

ΤΕΙ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ
ΠΤΥΧΙΑΚΗ
ΕΡΓΑΣΙΑ



ΤΙΤΛΟΣ : "Μεταβολές στις φυσικές και χημικές παραμέτρους της κατεψυγμένης τσιπούρας (*Sparus aurata*), ανάλογα με τους ρυθμούς κατάψυξής της"

ΖΕΡΒΟΠΟΥΛΟΣ Ευάγγελος Α.Μ. : 6556

ΨΑΡΡΟΥ Ζαμπία Α.Μ. : 5915

Επιβλέπων Εκπαιδευτικός: Μαρία Μακρή

Επ. Καθηγήτρια

Μεσολόγγι 2006



ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Ευχαριστούμε θερμά την Κα Μακρή Μαρία για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε στην ανάθεση του θέματος και την Κα Βασιλείου Μαρία για την πολύτιμη βοήθεια στην εύρεση των στατιστικών στοιχείων για την εξέλιξη παραγωγής και τιμών του είδους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

σελίδα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α'

ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΤΣΙΠΟΥΡΑΣ

1.Στοιχεία βιολογίας του είδους

8

2.Στοιχεία καλλιέργειας του είδους

10

Κριτήρια επιλογής της κατάλληλης θέσης

16

1. Η προστασία από τον υψηλό κυματισμό

16

2. Το βάθος της θάλασσας στην περιοχή της καλλιέργειας

17

3. Τα θαλάσσια ρεύματα

17

4. Η ποιότητα των νερών

17

5. Ο πυθμένας

18

6. Η υποδομή της περιοχής εγκατάστασης

18

7. Ο ανταγωνισμός με τον τουρισμό και τη ναυτιλία

19

3. Εξέλιξη παραγωγής και αξίας καλλιεργούμενης τσιπούρας

19

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β'

ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΨΥΞΗΣ

<u>1. Ο σκοπός της κατάψυξης</u>	21
<u>2. Η διαδικασία της κατάψυξης</u>	21
<u>3. Ορισμοί των χρόνων και ρυθμών κατάψυξης</u>	24
<u>4. Ορισμός της γρήγορης κατάψυξης</u>	26
<u>5. Μέθοδοι και ρυθμοί κατάψυξης</u>	27
<u>6. Ρυθμοί κατάψυξης και χρόνοι</u>	32
<u>7. Σχηματισμός και κρυσταλλοποίηση του πάγου</u>	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ'

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΑ ΙΧΘΥΗΡΑ

ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

<u>1. Φυσικές μεταβολές και αλλοιώσεις</u>	40
<u>2. Χημικές – Βιοχημικές μεταβολές και αλλοιώσεις</u>	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ'

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

<u>1. Υλικά</u>	47
<u>2. Μέθοδοι</u>	48
<u>α. Προσδιορισμός ρυθμού κατάψυξης</u>	48

<u>β. Προσδιορισμός περιεκτικότητας νερού χωρίς κατάψυξη και εκφράσιμη υγρασία</u>	49
<u>γ. Προσδιορισμός διαλυτής πρωτεΐνης σε διάλυμα NaCl 5%</u>	50
<u>δ. Μετρήσεις για τον καταβολισμό των λιπιδίων</u>	54
• <i>Εξαγωγή λιπιδίων</i>	54
• <i>Προσδιορισμός της τιμής του Υπεροξειδίου</i>	55
• <i>Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα</i>	57
• <i>Προσδιορισμός περιεχομένου σε θειοβαρβιτουρικό οξύ</i>	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε'

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

<u>1. Διαφορές στους ρυθμούς κατάψυξης</u>	61
<u>2. Αλλαγές στις φυσικές και χημικές παραμέτρους</u>	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΤ'

<u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	70
----------------------------	----

<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	71
----------------------------	----

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΙΟΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η κατάψυξη και είναι σημαντική μέθοδος για τη συντήρηση των αλιευμάτων. Επομένως, είναι φυσιολογικό που ένα σημαντικό ποσό πληροφοριών έχει δημοσιευθεί σε ό,τι αφορά τις δράσεις της κατάψυξης και του χρόνου αποθήκευσης στην ανεραιότητα των ινών, βιοχημεία / χημεία των πρωτεϊνών και λιπιδίων, και τις φυσικές και οργανοληπτικές ιδιότητες της κατεψυγμένης σάρκας των ψαριών (ανασκόπηση από Mills - 1975, Jul - 1984, Haard - 1992, Mackie - 1993, Sikorski - 1994).

Αυτές οι παράμετροι μπορούν να επηρεαστούν από διάφορους παράγοντες, όπως π.χ. είδος, συνθήκες κατάψυξης και αποθήκευσης (Haard - 1992, Sikorski - 1994, 212). Κατά συνέπεια, θα υπάρχει ένα συνεχές ενδιαφέρον στην επιστημονική έρευνα για τις μεταβολές που συμβαίνουν κατά την κατάψυξη και την συντήρηση ειδών αλιευμάτων με εμπορικό ενδιαφέρον.

Η τσιπούρα (*Sparus aurata*) είναι ένα από τα πιο σημαντικά είδη ψαριών που καλλιεργούνται στη Μεσόγειο και πολύτιμη σαν μορφή τροφής. Είναι είδος που αναπτύσσεται γρήγορα κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών,

που ακολουθείται από μια φάση αργής ανάπτυξης κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών.

Αυτό σημαίνει ότι σε συγκεκριμένη περίοδο του έτους υπάρχει αφθονία φρέσκου φαριού, το οποίο πρέπει να δοθεί στο εμπόριο σύντομα. Υπάρχει, επομένως, ανάγκη να ψάξουμε για τρόπους μάρκετινγκ της τσιπούρας προκειμένου να ρυθμιστεί η αγορά και να υπάρχει απόθεμα για περισσότερη εμπορευματοποίηση.

Μερικές πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η συντήρηση μέσω κατάψυξης είναι ένας εμπορικός εναλλακτικός τρόπος για να προωθηθεί η τσιπούρα (Tejada – 2003, 210, Huidobro – 2004, 227). Πάντως, είναι ενδιαφέρον να αποκτήσουμε γνώση για τα αποτελέσματα της κατάψυξης στην ακεραιότητα, τις φυσικό-χημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες της σάρκας του φαριού, έτσι ώστε να μπορούν να επιτευχθούν οι άριστες συνθήκες για την κατάψυξη αυτού του είδους.

Στην παρούσα μελέτη, μελετήθηκαν πειραματικά τα αποτελέσματα του χρόνου κατάψυξης στη ποιότητα των φιλέτων τσιπούρας που σχετίζονται με τις αλλαγές στην ικανότητα κατακράτησης του νερού από την σάρκα, στην μετουσίωση των πρωτεϊνών και στην αποικοδόμηση των λιπιδίων.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΤΣΙΠΟΥΡΑΣ

1.Στοιχεία βιολογίας του είδους

Ένα από τα πλέον εμπορικά είδη στον χώρο των ελληνικών ιχθυοκαλλιεργειών είναι η τσιπούρα.

Η τσιπούρα (*Sparus auratus*), ανήκει στην κλάση των οστεϊχθύων, στην τάξη perciformes και στην οικογένεια sparidae. Από μορφολογικής άποψης χαρακτηρίζεται από πλευρικά πεπιεσμένο σώμα, από μεγάλα κτενοειδή λέπια, ένα μοναδικό ραχιαίο πτερύγιο αποτελούμενο εν μέρει από ακανθώδεις ακτίνες και ένα διχλωτό ουραίο πτερύγιο. Έχει ελαφρώς προεκτεινόμενο στόμα και ανόμοια δόντια, χαρακτηριστικό σαρκοφάγου είδους.

Είναι ζώο ευρύθερμο και ευρύαλο, το οποίο διαβιώνει κοντά στις ακτές καθώς και μέσα σε λιμνοθάλασσες για μια περίοδο της ζωής του.

Ένα από τα σημαντικότερα γνωρίσματα της τσιπούρας είναι το φαινόμενο του πρωτανδρικού ερμαφροδιτισμού που παρουσιάζει. Σύμφωνα με αυτόν ο πληθυσμός λειτουργεί σαν ένα σύνολο αρσενικών ατόμων μέχρι

το τέλος του δεύτερου έτους της ζωής τους. Έπειτα από αυτό το χρονικό σημείο παρατηρείται αλλαγή του φύλλου και εμφάνιση θηλυκών ατόμων, κυρίως κατά τα τέλη του δεύτερου με αρχές του τρίτου έτους της ζωής τους. Ο συνολικός πληθυσμός δεν επηρεάζεται από αυτή την αλλαγή, αφού μερικά από αυτά παραμένουν αρσενικά σε όλη την διάρκεια της ζωής τους.

Η περίοδος της γεννητικής ωριμότητας είναι φθινοπωρινή ή χειμερινή. Αρχίζει δε από το 2^ο – 3^ο έτος της ηλικίας των ψαριών για τα αρσενικά και από το 4^ο έτος για τα θηλυκά. Διαρκεί 2-4 μήνες, με μέση εποχή το τέλος Οκτωβρίου.

Έχει αποδειχτεί πως η διατροφή της τσιπούρας εξαρτάται από το μέγεθός της. Τα άτομα νεαρής ηλικίας τρέφονται κυρίως με πολύχαιτους και μικρού μεγέθους καρκινοειδή. Τα δε μεγαλύτερα άτομα με μύδια, γαστερόποδα και καρκινοειδή.

Η τσιπούρα είναι ένα είδος που χαρακτηρίζεται από πολύ γρήγορη ανάπτυξη και γι αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο οικονομικό ενδιαφέρον. Έχει γίνει αντικείμενο πολλών ερευνών τόσο για τον γρήγορο ρυθμό ανάπτυξής της όσο και για την μεταποιητική της αξία σαν επεξεργασμένο προϊόν.

2.Στοιχεία καλλιέργειας του είδους

Η τσιπούρα είναι ένα από τα πιο εμπορικά είδη ψαριών, λόγος ο οποίος οδήγησε στην προσπάθεια εύρεσης τρόπων καλλιέργειας του είδους, ώστε να έχουμε μεγάλες παραγωγές για την κάλυψη της εμπορικής αλλά και γαστρονομικής ζήτησης της.

Δύο, λοιπόν, τρόποι καλλιέργειας αναπτύχθηκαν - ο πρώτος σε φυσικές υδατοσυλλογές (λιμνοθάλασσες), και ο δεύτερος και πιο σύγχρονος σε ελεγχόμενες συνθήκες στη θάλασσα σε τεχνητούς κλωβούς.

Ως λιμνοθάλασσες ορίζονται γενικά εκείνες οι αβαθείς περιοχές των αλμυρών ή υφάλμυρων υδάτων, οι οποίες διαχωρίζονται από την θάλασσα με νησίδες ή και άλλης μορφής φράγματα.

a. Παραγωγή σε φυσικές υδατοσυλλογές.

Η καλλιέργεια αυτή στηρίζεται στην συνήθεια των ιχθυδίων να εισέρχονται μέσα στα εύτροφα και ασφαλή νερά των λιμνοθαλασσών, αμέσως μετά την αναπαραγωγή η οποία λαμβάνει χώρα στην ανοιχτή θάλασσα. Βέβαια, λόγω της μεγάλης εμπορικής ζήτησης οι παραγωγοί συμπληρώνουν το απόθεμα γόνου που εισέρχεται στην λιμνοθάλασσα με συλλογή ιχθυδίων

και από άλλα σημεία μακριά από τις εισόδους επικοινωνίας της με την ανοιχτή θάλασσα.

Οι λόγοι που αναγκάζουν τα ιχθύδια να μπουν είναι τροφικοί κατά βάση. Μέσα στην λιμνοθάλασσα λόγω του ευτροφισμού τα νερά είναι πλούσια σε τροφή και θρεπτικά στοιχεία, επομένως μιλάμε για ένα περιβάλλον κατάλληλο για την ανάπτυξη των ιχθυδίων. Αυτό άλλωστε είναι ορατό μιας και τον πρώτο χρόνο τα άτομα της τσιπούρας έχουν αποκτήσει ένα μέγεθος της τάξης των 80-150 g ενώ το δεύτερο έτος της παραμονής τους εκεί έχουν αποκτήσει το εμπορεύσιμο μέγεθος των 300-350 g. Αξίζει να σημειωθεί πως κατά κύριο λόγο τα ιχθύδια και τα νεαρά άτομα τρέφονται με φυσικές και όχι τεχνητές τροφές, οι οποίες βρίσκονται στο πλούσιο περιβάλλον της λιμνοθάλασσας.

