Nam, S. H., & Friedman, M. (2011). Composition of liquid rice hull smoke and anti-inflammatory effects in mice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59, 4570–4581.
- Kong, K. J. W., Alçiçek, Z., Balaban, M. O., 2014. Effects of dry brining, liquid smoking and high-pressure treatment on the physical properties of aquacultured King salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) during refrigerated storage. Journal of the Science of Food and Agriculture, n/a-n/a, doi:10.1002/jsfa.6754.
- Ledward, D. (Ed.), 1981. Intermediate moisture meats. . Applied Science, London.
- Leroi, F., Joffraud J. J., 2000 Salt and smoke simultaneously affect chemical and sensory quality of cold-smoked salmon during 58c storage predicted using factorial design. Journal of Food Protection, Vol. 63, No. 9, , Pages 1222–1227
- Lingbeck, J. M., Cordero, P., O'Bryan, C. A., Johnson, M. G., Ricke, S. C., Crandall, P. G., 2014. Functionality of liquid smoke as an all-natural antimicrobial in food preservation. Meat Science 97, 197-206, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2014.02.003.
- Maga, J.A., 1987 The flavor chemistry of wood smoke, Food Reviews International, 3:1-2, 139-183, doi: 10.1080/87559128709540810.
- Makri, M., Douvi, X., Ioannidoy, G., 2016. Optimizing salting and immersion time in liquid smoke of farmed gilthead sea bream (*Sparus aurata*) fillets using response surface methodology. British Biotechnology Journal 15, 1-15.
- Martinez-Alvarez, O., Gomez-Guillen, M.C., 2006. Effect of brine salting at different pHs on the functional properties of cod muscle protein after subsequent dry salting Food Chemistry 94, 123-129.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D., Casas, C., 2011. Characteristics of dry- and brine-salted salmon later treated with liquid smoke flavouring. AGRICULTURAL AND FOOD SCIENCE 20,217-227.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D., Casas, C., 2007. Textural and physicochemical changes in salmon (*Salmo salar*) treated with commercial liquid smoke flavourings. Food Chemistry 100, 498-503, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.071.

- Montazeri N., Oliveira A.C.M., Himelbloom B.H., Leigh M.B., Crapo C.A., 2013. Chemical characterization of commercial liquid smoke products. *Food Science & Nutrition* 1(1): 102-115.
- Morkore, T., Einen, O., 2003. Relating sensory and instrumental texture analyses of atlantic salmon. *Journal of Food Science* 68, 1492-149.
- Muratore, G., Licciardello, F., 2005. Effect of vacuum and modified atmosphere packaging on the shelf-life of liquid-smoked swordfish (*Xiphias gladius*) slices. *Journal of Food Science* 70, C359-C363, doi:10.1111/j.1365-2621.2005.tb09967.x.
- Muratore, G., Mazzaglia, A., Lanza, C. M., Licciardello, F., 2007. Effect of process variables on the quality of swordfish fillets flavored with smoke condensate. *Journal of Food Processing and Preservation* 31, 167-177, doi:10.1111/j.1745-4549.2007.00120.x.
- Petridis, D., Zotos, A., Kampouris, T., Roumelioti, Z., 2013. Optimization of a steaming with liquid smoke smoking process of mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*). *Food Science and Technology International* 19, 59-68, doi:10.1177/1082013212442183.
- Ruiter A. 1979 Colour of smoked foods. *Food Technology* 33, 54-63
- Serot, T., Baron, R., Knockaert, C., Vallet, J.L. 2004. Effect of smoking processes on the contents of 10 major phenolic compounds in smoked fillets of herring (*Cuplea harengus*) *Food Chemistry* 85 ,111–120 doi:10.1016/j.foodchem.2003.06.011.
- Sigurgisladottir, S., Sigurdardottir, M.S., Torrissen, O., Vallet, J.L., Hafsteinsson, H., 2000. Effects of different salting and smoking processes on the microstructure, the texture and yield of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets). *Food Research Intrenational* 33, 847-855.
- Simko, P., 2005. Factors affecting elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked meat foods and liquid smoke flavorings *Mol. Nutr. Food Res* 49, 637–647 doi:10.1002/mnfr.200400091.
- Siskos, I., Zotos, A., Taylor, K. D. A., 2005. The effect of drying, pressure and processing time on the quality of liquid-smoked trout (*Salmo gairdnerii*) fillets. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85, 2054-2060, doi:10.1002/jsfa.2220.
- Stolyhwo, A., Sikorski, Z.E., 2005 Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish-a critical review. *Food Chemistry* 91, 305-311.
- Thorarinsdottir, K., Arason, S., Bogason, S., Kristbergsson, K., 2004. The effect of various concentrations during brine curing of cod. *International Journal of Food Science and Technology* 39, 79-89.
- Toth, L., Potthast, K., 1984. Chemical aspects of the smoking of meat and meat products. *Advances in food research* 29, 87-158.
- Treadwell, F., Hall, W., 1928. *Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc, New York.
- Vareltzis, K., Zetou, F., Tsiaras, I., 1988. Textural deterioration of chub mackerel (*Scomber japonicus collias*) and smooth hound (*Mustellus mustellus L.*) in frozen storage in relation to chemical parameters. *Leensm.- Wiss u.-Technol.* 21, 206-211.