Η σύλληψη των ψαριών γίνεται κατά την κάθοδό τους στην ανοιχτή θάλασσα με την βοήθεια καταλλήλως τοποθετημένων ιχθυοσυλληπτικών εγκαταστάσεων στα στόμια επικοινωνίας της λιμνοθάλασσας με την ανοιχτή θάλασσα. Οι παγίδες αυτές έχουν σχήμα V, επιτρέπουν την διέλευση νερού μέσα από αυτές και η λειτουργία τους στηρίζεται στο ότι τα ψάρια κολυμπούν πάντα αντίθετα στο ρεύμα του νερού, και στο φαινόμενο της παλίρροιας, το οποίο είναι ο οδηγός των ψαριών από και προς την

λιμνοθάλασσα. Τα ψάρια παγιδεύονται μέσα σε αυτές τις παγίδες όπου με την βοήθεια απόχης συλλέγονται προς εμπορική εκμετάλλευση.

Ταυτόχρονα με την σύλληψη στις παγίδες γίνεται και διαλογή των ψαριών ανάλογα με το μέγεθος τους. Η διαλογή αυτή γίνεται προκειμένου να ξεχωρίσουν αυτά τα οποία έχουν φτάσει στο εμπορικό μέγεθος από αυτά που δεν πληρούν τις εμπορικές προδιαγραφές. Η θανάτωση των ψαριών γίνεται με παγοσόκι, δηλαδή σε μεγάλες λειάνες με νερό και πάγο όπου η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή. Τα ψάρια προς πώληση τοποθετούνται εκεί όπου και θανατώνονται σε μερικά λεπτά λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας. Στη συνέχεια μεταφέρονται σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο όπου και συσκευάζονται σε ισοθερμικά δοχεία (φελιζόλ) με πάγο για την διατήρησή τους μέχρι να φτάσουν στον ιχθυέμπορο. Η μεταφορά γίνεται με φορτηγά ψυγεία. Όσα από αυτά δεν έχουν φτάσει στο εμπορικό μέγεθος μεταφέρονται πάλι στα νερά της λιμνοθάλασσας ή μέσα σε ειδικά διαμορφωμένες λειάνες, τις λεγόμενες λειάνες διαχείμανσης, όπου και θα συνεχίσουν να μένουν μέχρι να φτάσουν το εμπορικό μέγεθος.

Ο λόγος ο οποίος κάνει σημαντική την ανθρώπινη επέμβαση στην δημιουργία τέτοιων λειανών είναι πως σε αντίθεση με τα ρηχά νερά της λιμνοθάλασσας οι λειάνες διαχείμανσης είναι αρκετά βαθύτερες. Το βάθος

των λεικανών αυτών είναι τέτοιο, ώστε λόγω της θερμοχωρητικότητας του νερού να έχουμε ελάχιστη θερμοκρασία 4°C, εξασφαλίζοντας έτσι την επιβίωση των ψαριών που έχουν εισέλθει εκεί, ιδιαίτερα τους μήνες που παρατηρούνται ακραίες τιμές στις θερμοκρασίες. Ενώ γενικά τα ψάρια τρέφονται από το φυσικό περιβάλλον στην λιμνοθάλασσα, σε ειδικές περιπτώσεις, όταν οι συνθήκες διαβίωσης είναι ακραίες, χρησιμοποιείται και τεχνητή τροφή πλούσια σε λίπη, πρωτεΐνες, βιταμίνες και ιχνοστοιχεία.

Καλλιέργειες τέτοιου είδους χαρακτηρίζονται ως εκτατικές ή ημιεντατικές ανάλογα με την επέμβαση του ανθρώπου στο περιβάλλον της εκτροφής.

β. Παραγωγή σε τεχνητούς κλωβούς

Η τεχνική της καλλιέργειας των θαλασσινών ψαριών σε τεχνητούς κλωβούς, είναι μια τεχνική που άρχισε να αναπτύσσεται στις μεσογειακές χώρες την τελευταία εικοσαετία. Η αρχή της μεθόδου είναι πολύ απλή. Τα ψάρια εκτρέφονται στο φυσικό τους περιβάλλον εγκλωβισμένα μέσα σε μία δεξαμενή σαν μία τεράστια απόχη που μπορεί να επιπλέει. Βέβαια λόγω της άμεσης επαφής με το φυσικό περιβάλλον υπάρχει αδυναμία του ελέγχου των

συνθηκών εκτροφής, το οποίο όμως υπεριαλύπτεται από την επιλογή της κατάλληλης θέσης για το στήσιμο της μονάδας.

Σε αντίθεση με τον προηγούμενο τύπο καλλιέργειας, όπου τα νεαρά ιχθύδια εισέρχονται μόνα τους στα νερά της λιμνοθάλασσας, εδώ μεταφέρονται στους κλωβούς από τον Ιχθυογεννητικό Σταθμό, όταν έχουν αποκτήσει το επιθυμητό βάρος 2,5 - 5gr, για να αρχίσει η διαδικασία πάχυνσης. Βέβαια αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην επιβιώσει όλος ο πληθυσμός, των ως προς μεταφορά ιχθυδίων.

Κατά τη μεταφορά προς την μονάδα πάχυνσης, ο γόνος ο οποίος βρίσκεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες στον Ιχθυογεννητικό Σταθμό, τυγχάνει ιδιαίτερης μεταχείρισης για την μείωση της θνησιμότητας. Άλλωστε λόγω του μεγέθους των ιχθυδίων πάντα θα υπάρχουν απώλειες ιδιαίτερα στο στάδιο εγγλιματισμού στο νέο του περιβάλλον.

Πρακτικά, ο συνδυασμός λάθος χειρισμών κατά την μεταφορά του γόνου σε συνδυασμό με τον χρόνο ένταξης του στο νέο περιβάλλον (μονάδες πάχυνσης), οδηγεί σε μεγάλα ποσοστά θνησιμότητας. Για τον λόγο αυτό, μιας και δεν μπορεί να εισέλθει ο ανθρώπινος παράγοντας στον έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών ώστε τα ιχθύδια να μπορέσουν να εγγλιματιστούν με ασφάλεια, έχουν θεσπιστεί αυστηρά μέτρα όσον αφορά τους χειρισμούς

στο στάδιο της μεταφοράς τους από τον Ιχθυογεννητικό Σταθμό στην μονάδα πάχυνσης. Είναι σίγουρο πως θα έχουμε απώλειες. Ας τις περιορίσουμε, λοιπόν, στο στάδιο εγγλιματισμού.

Για τον περιορισμό των απωλειών ακολουθούνται κάποια βήματα που αφορούν στον χειρισμό του γόνου. Η τοποθέτηση του γόνου στα δοχεία μεταφοράς και στους κλωβούς γίνεται με την βοήθεια ειδικής απόχης (αποφεύγεται δηλαδή η επαφή του ανθρώπου με τον γόνο) για τον περιορισμό των απωλειών λόγω μεταφοράς μικροβίων ή τραυματισμών. Η μεταφορά των ιχθυδίων γίνεται σε ισοθερμικά δοχεία (από ειδικά μονωτικά υλικά) με συνεχή παροχή οξυγόνου για την αποφυγή στρεσαρίσματος και κατ' επένταση απωλειών. Στην συνέχεια ο κλωβός ο οποίος περιέχει τον γόνο, σκεπάζεται με ειδικό δίχτυ το οποίο, από την μία προστατεύει τα ιχθύδια από την ηλιακή ακτινοβολία και από την άλλη από τις επιθέσεις πουλιών (π.χ. γλάροι ή άλλα αρπακτικά), πάλι με σκοπό την μείωση της θνησιμότητας. Ύστερα από την μεταφορά του γόνου ακολουθεί ένα στάδιο ηρεμίας των ιχθυδίων στον κλωβό, το λεγόμενο στάδιο εγγλιματισμού. Το στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό για την περαιτέρω ανάπτυξη των ιχθυδίων διότι πρέπει να προσαρμοστούν στις νέες συνθήκες διαβίωσης τους, με όσο το δυνατόν λιγότερες απώλειες.

Για τους επόμενους 12 μήνες όσα από τα ψάρια επιβιώσουν, μεγαλώνουν στους κλωβούς. Εκεί ταΐζονται με τεχνητές τροφές υψηλής περιεκτικότητας σε λίπη βιταμίνες και ιχνοστοιχεία για την επίτευξη ταχύτερης ανάπτυξης. Η ποσότητα της τροφής που χρησιμοποιούμε είναι ανάλογη του αριθμού και του μεγέθους των ψαριών στον κλωβό. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λοιπόν γίνονται διαλογές στους κλωβούς ώστε να μην υπάρχουν διαφορές στις τάξεις μεγέθους των ψαριών και για να έχουμε γνώση του ακριβή αριθμού των ατόμων που υπάρχουν στον κλωβό.

Όταν τα ψάρια φτάσουν πλέον στο εμπορεύσιμο μέγεθος, συλλέγονται με την χρήση απόχης, θανατώνονται με παγοσόδι και μεταφέρονται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους για την συσκευασία τους. Η συσκευασία είναι ειδικά κουτιά από μονωτικό υλικό (φελιζόλ) στα οποία βάζουμε και πάγο για την διατήρηση του αλιεύματος μέχρι να φτάσει στον έμπορο. Η μεταφορά γίνεται με φορτηγά ψυγεία.

Κριτήρια επιλογής της κατάλληλης θέσης :

1. Η προστασία από τον υψηλό κυματισμό.

Λόγω του ότι οι κλωβοί επιπλέουν στην επιφάνεια της θάλασσας θα πρέπει να επιλεγεί περιοχή όπου το ύψος κύματος να μην ξεπερνά τα 2m.

2. Το βάθος της θάλασσας στην περιοχή της καλλιέργειας.

Το βάθος της θάλασσας είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, μιας και επιτρέπει την κυκλοφορία των νερών κάτω από το δίχτυ και επομένως την ικανότητα αυτοκαθαρισμού των νερών από τα οργανικά απόβλητα του μεταβολισμού των ψαριών και τα υπολείμματα των τροφών που δεν καταναλώνονται από τον πληθυσμό. Το ιδανικό βάθος για την εγκατάσταση είναι 12-15m, αν και το βάθος της θάλασσας είναι συνάρτηση του όγκου των ιχθυοκλωβών, της ιχθυοπυκνότητας και του καλλιεργούμενου είδους.

3. Τα θαλάσσια ρεύματα.

Η ύπαρξη ρευμάτων σημαίνει την ταυτόχρονη απομάκρυνση των οργανικών αποβλήτων του μεταβολισμού των ψαριών και, επομένως, την αυτοκάθαρση της περιοχής εκτροφής. Όμως τα ρεύματα δεν πρέπει να είναι ισχυρά μιας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του χώρου εκτροφής και τον περιορισμό και μείωση των κινήσεων των ψαριών. Έχει εκτιμηθεί πως η ταχύτητα των θαλάσσιων ρευμάτων στην περιοχή δεν πρέπει να είναι κατά κανόνα μεγαλύτερη από τα 5-15 cm/sec.

4. Η ποιότητα των νερών.

Το θαλασσίνο νερό αποτελεί το φυσικό περιβάλλον της καλλιέργειάς μας και, επομένως, πρέπει να γίνει ειδικός έλεγχος της ποιότητας του νερού

όσον αφορά τη ρύπανσή του, ειδικά εάν το μέρος δέχεται αστικά απόβλητα ή παρουσιάζει αυξημένη κίνηση παντός τύπου πλοίων και κυρίως πετρελαιοφόρων.

5. Ο πυθμένας.

Ο τύπος του πυθμένα έχει σχέση με δύο παραμέτρους εξίσου σημαντικές στην περιοχή εγκατάστασης. Ο πρώτος αφορά την ικανοποιητική και ασφαλή αγκυροβόληση και έχει να κάνει με την ασφάλεια της μονάδας σε περίπτωση κακοκαιρίας και ο δεύτερος έχει να κάνει με τη λειτουργία του οικοσυστήματος. Ιδανικός τύπος πυθμένα λοιπόν θεωρείται ο αμμώδης ή αμμοαργιλλώδης. Αντίθετα άλλοι τύποι πυθμένα ενδεχομένως προκαλούν προβλήματα τόσο στο οικοσύστημα όσο και στην ασφαλή αγκυροβόληση των εγκαταστάσεων εκτροφής.

6. Η υποδομή της περιοχής εγκατάστασης.

Μιλώντας για το θέμα της υποδομής της περιοχής αναφερόμαστε στην εύκολη πρόσβαση στην μονάδα, στην δυνατότητα ύπαρξης ηλεκτρικού ρεύματος, τηλεφώνου, καθώς και στην ύπαρξη εύκολης πρόσβασης σε οικισμό με τεχνικές υπηρεσίες ή νοσοκομείο σε περίπτωση ατυχήματος.

7. Ο ανταγωνισμός με τον τουρισμό και την ναυτιλία.

Η μονάδα καλλιέργειας δεν πρέπει να βρίσκεται κοντά σε τουριστικές παραλίες ή σε ναυσιπλοϊκές εγκαταστάσεις, όπως άλλωστε υποδεικνύεται από τους κανονισμούς και τους νόμους της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την περιοχή εγκατάστασης μιας μονάδας εκτροφής.

3. Εξέλιξη παραγωγής και αξίας καλλιεργούμενης τσιπούρας

Στους Πίνακες που ακολουθούν φαίνεται η ποσότητα και αξία των καλλιεργούμενων ιχθύων τσιπούρας στην Ελλάδα για τα έτη 2003 και 2004 (επίσημα στοιχεία του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων).

Ποσότητα και αξία των εκτρεφόμενων ή καλλιεργούμενων ιχθύων τσιπούρας (Sparus aurata) στο σύνολο της χώρας .

Έτη 2003 και 2004.

Ποσότητα σε κιλά – Αξία σε €

Έτος	Ποσότητα	Αξία
2003	44.119.167	150.094.020
2004	37.394.184	151.830.194

Παραγωγή γόνου τσιπούρας (*Sparus aurata*) από εκκολαπτήρια και εκτροφεία
στο σύνολο της χώρας.
Παραγωγή σε χιλιάδες ιχθύδια.

Έτος	Παραγωγή
2003	156.044
2004	159.215

ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΨΥΞΗΣ

1. Ο σκοπός της κατάψυξης

Ο σκοπός της κατάψυξης φαριών είναι να μειωθεί η θερμοκρασία και έτσι να επιβραδυνθεί η φθορά σε τέτοιο βαθμό που όταν το προϊόν αποψύχεται μετά από κρύα αποθήκευση, να είναι ουσιαστικά αδύνατον να ξεχωριστεί από το φρέσκο ψάρι .

Αυτή η διατήρηση ποιότητας επιτυγχάνεται με ένα συνδυασμό μείωσης της θερμοκρασίας, η οποία καθυστερεί τις βιοχημικές αντιδράσεις και αναστέλλει τις μικροβιολογικές δραστηριότητες, και επίσης χαμηλώνει την δραστηριότητα του νερού του υποστρώματος, από τη στιγμή που το περισσότερο περιεχόμενο νερό μετατρέπεται σε πάγο λόγω της θερμοκρασίας στην αποθήκευση (International Institute of Refrigeration (IIR), 1986).

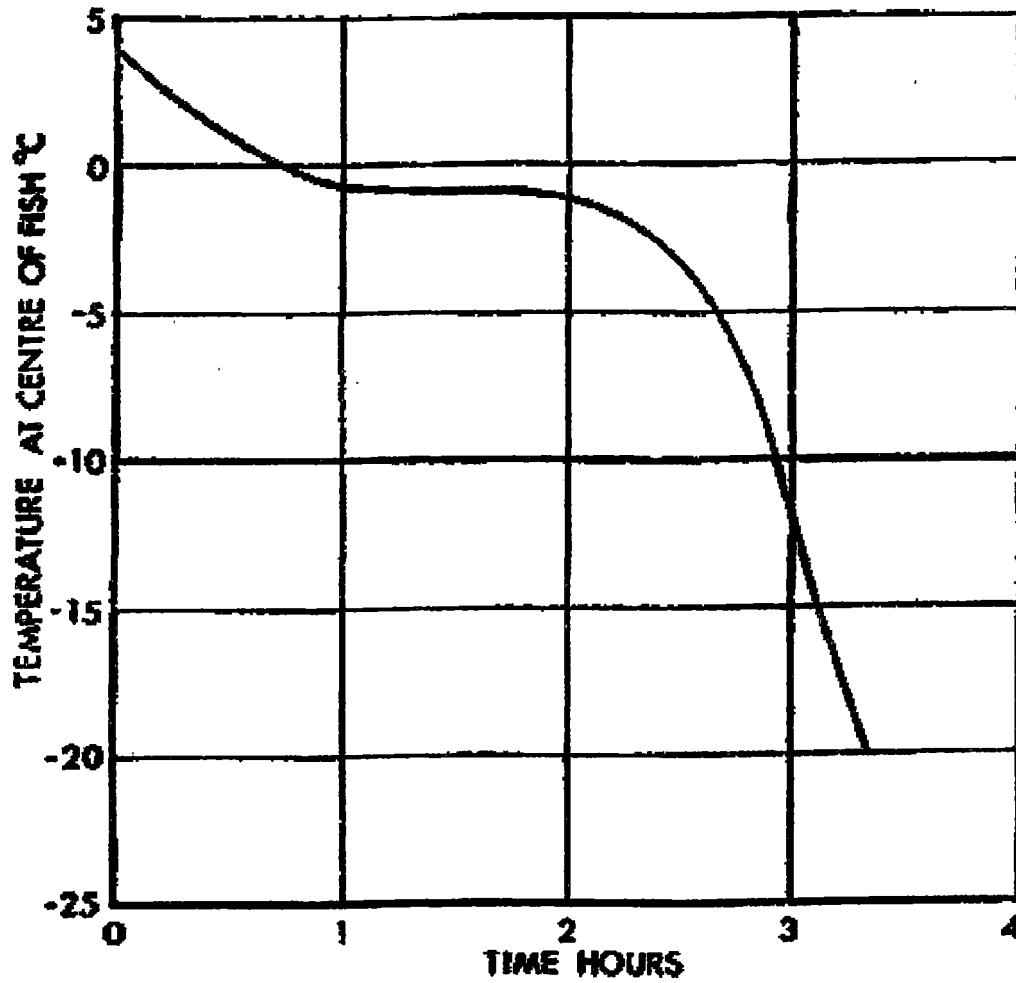
2. Η διαδικασία της κατάψυξης

Το προφίλ της θερμοκρασίας στο θερμικό κέντρο (το σημείο που έχει τη μεγαλύτερη θερμοκρασία στο τέλος της διαδικασίας κατάψυξης) ενός προϊόντος

κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατάψυξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1 (προσαρμογή από F.A.O, 1977). Τρία στάδια μεταβολών θερμοκρασίας ορίζονται από τον IRR (1986). Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου (στάδιο προκατάψυξης) η θερμοκρασία πέφτει γρήγορα μόλις λίγο πιο κάτω από 0°C, που είναι το σημείο κατάψυξης του νερού. Στο δεύτερο στάδιο (στάδιο κατάψυξης), η θερμοκρασία παραμένει σχεδόν σταθερή εξαιτίας της αφαίρεσης θερμότητας, η οποία μετατρέπει το μεγαλύτερο μέρος του νερού (περίπου 70% με 80%) σε πάγο.

Εφόσον περάσει το στάδιο κατάψυξης, η θερμοκρασία αρχίζει να μειώνεται αρκετά γρήγορα στη τελική θερμοκρασία που είναι απαραίτητη, η οποία πρέπει να είναι τουλάχιστον η θερμοκρασία αποθήκευσης (συνήθως -18 ή -20° C) (IRR, 1986). Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου (μείωση της θερμοκρασίας αποθήκευσης) το μεγαλύτερο μέρος του προς κατάψυξη νερού μετατρέπεται σε πάγο (IRR, 1986).

Εικ. 1 Σχέση χρόνου-θερμοκρασίας στο θερμικό κέντρο ενός προϊόντος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατάψυξης (FAO 1977)



3. Ορισμοί των χρόνων και ρυθμών κατάψυξης

Διάφοροι ορισμοί έχουν προταθεί για το χρόνο κατάψυξης. Μια από τις πιο συμβατικές εκφράσεις με εμπορικές εφαρμογές είναι ο ολικός χρόνος που θα παραμείνει το προϊόν στο εργοστάσιο κατάψυξης. Ο IIR (1986) ορίζει αυτόν τον χρόνο σαν "αποτελεσματικό χρόνο κατάψυξης" (t_e), π.χ. ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί η θερμοκρασία στο θερμικό κέντρο ενός προϊόντος από την αρχή του προψυκτικού σταδίου έως τη στοχεύσιμη τελική θερμοκρασία.

Ένας άλλος ορισμός βασίζεται στο χρόνο που είναι αναγκαίος για το θερμικό κέντρο ενός προϊόντος, προκειμένου αυτό να περάσει στο *στάδιο κατάψυξης*. Για να οριστεί αυτό το στάδιο, δύο θερμοκρασίες χρειάζεται να καθοριστούν : η θερμοκρασία στην οποία η διαδικασία κατάψυξης αρχίζει, και η θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό νερού έχει μετατραπεί σε πάγο. Οι Benilaqua et al (1979) καθόρισαν μια σταθερή θερμοκρασία -1°C σαν τη θερμοκρασία όπου η κατάψυξη του κρέατος αρχίζει (πχ η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία οι κρύσταλλοι πάγου έχουν μια σταθερή ύπαρξη σε ένα τροφικό υλικό), και -7°C σαν τη θερμοκρασία που το 80% του ολικού ποσού του νερού μετατρέπεται σε πάγο.

Αυτοί οι συγγραφείς καθόρισαν το χρόνο που αντιστοιχεί στο στάδιο κατάψυξης σαν το χρόνο εκφρασμένο σε πρώτα λεπτά, που είναι αναγκαίος για ένα σημείο της σάρκας να περάσει από τους -1 στους -7°C και ονόμασαν αυτό το χρόνο "χαρακτηριστικό χρόνο κατάψυξης (t_c). Αυτός ο χρόνος είναι σημαντικός για μελέτες που ασχολούνται με τα αποτελέσματα της κατάψυξης στην ποιότητα κατεψυγμένων προϊόντων, εφόσον αυτό κυρίως προσδιορίζει το μέγεθος και τη θέση κρυστάλλων πάγου. (Love 1955; Bevilacqua et al, 1979).

Είναι ευρέως αποδεχτό ότι το μέγεθος και η θέση των κρυστάλλων πάγου που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια κατάψυξης και φύλαξης είναι οι σημαντικές αιτίες για τη φθορά των κατεψυγμένων (κρέατος) προϊόντων, για παράδειγμα μέσω της καταστροφής των ινών, της ξήρανσης των κυττάρων και της έκθεσης του εσωτερικού των κυττάρων σε υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών (Love, 1995).

Ο ρυθμός κατάψυξης ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$) σε δεδομένο σημείο ενός προϊόντος ορίζεται από τον IIR (1986) σαν τη διαφορά ανάμεσα στην αρχική και τελική θερμοκρασία δια του αποτελεσματικού χρόνου κατάψυξης. Μπορεί επίσης να εκτιμηθεί από τη ταχύτητα (cm/h) της κίνησης του πάγου μέσα από ένα προϊόν.

Οι χρόνοι κατάψυξης και οι ρυθμοί των ιχθυηρών εξαρτώνται κυρίως από 1) τον τύπο κατάψυξης, 2) τη θερμοκρασία λειτουργίας του κατάψυκτη, 3) τη θερμοκρασία του προϊόντος, 4) το πάχος του προϊόντος, 5) το σχήμα του προϊόντος, 6) την περιοχή επαφής και την πυκνότητα του προϊόντος, 7) τη διαδικασία συσκευασίας του προϊόντος και 8) το είδος του ψαριού (Nicholson, 1969. IRR, 1986).

4. Ορισμός της γρήγορης κατάψυξης

Τα περισσότερα διεθνή standards και η νομοθεσία από διάφορες χώρες (συμπεριλαμβανομένης της Μεγάλης Βρετανίας), ορίζουν σαν θαλασσινά προϊόντα γρήγορης κατάψυξης εκείνα που υποβάλλονται σε διαδικασία κατάψυξης όπου (α) η « ζώνη μέγιστης κρυσταλλοποίησης του πάγου» διεξάγεται γρήγορα και (β) η θερμοκρασία στο τέλος της περιόδου κατάψυξης έχει μειωθεί στις προτεινόμενες θερμοκρασίες αποθήκευσης των -18°C .

Συνεπώς, η «γρήγορη κατάψυξη» είναι ένας γενικός όρος για τη διαδικασία κατάψυξης που μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές βιομηχανικές μεθόδους κατάψυξης, και οι οποίες κυρίως εξαρτώνται από τον τύπο του προϊόντος. Ο IIR (1986) αναφέρει ότι οι

αερόψυκτοι καταψύκτες είναι οι πιο συνηθισμένοι για την παραγωγή γρήγορης κατάψυξης ανά τεμάχιο (IQF) σε φαρικά σε σχετικά μικρούς χρόνους κατάψυξης. Η κρουγονική κατάψυξη, η οποία δίνει πολύ σύντομους χρόνους κατάψυξης, χρησιμοποιείται κυρίως για μικρά προϊόντα, όπως γαρίδες και μικρά φιλέτα (PIR 1986, Jul, 1984).