- Van Loo, E. J., Babu, D., Crandall, P. G., & Ricke, S. C., 2012. Screening of commercial and pecan shell-extracted liquid smoke agents as natural antimicrobials against foodborne pathogens. *Journal of Food Protection*, 75, 1148–1152
- Varlet, V., Prost, C., Serot, T., 2007. Volatile aldehydes in smoked fish: analysis, methods, occurrence and mechanisms of formation. *Food Chemistry* 105, 1534-1556
- Varlet, V., Serot, T., Prost, C., 2009. Smoke Flavouring Technology in Seafood. In: F, N. L. T., (Ed.), *Handbook of Seafood and Seafood Products Analysis*. Taylor and Francis Group, USA, pp. 234-249.
- Vasiliadou, S., Ambrosiadis, I., Varelziz, K., Fletouris, D., Gavriilidou, I., 2005. Effect of smoking on quality parameters of farmed gilthead sea bream (*Sparus aurata* L.) and sensory attributes of the smoked product. *European Food Research and Technology* 221, 232-236, doi:10.1007/s00217-005-1138-z.
- Whittle, K. J., Howgate, P., 2002. Glossary of fish technology terms. Food and Agriculture Organization.
- Zuraida, I., Sukarno, & Budijanto, S. 2011. Antibacterial activity of coconut shell liquid smoke (CS-LS) and its application on fish ball preservation. *International Food Research Journal*, 18, 405–410.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βαρελτζής, Κ., 1999 Ποιοτικός έλεγχος και τεχνολογία αλιευμάτων , ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΠΑΙΔΕΙΑ 1999
- Βασιλειάδου, Σ., 2002. Ποιοτική αξιολόγηση και μεταποίηση της σάρκας της τσιπούρας (*Sparus aurata* L.). Σχολή Γεωτεχνικών Επιστημών Τμήμα Κτηνιατρικής Τομέας Υγιεινής & Τεχνολογίας Τροφίμων Ζωϊκής Προελεύσεως Εργαστήριο Τεχνολογίας Τροφίμων Ζωϊκής Προελεύσεως Διδακτορική Διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Τσακνής, Ι., Γρηγοράκης, Κ., 2014 Οργανοληπτικός έλεγχος τροφίμων Α. Παπασωτηρίου & ΣΙΑ ΟΕ.
- Ετήσια έκθεση ΣΕΘ 2019 Ελληνική Υδατοκαλλιέργεια 2019
- Montville, T., J., Matthews, K., R., Department of food science, Cook College Rutgers, The State University of New Jersey New Brunswick, New Jersey. Επιμέλεια: Σπηλιώτης, Β., Γιαβάσης, Ι., 2010 Μικροβιολογία τροφίμων εκδόσεις ίων.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

http://cie.co.at/index.php?i_ca_id=485

<http://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceRegulation/UCM252416.pdf>