Όσο αφορά τους ρυθμούς κατάψυξης, ο IIR (1986) ορίζει τα γρήγορα κατεψυγμένα (κρέατος) προϊόντα σαν εκείνα που έχουν υποστεί μια διαδικασία κατάψυξης με ρυθμούς κατάψυξης (σε cm/h) που κυμαίνονται από 0.5 μέχρι 3 cm/h.

5. Μέθοδοι και ρυθμοί κατάψυξης

Υπάρχουν τρία συστήματα διαθέσιμα για την κατάψυξη φαριού, η επιλογή των οποίων εξαρτάται από το κόστος, τη λειτουργία και τη σκοπιμότητα, που καθορίζονται από παράγοντες όπως η περιοχή και ο τύπος των προϊόντων.

1. Αερόψυκτη κατάψυξη με τη διέλευση ρευμάτων ψυχρού αέρα πάνω από το προϊόν.
2. Κατάψυξη με επαφή ή πλάκα με την τοποθέτηση του προϊόντος σε άμεση επαφή με την πλάκα μεταλλικών καταψυκτών, μέσα από τις οποίες περνάει ψυχρό υγρό.

3. Κατάψυξη με σπρέι ή βύθιση όπου το προϊόν βυθίζεται σε άμεση επαφή με ψυκτικό υγρό.

Από την αλιευτική βιομηχανία χρησιμοποιούνται κυρίως οι δυο πρώτοι τύποι.

Αερόψυκτοι καταψύκτες

Το κυριότερο προτέρημα των αερόψυκτων καταψυκτών είναι οι πολλαπλοί τρόποι χρήσης τους. Είναι κατάλληλοι για τη δημιουργία προϊόντων με ακανόνιστα σχήματα, διαφόρων μεγεθών και με συγκεκριμένα σχήματα. Μπορούν να λειτουργήσουν είτε σε παρτίδες είτε σε συνεχή βάση, όπου χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες που λειτουργούν οι καταψύκτες από -35 μέχρι -37°C και από -35 μέχρι -40°C .

Η ομοιόμορφη κατάψυξη κατορθώνεται μόνο εάν η θερμοκρασία και η ταχύτητα του αέρα πάνω από το προϊόν είναι σταθερή. Μια ταχύτητα αέρα της τάξης των 3-5 m/s είναι συνήθως οικονομική, παρόλο που μια υψηλότερη ταχύτητα των 10-15 m/s μπορεί να δικαιολογηθεί για καταψύκτες συνεχούς ζώνης.

Πάντως, οι αερόψυκτοι καταψύκτες έχουν ελαφρώς μικρότερο ρυθμό κατάψυξης σε σύγκριση με τη κατάψυξη σε βύθιση και χρειάζονται συχνή

απόψυξη. Ένα μειονέκτημα είναι ότι μια μικρή αύξηση στην ταχύτητα του αέρα απαιτεί μεγάλη αύξηση σε ενέργεια. Μεγαλύτερη και υψηλότερη ταχύτητα αέρος μπορεί να αφυδατώσει την επιφάνεια του προϊόντος και να προκαλέσει έντονο κάψιμο από κατάψυξη.

Επιπλέον, οι αερόψυκτοι καταψύκτες καταλαμβάνουν μεγαλύτερο χώρο και απαιτούν μεγαλύτερη επιφάνεια από τους καταψύκτες-πλάκες ισοδύναμης ικανότητας.

Καταψύκτες πλάκας ή επαφής

Οι καταψύκτες πλάκας χρησιμοποιούνται για να ψύχουν όγκους, αλλά δεν έχουν τόση μεγάλη χρησιμότητα όπως οι αερόψυκτοι καταψύκτες. Είναι κάθετου ή οριζόντιου τύπου ανάλογα με τη διαρρύθμιση των πλακών. Υδραυλικά συστήματα κινούν τις πλάκες για να δημιουργήσουν μεγαλύτερη πίεση στο προϊόν και επομένως να δώσουν μεγαλύτερη πυκνότητα. Οι θερμοκρασίες κατάψυξης είναι -40°C .

Οι καταψύκτες με πλάκες είναι κατάλληλοι για κατάψυξη ομοιόμορφου σχήματος προϊόντων, αλλά όχι κατάλληλοι για ακανόνιστου σχήματος ή μη παραμορφωμένα προϊόντα. Εάν το πάχος ενός προϊόντος είναι μικρό, ο βαθμός κατάψυξης μπορεί να αυξηθεί στα επίπεδα που συναντιούνται στους

καταψύκτες αέρος. Οι καταψύκτες πλάκας συνήθως λειτουργούν σε παρτίδες και επομένως έχουν σχέση με μη παραγωγικές περιόδους και επιπλέον εργασία (Clucas, 1981)

Καταψύκτες με ράντισμα ή βύθιση

Αυτού του είδους οι καταψύκτες έχουν περιορισμένη εφαρμογή στη βιομηχανία κατάψυξης και είναι κατάλληλοι για ειδικά προϊόντα.

Παραδείγματα:

1. Καταψύκτες βύθισης

2. Κρουγονικοί καταψύκτες οι οποίοι περιλαμβάνουν:

α) Καταψύκτες υγρού αζώτου (LNF)

β) Καταψύκτες με ψυκτικό υγρό (LFF)

γ) Καταψύκτες διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).

Καταψύκτες βύθισης

Η κατάψυξη με βύθιση σε ψυγμένη άλμη πολύ συχνά χρησιμοποιείται για τη διατήρηση μεγάλων ειδών ψαριών όπως ο τόνος, τα οποία θα ξαναμπούν στη διαδικασία επεξεργασίας για να γίνουν κονσέρβες. Με αυτή τη μέθοδο είναι σημαντικό ότι το μέσον κατάψυξης θα πρέπει να

είναι τέτοιο που να μη μεταδίδονται οσμές ή γεύσεις στο προϊόν ή να επηρεάζεται η ποιότητα με οποιοδήποτε άλλο τρόπο. Όταν χρησιμοποιείται άλμη με χλωριούχο νάτριο, θα πρέπει να γίνεται προσεχτικά, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διείσδυση του άλατος στο προϊόν όταν γίνεται μετακίνησή του από την άλμη καθώς η κατάψυξη ολοκληρώνεται.

Κρυογονικοί καταψύκτες

Στη κρυογονική κατάψυξη, ένας πολύ γρήγορος βαθμός κατάψυξης επιτυγχάνεται με την έκθεση των προϊόντων είτε απαιετάριστα είτε λεπτά πακεταρισμένα σε ένα εξαιρετικά κρύο ψυκτικό (π.χ. υγρό άζωτο, ραφιναρτισμένο CCl_2F_2 , η διοξείδιο του άνθρακα) με χαμηλό σημείο βρασμού. Με αυτή τη μέθοδο το ψυκτικό ραντίζεται πάνω στο προϊόν και η απομάκρυνση θερμότητας συμπληρώνεται κατά τη διάρκεια μεταβολής της κατάστασης (υγρό σε ατμούς ή στερεό σε αέριο) από το ψυκτικό.

Η κρυογονική κατάψυξη είναι κατάλληλη μόνο για υψηλής αξίας προϊόντα όπως γαρίδες και αστακοί, είτε ολόκληρα είτε ουρές, διότι η διαδικασία είναι πιο ακριβή αλλά γρηγορότερη από οποιοδήποτε άλλες παραδοσιακές γρήγορες μεθόδους κατάψυξης (FAO, 1977, Clucas, 1981).

6. Ρυθμοί κατάψυξης και χρόνοι

Οι περισσότεροι μοντέρνοι καταψύκτες είναι ικανοί να ψύχουν γρήγορα, υπό την προϋπόθεση ότι τους χειριζόμαστε με φροντίδα και κοινή λογική. Οι διαθέσιμες πληροφορίες επίσης δείχνουν ότι ένα ευρύ φάσμα βαθμού κατάψυξης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί χωρίς σημαντικές επιδράσεις στην ποιότητα του προϊόντος. Πολύ γρήγοροι ρυθμοί κατάψυξης δεν είναι πάντα απαραίτητοι και οι χρόνοι κατάψυξης μέχρι και 24 ώρες μπορεί να γίνουν αποδεχτοί για ορισμένα προϊόντα (IIR, 1986).

Οι πίνακες 1 και 2 που ακολουθούν, παρουσιάζουν τυπικούς ρυθμούς κατάψυξης σε σχέση με το χρόνο και που μπορούν να απαντηθούν σε εμπορικούς ψύκτες για θαλασσινά προϊόντα (προσαρμοσμένο από IIR, 1986)

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Τυπικοί ρυθμοί κατάψυξης

(Πηγή IIR, 1986)

ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΨΥΞΗΣ	ΡΥΘΜΟΣ ΨΥΞΗΣ (mm/h)
Κατάψυξη σε όγκους με αερόψυκτο ψύκτη	1
Γρήγορη κατάψυξη σε κανάλι με αερόψυκτο	3 έως 5
Κατάψυξη με πλάκες	12 έως 25
Γρήγορη κατάψυξη με συνεχή αερόψυξη	15 έως 30
Κατάψυξη με υγροποιημένα αέρια	30 έως 100

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 Χρόνοι κατάψυξης για ιχθυρά

(Πηγή Nicholson, 1969)

ΠΡΟΪΟΝ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΨΥΞΗΣ	ΑΡΧΙΚΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΚΑΤΑΨΥΞΗΣ	
				ΩΡΕΣ	ΛΕΠΤΑ
Ολόκληρος μπακα- λιάρος, Μπλοκ πάχους 100 mm	Κάθετη κατάψυξη	5	-40	3	20
Ολόκληρο στρογγυ- λό ψάρι, πάχους 125 mm	Αερόψυξη 5 m/s	5	-35	5	00
Ολόκληρη ρέγκα, Μπλοκ πάχους 100 mm	Κάθετη πλάκα	5	-35	3	20
Ολόκληρη ρέγκα,	Αερόψυξη	5	-35	1	40

πάχους 50 mm σε μεταλλικό δίσκο	4 m/s				
Φιλέτα βακαλάου μπλοκ σε φύλλο πάχους 57 mm, σε κερωμένο κουτί	Οριζόντια Πλάνα	6	-40	1	20
Φιλέτα γάδου, 50 mm πάχους σε μεταλλικό δίσκο	Αερόψυξη 4 m/s	5	-35	2	05
Ολόκληρος Αστακός 500 g	Οριζόντια πλάνα	8	-40	3	00
Ολόκληρος Αστακός 500 g	Ράντισμα με υγρό άζωτο	8	-80	0	12
Σάρνια γαρίδας Πάχους 18mm	Αερόψυξη 3mm	5	-35	0	26
Γαρίδες	Ράντισμα με υγρό άζωτο	6	-80	0	05

7. Σχηματισμός και κρυσταλλοποίηση του πάγου

Η σάρκα των ψαριών περιέχει 60-80% νερό (Nicholson, 1969). Εφόσον η κύρια δράση της κατάψυξη είναι να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του νερού από τις πρωτεΐνες και να μετατραπεί σε πάγο, είναι σημαντικό να ορίσουμε τα είδη του νερού που υπάρχουν στη σάρκα.

Ο Fennema (1985) διαφοροποίησε ένα αριθμό των διαφορετικών ειδών νερού, ανάλογα με τους τύπους συνοχής που υπάρχουν στον ιστό:

α) Δομικό νερό, ακίνητο, που βρίσκεται σε διάκενες περιοχές ή σχηματίζει διακριτά μέρη των πρωτεϊνών.

β) Γειτονικό νερό, που βρίσκεται σε υδρόφιλες θέσεις και στα μικρό-τριχοειδή που αποτελούν το πρώτο υδατικό στρώμα.

γ) Πολυστρωματικό νερό, που βρίσκεται σε άλλες θέσεις του πρώτου υδατικού στρώματος, και που επίσης συμμετέχει στο σχηματισμό των επόμενων στρωμάτων.

δ) Νερό ογκώδους φάσης, που είναι όμοιο με το κανονικό ή με διάλυμα αλατόνευρου και που κρατείται με δυνάμεις συνοχής. Ρέει ελεύθερα, αλλά στην περίπτωση του εγκλωβισμένου νερού, τα μόρια κινούνται ατομικά και όχι μακροσκοπικά.

Ο ίδιος συγγραφέας όρισε σαν συνδεδεμένο νερό ή μη-ψυγμένο νερό εκείνο το μέρος του νερού που δεν παγώνει στους -40°C . Αυτό έχει μειώσει την κινητικότητά του και εμπεριέχει, σύμφωνα με τις προηγούμενες ταξινομήσεις, κλάσματα του δομικού, γειτονικού και μέρους του πολυστρωματικού νερού.

Από τη στιγμή που το μέρος του νερού που παγώνει στον ιστό περιέχει κολλοειδείς ουσίες και άλατα, το σημείο κατάψυξης στη σάρκα του ψαριού μειώνεται από -0.6 μέχρι -2.0°C . Από τη θερμοκρασία του σημείου κατάψυξης και κάτω, το νερό ψύχεται σταδιακά με τη μορφή καθαρών κρυστάλλων πάγου, δημιουργώντας, έτσι, μια βαθμιαία αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμένων ουσιών η οποία συνεχίζει να μειώνει το σημείο κατάψυξης. Ακόμα και σε μια θερμοκρασία -30°C , μόνο το 92% του

υδατικού περιεχομένου πραγματικά παγώνει στον μπακαλιάρο (83.6% νερό) και αυτό δεν περιλαμβάνει το συνδεδεμένο νερό.

Η κρυσταλλοποίηση μπορεί να γίνει μεσοκυτταρικά και / ή ενδοκυτταρικά, ανάλογα με το βαθμό κατάψυξης και την φρεσιάδα του φαριού (Love, 1966). Σε χαμηλούς βαθμούς κατάψυξης σχηματίζονται λίγα κρυσταλλικά κέντρα, αρχικά μεσοκυτταρικά. Το πάγωμα αυτού του κλάσματος του νερού αυξάνει τη συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών στο υπόλοιπο νερό, το οποίο με τη σειρά του αυξάνει την οσμωτική πίεση στο μεσοκυττάριο υγρό. Για να εξισορροπηθεί η συγκέντρωση των στερεών στο υγρό και ανάμεσα και εντός των ινών, το νερό διαχέεται από τις ίνες στα μεσοκυτταρικά διαστήματα. Αυτό το νερό παγώνει με το να «κολλάει» σε κρυστάλλους που έχουν ήδη σχηματιστεί μεγαλώνοντάς τους. Όταν η θερμοκρασία της σάρκας μειώνεται στο σημείο που να επιτρέπει το σχηματισμό ενδοκυτταρικών κρυσταλλικών κέντρων, αυτό δε συμβαίνει. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, από θερμοδυναμικής απόψεως, η αύξηση των ήδη υπαρχόντων κρυστάλλων είναι πιο πιθανή από την διαδικασία σχηματισμού νέων επιπλέον κέντρων κρυσταλλοποίησης. Γι αυτό, σε συνθήκες αργής κατάψυξης μεγάλοι κρυστάλλοι σχηματίζονται κυρίως μεσοκυττάρια (Bevilaqua et al, 1979, Petrovic et al, 1993).

Κατά τη διάρκεια της «γρήγορης» κατάψυξης, η αφαίρεση της θερμοκρασίας είναι αρκετή ώστε να γίνει ή έναρξη του σχηματισμού παγοκρυστάλλων και μέσο- και ενδοκυτταρικά ταυτόχρονα, αλλά εφόσον δεν υπάρχει αρκετός χρόνος το νερό να φύγει από τις ίνες, ξαναπαγώνει κυρίως ενδοκυτταρικά (Petrovic et al, 1993). Γι αυτό, η γρήγορη κατάψυξη δημιουργεί πολλούς μικρούς κρυστάλλους, που βρίσκονται μεσοκυτταρικά σε προ-ψυγμένα ψάρια και μεσοκυτταρικά και ενδοκυτταρικά σε μετα-ψυγμένα ψάρια (Love, 1955, 1966; Bevilacqua, 1980).

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΑ
ΙΧΘΥΗΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΚΑΙ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Η δράση χαμηλών θερμοκρασιών, προκαλεί φυσικές, χημικές και βιοχημικές μεταβολές στη σάρκα των αλιευμάτων.

1. Φυσικές μεταβολές και αλλοιώσεις

Οι κυριότερες φυσικές μεταβολές που παρατηρούνται στα κατεψυγμένα προϊόντα σχετίζονται κυρίως με τα φυσικά χαρακτηριστικά που επηρεάζονται από το σχηματισμό του πάγου μεταξύ των ιστών, της αφυδάτωσης των ιστών και τα φυσικά χαρακτηριστικά του νερού.

a. Σχηματισμός παγοκρυστάλλων

β. Αύξηση της συνεκτικότητας των ιστών

γ. Αύξηση του όγκου

Από τον σχηματισμό των κρυστάλλων πάγου, έχει παρατηρηθεί μία μέση αύξηση κατά 6% του ολικού προϊόντος.

δ. Αποχρωματισμός

Η κατάψυξη επηρεάζει το χρώμα των αλιευμάτων. Έχει δειχθεί ότι η ένταση του αποχρωματισμού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (είδος αλιεύματος, μέσο κατάψυξης ή διατήρησης κτλ).

ε. Απώλεια γευστικών και αρωματικών ουσιών

Η γεύση και το άρωμα μειώνονται αισθητά στα κατεψυγμένα αλιεύματα.

στ. Σκληρότητα κατά τη μύσηση

Γενικώς η σκληρότητα των κατεψυγμένων αλιευμάτων αυξάνεται (σε σχέση με τα νωπά) αν και υπάρχουν αρκετά μεγάλες διαφοροποιήσεις ανά είδος.

ζ. Μεταβολές της θερμοαγωγιμότητας και της ειδικής θερμότητας

Παρατηρείται αύξηση των μεγεθών σε κατεψυγμένα αλιεύματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα νωπά.

η. Αφυδάτωση

Στα κατεψυγμένα προϊόντα παρατηρείται απώλεια βάρους που οφείλεται στην αφυδάτωση των ιστών. Η μεγαλύτερη αποδεδειγμένη απώλεια

βάρους από τη στιγμή της κατάψυξης του προϊόντος έως την κατανάλωσή του κυμαίνεται μεταξύ 1,5% και 2%, προκειμένου να μην υπάρξει υποβάθμιση της ποιότητας.

2. Χημικές – Βιοχημικές μεταβολές και αλλοιώσεις

Οι χημικές μεταβολές που παρατηρούνται στα κατεψυγμένα προϊόντα είναι συνάρτηση της ποιότητας της κατάψυξης και των συνθηκών διατήρησης. Οι χημικές μεταβολές επηρεάζουν καθοριστικά την ποιότητα των αλευμάτων και αφορούν στη μετουσίωση των πρωτεϊνών και την οξείδωση των λιπών (λιπιδίων, λιπαρών οξέων κτλ).

a. Μετουσίωση των πρωτεϊνών των κυττάρων

Με τον όρο «μετουσίωση των πρωτεϊνών» δηλώνεται η καταστροφή της δευτεροταγούς, τριτοταγούς και τεταρτοταγούς δομής των πρωτεϊνών, η οποία και περιέχει την καταστροφή των ειδικών δεσμών (δισουλφιδικών, δεσμών υδρογόνου, δυνάμεων Van der Waals κλπ) μεταξύ των αμινοξέων που συνιστούν τις πρωτεΐνες, αλλά και των αλυσίδων των πρωτεϊνών (στις περιπτώσεις που μία πρωτεΐνη αποτελείται από περισσότερες από μία πολυπεπτιδικές αλυσίδες). Κατά τη μετουσίωση χάνεται η χαρακτηριστική δομή της πρωτεΐνης στο χώρο και στο επίπεδο.

Έτσι προκαλείται καταστροφή και αποικοδόμηση των ζωικών ιστών, με άμεσο αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος. Η κύρια αιτία πρόκλησης της μετουσίωσης στη δομή μιας πρωτεΐνης είναι οι μεταβολές της θερμοκρασίας, η φρεσιότητα της πρώτης ύλης, η ταχύτητα της κατάψυξης, οι συνθήκες διατήρησης, και οι συνθήκες απόψυξης.

β. Αλλοιώσεις των λιπών

Οι κυριότερες αλλοιώσεις των λιπών αφορούν στην οξείδωση και στην υδρόλυσή τους.

Οι τοξικές δράσεις που παρατηρούνται στον άνθρωπο από οξειδωμένα λίπη οφείλονται στην αντιβιταμινική επίδραση που έχουν αυτά. Πραγματικά η παρουσία οξειδωμένων λιπών προκαλεί οξείδωση των λιποδιαλυτών βιταμινών, με αποτέλεσμα την καταστροφή τους.

Η κυριότεροι τύποι χημικών αντιδράσεων είναι η υδρόλυση των εστέρων των λιπαρών οξέων (γλυκερίδια, φωσφολιπίδια), η οξείδωση β-κετονική και ο σχηματισμός των υπεροξειδίων.

Η εκτίμηση της οξείδωσης των λιπών γίνεται με τον προσδιορισμό της οξύτητας, τον δείκτη των υπεροξειδίων και με διάφορες ειδικές έγχρωμες αντιδράσεις. Η οξείδωση των λιπών συμβαίνει και σε

θερμοκρασίες πολύ κατώτερες των 0°C. Τα υπεροξειδία είναι ασταθή προϊόντα και διασπώνται με ταχύς ρυθμούς.

Η υδρόλυση των λιπών οφείλεται στη δράση του ενζύμου λιπάση που βρίσκεται στα κύτταρα των ψαριών.

Η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) έχει δειχθεί ότι αυξάνεται στα κατεψυγμένα ψάρια κατά τη διάρκεια της διατήρησης (Brocklesby).

Ο δείκτης οξύτητας των λιπών σε νωπά ψάρια και σε ψάρια που πρόσφατα καταψύχθηκαν έχει τιμή περίπου 0.1. Ο ίδιος δείκτης αυξάνεται σε περίπου 5.0 σε κατεψυγμένα ψάρια μετά από διατήρηση 3 μηνών, ενώ ανέρχεται σε 8.0 έως 14.0 μετά από 6-12 μήνες. Τέλος, για διατήρηση κατεψυγμένων ψαριών για 2 χρόνια, ο δείκτης οξύτητας ανέρχεται σε 40.0 έως 80.0 (Dyer W. και Fraser D. – 1959).

Η οξείδωση των λιπών στα κατεψυγμένα ψάρια οφείλεται στην δράση του οξυγόνου και του αέρα και αφορά κυρίως στα λίπη που βρίσκονται κάτω από το δέρμα, αφού αυτά είναι περισσότερο εκτεθειμένα από τα αντίστοιχα λίπη της σάρκας των ψαριών. Σε είδη που περιέχουν περισσότερα ακόρεστα οξέα και ελεύθερα λιπαρά οξέα, η οξείδωση των προϊόντων είναι ταχύτερη.

Από χημική άποψη η οξείδωση των λιπών χαρακτηρίζεται από σαπωνοποίηση των τριγλυκεριδίων. Τα προϊόντα της σαπωνοποίησης οξειδώνονται με τη σειρά τους από το οξυγόνο του αέρα.

Η οξείδωση των λιπών διακρίνεται σε 2 βασικούς τύπους · ο αλδεϋδικός ή αυτοοξειδωτικός τύπος και ο κετονικός τύπος.

Η οξείδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων από το οξυγόνο οδηγεί στο σχηματισμό ενός υπεροξειδίου.

γ. Παράγοντες που ενεργοποιούν την οξείδωση των λιπών

Η ενεργοποίηση της οξείδωσης των λιπών προκαλείται από διάφορους παράγοντες.

- Ιόντα βαρέων μετάλλων: Η παρουσία τους επιταχύνει τους ρυθμούς οξείδωσης.
- Συγκέντρωση του άλατος: Η παρουσία του άλατος ευνοεί την οξείδωση.
- Παρουσία συστατικών του αίματος: Η παρουσία συστατικών του αίματος ενεργοποιεί την οξείδωση.
- Αφυδάτωση: Η αφυδάτωση ευνοεί την οξείδωση.

- Θερμοκρασία συντήρησης: Η οξείδωση των λιπών επιβραδύνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.

δ. Μέσα προστασίας από την οξείδωση των λιπών

Οι κυριότεροι τρόποι και μέσα προστασίας εναντίον της οξείδωσης των λιπών είναι επιγραμματικά:

- Το γλασσάρισμα (επίπαγος)
- Η διατήρηση σε ατμόσφαιρα αδρανών αερίων
- Η επένδυση με ζελατινοποιημένες ουσίες
- Η χρήση αντιοξειδωτικών ουσιών (πχ ασκορβικό οξύ, γαλλικό οξύ)
- Η συσκευασία.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ1. Υλικά

Τσιπούρες ιχθυοκαλλιέργειας (εννέα άτομα) μέσου βάρους 417.1 g λήφθηκαν από ένα τοπικό ιχθυοτροφείο (NIREUS, Astakos, Greece). Παραλήφθηκαν στον εργαστήριο την ίδια μέρα της εξαλίευσης, πακεταρισμένες σε τριμμένο πάγο και αποθηκεύτηκαν σε ένα οικιακό ψυγείο (+4°C) για τρεις μέρες. Μετά το τέλος της νεκρικής ακαμψίας, κόπηκαν σε φιλέτα (διατηρήθηκε και το δέρμα τους), ζυγίστηκαν μεταξύ δύο φύλλων αλουμινόχαρτου και το καθένα συσκευάστηκε σε σακούλα πολυαιθυλενίου υπό κενό.

Στη συνέχεια, τα αριστερά μισά φιλέτα καταψύχτηκαν στους -80°C (ταχεία κατάψυξη) και τα δεξιά μισά στους -20°C μονωμένα σε ένα πολυεστερικό κουτί γεμάτο με γυάλινο μαλλί (αργή κατάψυξη). Κατά τη διάρκεια της κατάψυξης η θερμοκρασία στο θερμικό κέντρο των φιλέτων καταγραφόταν με ένα καταγραφικό θερμόμετρο. Τα κατεψυγμένα φιλέτα αποψυχθήκαν στους +4°C για 12 ώρες και ακολούθως ζυγίστηκαν. Προκειμένου να μειωθεί η διακύμανση των μετρήσεων εξ αιτίας της ποικιλότητας μεταξύ των ψαριών, τα φιλέτα μοιράστηκαν σε έξι παρτίδες που

η κάθε μια περιλάμβανε τρία διαφορετικά φιλέτα από κάθε διαφορετικό ρυθμό κατάψυξης (-80 ή -20°C). Μετά, τα φιλέτα κάθε παρτίδας αποδερματίστηκαν και έγιναν κιμάς. Ακολούθως ο κιμάς ανακατεύτηκε καλά και χωρίστηκε σε δύο ίσα τμήματα. Το τμήμα χρησιμοποιήθηκε αμέσως για τον προσδιορισμό της υγρασίας και της απώλειας των υγρών ύστερα από φυγοκέντρηση. Το άλλο τμήμα σφραγίστηκε σε σακούλα πολυαιθυλενίου υπό κενό και διατηρήθηκε σε -80° C μέχρι να αποψυχθεί για τις λοιπές αναλύσεις.

2. Μέθοδοι

α. Προσδιορισμός ρυθμού κατάψυξης

Κατά τη διάρκεια κατάψυξης η θερμοκρασία στο θερμικό κέντρο των φιλέτων καταγραφόταν με θερμοστοιχεία τύπου K (διαμέτρου 0.5 mm), που ήταν συνδεδεμένα με θερμοόμετρο της Comark, U.K. μοντέλο KM 1239.

Ο χρόνος κατάψυξης καθορίστηκε σαν τον χρόνο που μεσολαβούσε για να κατέλθει η θερμοκρασία στο θερμικό κέντρο του ψαριού από την αρχική του θερμοκρασία μέχρι τους -18 °C.

Το πάχος των φιλέτων μετρήθηκε στο μεγαλύτερο ύψος ανάμεσα στη αριστερή και δεξιά επιφάνεια τους.

μισό πάχος του φιλέτου (cm)

Ρυθμός κατάψυξης (cm/h) = -----

χρόνος κατάψυξης (h)

β. Προσδιορισμός περιεκτικότητας νερού και απώλεια υγρών ύστερα από φυγοκέντρηση (ΑΥΦ).

Η περιεκτικότητα νερού στα κατεψυγμένα και μετά ξεπαγωμένα δείγματα καθορίστηκε από τη διαφορά βάρους δείγματος ιχθυοκυμά (2 g) πριν και μετά από 24 h στους 105°C. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν σε γραμμάρια νερού / 100 g σάρκας (g νερού / 100 g σάρκας).

Τα φιλέτα ζυγίζονταν πριν τη κατάψυξη και μετά την απόψυξη. Η απώλεια υγρών απόψυξης εκφράστηκε σαν το υγρό που απωλέσθηκε κατά την απόψυξη σε σχέση με το περιεχόμενο του νερού που παρακρατήθηκε στους ιστούς των φιλέτων μετά την απόψυξη. Το υγρό που απελευθερώθηκε θεωρήθηκε σαν η διαφορά βάρους ανάμεσα στα φρέσκα και στα

κατεψυγμένα/ αποψυγμένα φιλέτα. Το υγρό που παρακρατήθηκε υπολογίσθηκε από την υγρασία (%) αποψυγμένων φιλέτων.

Η ΑΥΦ καθορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τον Cheng et al., 1979. Μια ποσότητα ιχθυοκυμά (5g) ζυγίστηκε με ακρίβεια σε προ-στεγνωμένο φυγοκεντρικό σωλήνα και μετά φυγοκεντρήθηκε σε 28.000 X g για 30 λεπτά στους +4°C. Το υγρό που ελευθερώθηκε μετά τη φυγοκέντρωση αφαιρέθηκε και η απώλεια βάρους πριν και μετά την φυγοκέντρωση θεωρήθηκε σαν το απελευθερωμένο νερό. Το παρακρατημένο νερό θεωρήθηκε ως η διαφορά ανάμεσα στο αρχικό περιεχόμενο νερού στο δείγμα και του απελευθερωμένου νερού. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως απελευθερωμένο / παρακρατημένο νερό (%).

γ. Προσδιορισμός εκχυλιστικής πρωτεΐνης σε διάλυμα NaCl 5%

Μια ποσότητα ιχθυοκυμά (3g) ομογενοποιήθηκε με 30 ml παγωμένου διαλύματος NaCl 5% (w/v), pH 7 για 4 λεπτά χρησιμοποιώντας ένα Omni-mixer (μοντέλο 17106 – με 20 mm διάμετρο στελέχους ομογενοποίησης, μοντέλο 15201.) Για να αποφευχθεί η υπερθέρμανση κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης, το δοχείο που περιείχε το δείγμα τοποθετήθηκε σε πάγο

και κάθε 30 δευτερόλεπτα μίξης ακολουθούσε ένα διάλειμμα 30 δευτερολέπτων. Ένα μέρος του διαλύματος (25 ml) φυγοκεντρήθηκε σε 2300 X g για 30 λεπτά στους +4°C. Ποσότητα από το υπερκείμενο (5ml) αναλύθηκε για την παραγόμενη πρωτεΐνη χρησιμοποιώντας την τεχνική Kjeldahl (AOAC, 1979). Οι ολικές πρωτεΐνες προσδιορίστηκαν από 1g ιστού φαριού χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική. Η αναλογία της παραγόμενης προς τις ολικές πρωτεΐνες υποδείκνυε την πρωτεϊνική διαλυτότητα.

Το πρωτεϊνικό περιεχόμενο προσδιορίστηκε ως εξής:

Όγκος 5ml του υπερκείμενου, μεταφέρθηκε σε σωλήνα 250 ml, ο οποίος περιείχε μια ταμπλέτα καταλύτη Kjeldahl. Όγκος 15ml πυκνού H₂SO₄ και 3ml 35% (w/v) H₂O₂ προστέθηκαν μετά. Στη συνέχεια, ο σωλήνας τοποθετήθηκε σε συσκευή (DH6, Velp Scientifica, Italy) προθερμασμένη σε 410°C και το μείγμα ηρέμησε μέχρι που έγινε καθαρό (30 περίπου λεπτά αφομοίωσης). Μετά ο σωλήνας αφαιρέθηκε από τη συσκευή και κρύωσε σε θερμοκρασία δωματίου. Προστέθηκε όγκος 50 ml απεσταγμένου νερού και ο σωλήνας προσαρμόστηκε σε συσκευή απόσταξης ατμού (Vapodest 20, Gerhardt, Germany). Μια φιάλη 250ml που περιείχε 25ml διαλύματος 4% (w/v) H₃BO₃ αναμεμειγμένο με 20 μl δείκτη

τιτλοδότησης για αμμωνία (Merck) τοποθετήθηκε σε πλατφόρμα υποδοχής. Όγκος 75ml διαλύματος NaOH 32% (w/v) διοχετεύτηκε από τη μονάδα απόσταξης ατμού στο σωλήνα αφομοίωσης και έγινε απόσταξη, έως ότου να συλλεχθεί όγκος 100ml εκχυλίσματος (3 λεπτά χρόνος απόσταξης). Το διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με στάνταρ διάλυμα 0.1 N HCl, έως το τελικό σημείο ισορροπίας (ουδέτερο γκρι). Ομοίως ετοιμάστηκε και τιτλοδοτήθηκε διάλυμα-μάρτυρας.

Το περιεχόμενο της ολικής πρωτεΐνης των φιλέτων της τσιπούρας υπολογίστηκε από 1g δείγματος, ζυγισμένο με ακρίβεια σε ένα φίλτρο, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράψαμε παραπάνω.

Το ποσοστό της πρωτεΐνης στα δυο σετ προσδιορισμού υπολογίστηκε ως

εξής:

$$\text{Εκχυλίσμη πρωτεΐνη (\%)} = \{(V_A - V_B) \times 1.401 \times N \times (40 + M) \times 6.25\} / (10 \times W)$$

$$\text{Σύνολο πρωτεΐνης: (\%)} = (V_A - V_B) \times 1.401 \times N \times 6.25 / W$$

Όπου:

V_A και V_B ήταν οι όγκοι σε ml των οξέων του δείγματος και του μάρτυρα αντίστοιχα

1.401 ήταν το μεq βάρος του αζώτου x 100 (%)

N ήταν η κανονικότητα του οξέος π.χ. 0.1 N

W ήταν το βάρος του δείγματος σε g

M ήταν το περιεχόμενο σε υγρασία στο δείγμα.

Τα αποτελέσματα της εκχυλίσιμης σε αλάτι πρωτεΐνης εκφράστηκαν σαν ποσοστό της ολικής πρωτεΐνης χρησιμοποιώντας τον εξής τύπο:

$$\text{Εκχυλίσιμη πρωτεΐνη (\%)} = \text{Εκχυλίσιμη πρωτεΐνης (\%)} / \text{ολική πρωτεΐνη (\%)} \times 100$$

Η εκχυλίσιμη πρωτεΐνη και η ολική πρωτεΐνη από κάθε εκχύλισμα και φιλέτο προσδιορίστηκαν από δύο φορές.

δ. Μετρήσεις για των μεταβολών των λιπιδίων.

Για τον υπολογισμό των μεταβολών των λιπιδίων επιλέχτηκαν τρεις παράμετροι. Ο δείκτης υπεροξειδίων, η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και ο δείκτης TBA. Οι δυο πρώτοι παράμετροι προσδιορίστηκαν στα λιπίδια που εξήχθησαν από τα πολτοποιημένα δείγματα με τη μέθοδο που περιέγραψαν οι Bligh and Dyer (1959).

- *Παραλαβή λιπιδίων*

Ιχθυοκυμάς (50g) ομογενοποιήθηκε σε Ultra Turax ομογενοποιητή για 2 λεπτά με ένα μείγμα 160ml μεθανόλης (M), 80ml χλωροφόρμιου (C), και 29 ml νερού (W) σε μια αναλογία 2 : 1 : 0.8 (M/C/W).

Ακολούθως στο μείγμα προστέθηκαν 80ml χλωροφόρμιου και μετά από μείξη ενός λεπτού, προστέθηκαν 80ml νερού για να δώσουν αναλογία 2 : 2 : 1.8 (M/C/W). Η μείξη συνεχίστηκε για 30 δευτερόλεπτα. Το ομογενοποιημένο δείγμα φιλτραρίστηκε μέσα από ένα χαρτί με γυάλινες ίνες (Whatman NO.4) σε μια χοάνη Buchner με ελαφριά αναρρόφηση. Το διήθημα μεταφέρθηκε σε μια χοάνη 1000ml και αφέθηκε σε ηρεμία για τον διαχωρισμό των στιβάδων. Το χλωροφορμικό στρώμα μεταφέρθηκε σε ένα στρογγυλό μπουκάλι του ενός λίτρου και το χλωροφόρμιο εξατμίστηκε σε

συσκευή απόσταξης υπό κενό και διατηρώντας τη θερμοκρασία του δείγματος από 35 μέχρι 40°C. Όταν σχεδόν όλο το χλωροφόρμιο είχε αφαιρεθεί, το περιεχόμενο μεταφέρθηκε με χλωροφόρμιο σε ένα στρογγυλό μπουκάλι των 100ml και συνεχίστηκε η εξάτμιση του διαλύτη.

Μετά την πλήρη εξάτμιση του χλωροφόρμιου, τα λιπίδια μεταφέρθηκαν με μικρή ποσότητα χλωροφόρμιου σε ένα σωλήνα 15ml με καπάκι πολυπροπυλενίου. Στη συνέχεια, ο αέρας αντικαταστάθηκε με άζωτο και τα λιπίδια αποθηκεύτηκαν στους -80°C μέχρι να γίνει η ανάλυση.

- Προσδιορισμός της τιμής του Υπεροξειδίου

Ένα g δείγματος λαδιού ζυγίστηκε με ακρίβεια σε ένα κωνικό μπουκάλι 250 ml με πώμα και προστέθηκαν 20ml χλωροφόρμιου για να διαλυθούν τα λιπίδια. Το μπουκάλι αναδεύτηκε για 30 δευτερόλεπτα και μετά προστέθηκε μίγμα οξικού οξέος και χλωροφόρμιου σε αναλογία 3:2. Ένα ml ένυδρου ιωδιούχου νατρίου προστέθηκε και το μπουκάλι αναδεύτηκε για περίπου 20 δευτερόλεπτα και παρέμεινε στο σκοτάδι για 30 λεπτά. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, 100 ml αποσταγμένου νερού προστέθηκαν και το ιώδιο που ελευθερώθηκε, τιτλοδοτήθηκε με διάλυμα

0.002 N θειοθειικού νατρίου. Σα δείκτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αμύλου 1% (w/v). Η τιμή του υπεροξειδίου υπολογίστηκε ως εξής:

$$\frac{1000X(S-B) \times N}{W} \text{ meq Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{kg λιπιδίων}$$

Τιμή υπεροξειδίου = -----

W

Όπου : S είναι το δείγμα σε ml,

B είναι ο μάρτυρας σε ml,

N είναι η κανονικότητα του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

W είναι το βάρος των λιπιδίων στο δείγμα, σε γραμμάρια.

- Προσδιορισμός του περιεχόμενου σε Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα

Το περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των Lowry and Tinsley (1976).

Κλάσμα δείγματος (0.2 g λιπιδίων) ζυγίστηκε με ακρίβεια σε ένα σωλήνα πολυπροπυλενίου 15ml με καπάκι. Οποιοδήποτε ίχνος διαλυμένης ουσίας (χλωροφόρμιο) αφαιρέθηκε με διοχέτευση αζώτου. Προστέθηκαν ακριβώς 5 ml βενζενίου και ο σωλήνας αναδεύτηκε για να διαλυθεί το δείγμα. Μετά, 1ml οξικού χαλκού προστέθηκε και το διφασικό σύστημα αναδεύτηκε για 2 λεπτά. Αφού φυγοκεντρήθηκε για 5 λεπτά σε 1400 X g, η απορροφητικότητα του υπερκείμενου διαβάστηκε στα 715nm. Η συγκέντρωση του περιεχομένου FFA του δείγματος (εκφραζόμενο σαν mg ελαϊκού οξέος ανά 100 γρ ιχθυέλαιου) προσδιορίστηκε από την καμπύλη αναφοράς που προετοιμάστηκε με τη χρήση ελαϊκού οξέος (O-1008, Sigma, Biochemicals) (Πίνακας 1). Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σαν g FFA / 100 g λιπιδίων.

- Προσδιορισμός περιεχομένου σε θειοβαρβιτουρικό οξύ

α) Προετοιμασία αποστάγματος

Ιχθυοκυμάς (5g) ομογενοποιήθηκε με 20ml κρύου 7.5% (w/v) τριχλωροξικού οξέος (TCA) για 0.5 λεπτά και φιλτραρίστηκε με διηθητικό χαρτί Whatmann No1.

β) Αντίδραση θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA)

Όγκος TBA αντιδραστηρίου (0.5 ml 0.02M 2-θειοβαρβιτουρικού οξέος σε αποσταγμένο νερό) ανακατεύτηκε με 0.5ml διηθήματος σε σωλήνα Eppendorf 2ml, ο οποίος σφραγίστηκε καλά και τοποθετήθηκε για 40 λεπτά σε υδατόλουτρο με ζεστό νερό (70°C). Η απορρόφηση μετρήθηκε στα 538 nm μετά την κατάψυξη σε νερό βρύσης για 10 λεπτά. Θολά δείγματα φυγοκεντρήθηκαν σε 10,000 X g για 15 λεπτά στους 4°C.

γ) Μετρήσεις

Το περιεχόμενο μαλονικής διαλδεΐδης (MDA) στο διήθημα προσδιορίστηκε από την ευθεία παλινδρόμησης (πίνακες 2-3) με τη χρήση TEP (1,1,3,3 τετραεθοξυπροπάνιο). Η συγκέντρωση MDA στο δείγμα,

εικφραζόμενο σαν $\mu\text{moles MDA}/100 \text{ g}$, υπολογίστηκε με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{TBARS } (\mu\text{moles}/100\text{g}) = C_{0.5} * \{[(WC_s * W_s) + V * 0.5^{-1}]\} * (100 * W_s^{-1})$$

Όπου:

$C_{0.5}$: το περιεχόμενο MDA σε 0.5ml του διηθήματος σε μmoles

WC_s : το περιεχόμενο νερό του δείγματος, επί τοις εκατό

W_s : το βάρος του δείγματος σε g

V : ο όγκος του αποσταγμένου διαλύματος σε ml

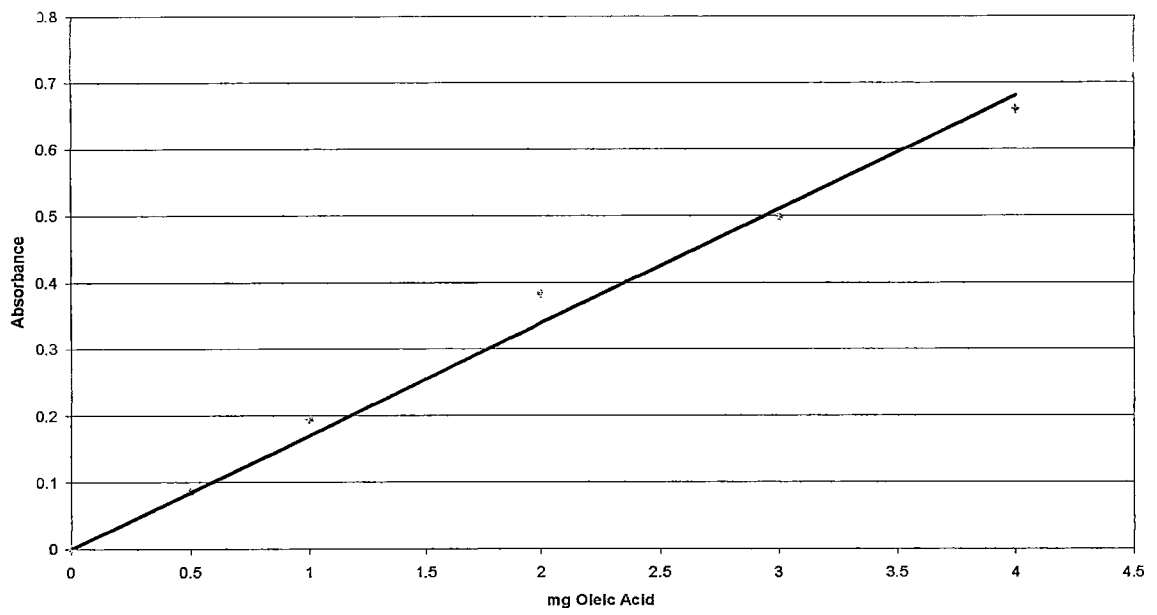
Τέσσερις προσδιορισμοί ανά απόσταγμα και κατεργασία εκτελέστηκαν.

δ) Στατιστική ανάλυση

Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με τη χρήση paired t-test και διαφορές εδραιώθηκαν σε επίπεδο σημαντικότητας τιμής p μικρότερης του 0,05.

Figure 1. Free Fatty Calibration Curve

$$y = 0.17x$$
$$R^2 = 0.9905$$



(Πίνακας 2)

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**1. Διαφορές στους ρυθμούς κατάψυξης**

Οι ρυθμοί κατάψυξης ήταν 2.06 cm/h για δείγματα καταψυγμένα σε βαθιά κατάψυξη και 0.02 cm/h για τα δείγματα καταψυγμένα σε μονωμένα πολυεστερικά κουτιά (πίνακας 1). Το μέσο πάχος των φιλέτων ήταν 1.5 cm και ο χρόνος, που απαιτείτο για να περάσει το θερμικό κέντρο των δειγμάτων τη ζώνη της μέγιστης κρυσταλλοποίησης (από 0°C -5°C) ήταν 13,2 για τη βαθιά κατάψυξη και 990 λεπτά για τα φιλέτα που καταψύχθηκαν στο πολυεστερικό περιέκτη. Επομένως, κατάψυξη στους -80°C επιτάχυνε το ρυθμό κατάψυξης περίπου 100 φορές και μείωσε το χρόνο έκθεσης στη ζώνη της μέγιστης κρυσταλλοποίησης 76 φορές από ότι τα καταψυγμένα δείγματα στους -20°C και μονωμένα σε πολυεστερικά κουτιά.

Οι ρυθμοί κατάψυξης, οι οποίοι επιτυγχάνονται με κοινές βιομηχανικές μεθόδους για τη ταχεία κατάψυξη των αλιευτικών προϊόντων, είναι ανάμεσα στο 1.5 με 3 cm/h. Επομένως, ο ρυθμός κατάψυξης που επιτεύχθηκε για να καταψυχθούν δείγματα στους -80°C είναι μέσα στο φάσμα των βιομηχανικών ρυθμών ταχείας κατάψυξης (International Institute of Refrigeration 1986).

Παρόλο που η ταχεία κατάψυξη χρησιμοποιείται ευρέως, η κατάψυξη αλλευτικών προϊόντων με αργούς ρυθμούς είναι μέθοδος που ακόμα χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, ρυθμοί κατάψυξης των 0.1 cm/h ή και λιγότερο είναι τυπικές για κατάψυξη μεγάλων όγκων ψαριών σε αερόψυκτους καταψύκτες. Είναι επίσης διαθέσιμο από την Διεθνή Βιβλιογραφία ότι ο χρόνος κατάψυξης μέχρι 26 ώρες, δεν επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα των προϊόντων. Η κατάψυξη των δειγμάτων σε ακίνητο αέρα στους -20°C σε πολυεστερικά κουτιά, έδωσε χρόνο κατάψυξης 2070 λεπτά (περίπου 34 ώρες) και ρυθμό κατάψυξης 0.02 cm/h. Συνεπώς, οι πειραματικές συνθήκες, που δημιουργήθηκαν για να καταψυχθούν τα φιλέτα τσιπούρας, παράγαγαν ρυθμούς κατάψυξης που μπορούν να συναντηθούν και βιομηχανικά κάτω από πολύ αργές συνθήκες κατάψυξης. Επίσης, παράγαγαν, χρόνο κατάψυξης μεγαλύτερο των 26 ωρών, το όριο δηλαδή που θεωρείται ότι μπορούν να εμφανισθούν διαφορές στην ποιότητα αλλευτικών προϊόντων κατεψυγμένα με αργούς και γρήγορους ρυθμούς κατάψυξης.

Πίνακας 1

Πειραματικές συνθήκες για την κατάψυξη της τσιπούρας (*Sparus aurata*)

Θερμοκρασία Κατάψυξης (°C)	Παρατηρούμενος χρόνος κατάψυξης ¹ (λεπτά)	Χρόνος από 0 έως -5°C(λεπτά)	Ρυθμός κατάψυ (cm/h)
-80	21.9	13	2.06
-20	2070	990	0.02

Σημειώσεις του πίνακα:

¹ από αρχική θερμοκρασία +11°C για να επιτευχθεί κεντρική θερμοκρασία -18° C.

² ο ρυθμός κατάψυξης υπολογίστηκε διαιρώντας το μισό πάχος των φιλέτων με το χρόνο κατάψυξης που παρατηρήθηκε.

2. Αλλαγές στις φυσικές και χημικές παραμέτρους

Οι αλλαγές στις φυσικές και χημικές παραμέτρους συνοψίζονται στον πίνακα 2.

Οι απώλειες των υγρών, που παρατηρήθηκαν από την απόψυξη των φιλέτων που καταψύχθηκαν με αργό ρυθμό, ήταν σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές, που παρατηρήθηκαν από τη γρήγορη κατάψυξη ($P=0.0146$). Αντίστροφα, η μέση τιμή της ΑΥΦ από τα βραδέως κατεψυγμένα φιλέτα τσιπούρας ήταν μικρότερη από αυτή των ταχέως κατεψυγμένων. Διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι η αργή κατάψυξη έχει ως αποτέλεσμα περισσότερες απώλειες υγρών απόψυξης από την γρήγορη κατάψυξη και λιγότερα υγρά ύστερα από πίεση των αποψυγμένων μυϊκών ιστών σε σχέση με τα ταχέως κατεψυγμένα κρέατα (Khan, 1977; Petrovic, 1993). Στην παρούσα μελέτη, οι ΑΥΦ καταγράφηκαν μετά την απόψυξη, δηλ. αφού τα φιλέτα είχαν χάσει μέρος του αδέσμευτου ή ελαφρώς δεσμευμένου νερού. Αυτές οι μετρήσεις μπορούν να θεωρηθούν δείκτες της κατάστασης της υπολειπόμενης ποσότητας του ελαφρώς δεσμευμένου νερού στα ξεπαγωμένα φιλέτα όπως αναφέρει ο Petrovic 1993 για το κατεψυγμένο μοσχάρι. Από τη στιγμή που η δυνατότητα κατακράτησης νερού ενός μυός είναι ενδεικτική του ελαφρώς δεσμευμένου νερού στις πρωτεΐνες (Trout 1988), οι ολικές απώλειες κατά τη διάρκεια της απόψυξης και της φυγοκέντρωσης θεωρήθηκαν σαν μέτρο της ικανότητας κατακράτησης νερού των φρέσκων και των κατεψυγμένων φιλέτων τσιπούρας (Ciarlo et al, 1985). Αυτή η παράμετρος ήταν παρόμοια και στις

δύο πειραματικές ομάδες ($P < 0.05$). Αφού οι αλλαγές στην ικανότητα κατακράτησης νερού είναι πολύ ευαίσθητοι δείκτες των αλλαγών στα φορτία και στη δομή των ινωδών πρωτεϊνών (Hamm, 1975), τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι χρόνοι κατάψυξης δεν επηρεάζουν τις ιδιότητες των ινωδών πρωτεϊνών των φιλέτων τσιπούρας. Αυτή η ένδειξη ερευνήθηκε περαιτέρω με αναλύσεις σχετικές με τις ινώδεις πρωτεΐνες και τα συσσωματώματά τους.

Η διαφορά στη διαλυτότητα της πρωτεΐνης σε 5% NaCl (pH=7) ανάμεσα στις δυο ομάδες δειγμάτων δεν ήταν σημαντική ($P = 0.054$).

Οι Wagner και Anon, (1985) ανακάλυψαν ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές σε διαλυτές πρωτεΐνες σε άλας, κατεψυγμένου μοσχαριού σε διαφορετικούς χρόνους κατάψυξης. Οι Pan και Yeh (1993), ερευνώντας τα αποτελέσματα των μεθόδων κατάψυξης στη διαλυτότητα των ινωδών πρωτεϊνών σε γαρίδες, έδειξαν ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές αμέσως μετά την κατάψυξη ανάμεσα σε γαρίδες κατεψυγμένες σε τιμές από 3.41 μέχρι 16.1 cm/h. Οι Tejada et al, 2003 επίσης έδειξαν ότι δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές στις διαλυτές πρωτεΐνες σε άλας ανάμεσα στις φρέσκιες και κατεψυγμένες στους -20°C τσιπούρες όταν το ψάρι αποψύχθηκε αμέσως μετά την κατάψυξή του. Αυτά τα ευρήματα και τα αποτελέσματα της παρούσης μελέτης μπορεί να προτείνουν ότι οι χρόνοι

κατάψυξης δεν προκάλεσαν συσσωμάτωση των ινωδών πρωτεϊνών των φιλέτων της τσιπούρας αμέσως μετά την κατάψυξη. Παρόλο που περισσότερη έρευνα απαιτείται για να στηριχτεί αυτός ο ισχυρισμός, μπορεί να συσχετιστεί με τον πολύ μικρό χρόνο που τα φιλέτα παρέμειναν σε κατεψυγμένη κατάσταση. Οι Love (1958b) και Love και Ironside (1958) βρήκαν ότι δεν υπήρχαν διαφορές στις διαλυτές πρωτεΐνες σε άλας φιλέτων βακαλάου κατεψυγμένου σε διαφορετικούς χρόνους κατάψυξης αμέσως μετά την κατάψυξη, αλλά όταν τα φιλέτα βακαλάου διατηρήθηκαν για ένα χρόνο στους -29°C , μια θερμοκρασία στην οποία το μοντέλο των παγοκρυστάλλων παρέμενε ανέπαφο, διαφορές στη διαλυτή πρωτεΐνη παρατηρήθηκαν σύμφωνα με την αρχική ταχύτητα κατάψυξης.

Οι παράμετροι που σχετίζονται με την οξείδωση των λιπιδίων, τον δείκτη υπεροξειδίων και το δείκτη TBA, δεν αλλάζουν ουσιαστικά και στα δύο δείγματα. Αλλά, το περιεχόμενο των ελεύθερων λιπαρών οξέων των φιλέτων, ήταν ουσιαστικά υψηλότερο στην αργή κατάψυξη από ότι στην γρήγορη κατάψυξη ($p=0.0196$). Αυτό το αποτέλεσμα θα μπορούσε να δείξει ότι η υδρόλυση λιπιδίων επιταχύνεται κάτω από συνθήκες αργής κατάψυξης. Οι Hanaoka και Toyomizu (1979; που αναφέρονται στον Shewfelt, 1981) έδειξαν ότι η υδρόλυση των φωσφολιπιδίων ήταν γρηγορότερη σε

θερμοκρασίες μικρότερες από το σημείο κατάψυξης σε μύες κυπρίνων. Πρότειναν ότι αυτό ήταν αποτέλεσμα της κυτταρικής αποσύνθεσης μάλλον, παρά της αφυδάτωσης ή συγκέντρωσης διαλυτών στα κατεψυγμένα κύτταρα. Επίσης, τα τριγλυκερίδια υδρολύονται σε FFA από λιπάσες, μερικές από τις οποίες θεωρούνται ότι περιέχονται στα λυσοσώματα (Shewfelt, 1981). Επομένως, η μεγαλύτερη συγκέντρωση FFA στα φιλέτα αργής κατάψυξης μπορεί να οφείλεται στη αποσύνθεση των κυττάρων και των λυσοσωμάτων (Nilsson, 1993). Η αποσύνθεση των κυττάρων θα μπορούσε να έχει προκαλέσει αυξανόμενα επίπεδα φωσφολιπιδίων από την διάλυση των μεμβρανών και η διάσπαση των λυσοσωμάτων θα μπορούσε να έχει προκαλέσει επιπλέον απελευθέρωση λιπασών με αποτέλεσμα τη αυξημένη υδρόλυση λιπιδίων στους ιστούς της βραδέως κατεψυγμένης σε σχέση με την ταχέως κατεψυγμένη τσιπούρα.

Πίνακας 2

Αλλαγές στις φυσικές και χημικές παραμέτρους της τσιπούρας

Παράμετροι	Γρήγορη Κατάψυξη	Αργή Κατάψυξη
Περιεκτικότητα νερού (%)	70.36 \pm 1.25a	69.91 \pm 0.76a
Απώλειες υγρών απόψυξης (ΑΥΑ (νερό που ελευθερώνεται/νερό που παραμένει (%))	1.35 \pm 0.2a	5.20 \pm 0.8b
Απώλεια υγρών ύστερα φυγοκέντρωση (ΑΥΦ) νερό που ελευθερώνεται / νερό που παραμένει (%)	20.73 \pm 2.73a	20.35 \pm 1.44a
ΑΥΑ + ΑΥΦ (Νερό που ελευθερώνεται/ Νερό που παραμένει (%))	21.98 \pm 2.9a	25.55 \pm 2.73a
Συνολική Πρωτεΐνη (%)	20.11 \pm 0.17a	20.80 \pm 0.10a
Διαλυτή Πρωτεΐνη/ Συνολική Πρωτεΐνη	0.84 \pm 0.01a	0.76 \pm 0.03a
ΤΒΑ Περιεχόμενο (μ moles MDA/100g σάρκας)	0.253 \pm 0.107a	0.327 \pm 0.093a
Δείκτης Υπεροξειδίων (mEq/Kg λιπιδίων)	2.1 \pm 0.4a	2.2 \pm 0.3a
Περιεκτικότητα σε Ελεύθερα		

Λιπαρά Οξέα (FFA) (g Ελαϊκού οξέος/100g λιπιδίων)	0.367 ± 0.073a	0.567 ± 0.119b
--	----------------	----------------

Σημείωση: Οι τιμές είναι οι μέσες τιμές από τρεις ανεξάρτητες μετρήσεις ± SD.

Οι τιμές στην ίδια σειρά ακολουθούμενες από διαφορετικά γράμματα δεν είναι σημαντικές ($p < 0,05$).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας υποδηλώνουν ότι οι πρωτεΐνες της τσιπούρας δεν μεταβάλλονται λόγω των ρυθμών κατάψυξης, αλλά οι λιπαρές ύλες μπορεί να μεταβληθούν. Έχει αποδειχθεί ότι τέτοιες μεταβολές μπορεί να επηρεάσουν τις ινώδεις πρωτεΐνες κατά την συντήρηση και κατά συνέπεια να προκαλέσουν αυξημένη σκληρότητα κατά τη μάσηση των μαγειρεμένων φιλέτων. Κατά συνέπεια η αργή κατάψυξη των φιλέτων της τσιπούρας θα πρέπει να αποφεύγεται.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Υδατοκαλλιέργειες Ευρύαλων ψαριών – Γ. Χώτος, Ι. Ρογδάκης 1992

- AOAC, (Association of Official Analytical Chemists). 1984 Official Methods of Analysis, 14th edn. Official Analytical Chemists, Arlington, VA.
- BEVILAQUA, A., ZARITZKY, N.E. and CALVELO, A. 1979. Histological measurements of ice in frozen beef. *J. Food Technol.* 14, 237-251.
- BLIGH, E.G. and DYER, W.J. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911-917.
- CHEN, Y.L. and PAN, B.S. 1995. Freezing tilapia by air-blast and liquid nitrogen - freezing point and freezing rate. *Inter. J. Food Sci. Technol.* 30, 167-173.
- HAARD, N.F. 1992. Biochemical reactions in fish muscle during frozen storage, in *Seafood Science and Technology*, Ed by Bligh, E. Fishing News Books, pp 176-209.
- HAMADA, L., TSUJI, K., NAKAYAMA, T. and NIWA, E. 1977. Oxidative denaturation of actomyosin. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.* 1105-1109.
- HAMM, R. 1975. Water holding capacity of meat, in *Meat*, Ed by Cole, B.J.A. and Lawrie, B.C. Butterworth, London, Vol. 16, pp 321-329.
- HUIDOBRO, A. and TEJADA, M. 2004. Gilthead seabream (*Sparus aurata*): suitability for freezing and commercial alternatives. *J. Sci. Food Agric.* 84, 1405-1413.
- ISO 11036:1994, Sensory analysis-Methodology-Texture profile.
- INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION. 1986. *Recommendations for the processing and handling of frozen foods*, Ed by International Institute of Refrigeration, Paris.
- KHAN, A.W. and LENTZ, C.P. 1977. Effects of freezing, thawing and storage on some quality factors for portion - size beef cuts. *Meat Sci.* 1, 263-270.
- LOVE, R.M. 1955. The expressible fluid of fish fillets. I.-Nucleic acid as an index of cell damage in fillets frozen from both sides. *J. Sci. Food Agric.* 6, 30-37.
- LOVE, R.M. 1958. The expressible fluid of fish fillets. VIII.*-Cell damage in slow freezing. *J. Sci. Food Agric.* 9, 257-262.
- LOVE, R.M. and IRONSIDE, J.I. 1958. Studies on protein denaturation in frozen fish II*-Preliminary freezing experiments. *J. Sci. Food Agric.* 9, 604-609.
- LOVE, R.M. 1958. Studies on protein denaturation in frozen fish. III*-The mechanism and site of denaturation at low temperatures. *J. Sci. Food Agric.* 9, 609-617.
- MACKIE, I.M. 1993. The effects of freezing on flesh proteins. *Food Rev. Inter.* 9, 575-610.
- NILSSON, K. and EKSTRAND, B. 1993. The effect of storage on ice and various freezing treatments on enzyme leakage in muscle tissue of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Z. Lebensm. Unters Forsch.* 197, 3-7.

- PAN, B.S. and YEH, W.T. 1993. Biochemical and morphological changes in grass shrimp (*Penaeus monodon*) muscle following freezing by air blast and liquid nitrogen methods. *J. Food Biochem.* 17, 147-160.
- PETROVIC, L., GRUJIC, R. and PETROVIC, M. 1993. Definition of the optimal freezing rate-2. Investigation of the physico-chemical properties of *M. longissimus dorsi* frozen at different freezing rates. *Meat Sci.* 33, 319-331.
- SHEWFELT, R.L. 1981. Fish muscle lipolysis- A review. *J. Food Biochem.* 5, 79-100.
- TEJADA, M., HUIDOBRO, A. and MOHAMED, G.F. 2003. Comparison of gilthead sea bream (*Sparus aurata*) and hake (*Merluccius merluccius*) muscle proteins during iced and frozen storage. *J. Sci. Food Agric.* 83, 113-122.
- TROUT, G.R. 1988. Techniques for measuring water-binding capacity in muscle foods-A review of methodology. *Meat Sci.* 23, 235-252.
- WAGNER, J.R. and AÑON, M.C. 1985. Effect of freezing rate on the denaturation of myofibrillar proteins. *J. Food Technol.* 20, 735-744.