



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Συσκευασία και διάρκεια ζωής ψαριών**

**Packaging and shelf life of fish**

**Επιβλέπων καθηγητής: Σπυρίδων Παπαδάκης**

**Φοιτητής: Λουίτζι Γλόνης**

**ΑΘΗΝΑ, 2023**

Έγινε δεκτή

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει την πτυχιακή εργασία με τίτλο «**Συσκευασία και διάρκεια ζωής ψαριών**» που παρουσιάστηκε από τον **Γλύνη Λουίτζι** και βεβαιώνουμε ότι έγινε δεκτή.

Ημερομηνία

Παπαδάκης Σπυρίδων

Ημερομηνία

Λουγκοβόης Βλαδίμηρος

Ημερομηνία

Κυρανά Βασιλική

### **Δήλωση συγγραφέα πτυχιακής εργασίας**

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Γλύνης Λουίτζι του Νικολάου, με αριθμό μητρώου 19684017 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Έχοντας πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικής ιδιοκτησίας, δηλώνω ότι είμαι αποκλειστικός συγγραφέας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Δηλώνω, επίσης, ότι αναλαμβάνω όλες τις συνέπειες, όπως αυτές νομίμως ορίζονται, στην περίπτωση που διαπιστωθεί διαχρονικά ότι η εργασία μου αυτή ή τμήμα αυτής αποτελεί προϊόν λογοκλοπής.»

Ο δηλών



## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Παπαδάκη Σπυρίδωνα για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου εργασίας καθώς και για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε μεταξύ μας.

## Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, οι καταναλωτές αναζητούν, λόγω του μειωμένου ελεύθερου χρόνου, όλο και πιο γρήγορους αλλά και εύκολους τρόπους για να καταναλώσουν τα τρόφιμα (όπως έτοιμα προς κατανάλωση γεύματα). Τα ψάρια αλλά και τα διάφορα προϊόντα τους, ιδιαιτέρως τα νωπά, είναι σχετικά ευπαθή τρόφιμα, με αποτέλεσμα να έχουν μειωμένο χρόνο ζωής. Επομένως στην παρούσα εργασία, θα αναλυθούν τα διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά που προσφέρουν μια ιδιαιτερότητα στα ψάρια, καθώς και την αρχική τους μικροβιακή χλωρίδα και την ειδική αλλοιογόνο χλωρίδα τους. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στους διάφορους τύπους συσκευασιών που μπορούν να μειώσουν τον ρυθμό της αλλοίωσης και επομένως να αυξήσουν την διάρκεια ζωής των συσκευασμένων ψαριών (πχ Vacuum packaging, MAP κ.ά.). Ενώ τέλος θα γίνει αναφορά στην ποιοτική υποβάθμιση που δέχονται τα ψάρια πριν, κατά αλλά και μετά την κονσερβοποίηση, ως τελικό προϊόν.

## **Abstract**

In recent years, due to reduced free time, consumers are increasingly looking for quicker and easier ways to consume food (such as ready-to-eat meals). Fish and their various products, especially fresh fish, are relatively perishable foods, resulting in a reduced shelf life. Therefore, in this paper, we will analyze the various qualitative characteristics that provide a specificity to fish, as well as their original microbial flora and their specific spoilage flora. Particular emphasis will be placed on the different types of packaging that can reduce the rate of spoilage and therefore increase the shelf life of packaged fish (e.g. Vacuum packaging, MAP etc.). Finally, reference will be made to the qualitative degradation of fish before, during and after canning as a final product.

## Πίνακας περιεχομένων

Δήλωση συγγραφέα πτυχιακής εργασίας.....	3
Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
Περιεχόμενα.....	7
Κατάλογος εικόνων.....	8
Κατάλογος πινάκων.....	8
Κατάλογος σχημάτων.....	9
Εισαγωγή.....	10

### **Κεφάλαιο 1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά ψαριών.....12**

### **Κεφάλαιο 2: Αντιδράσεις αλλοίωσης και δείκτες αστοχίας.....13**

2.1 Χημικές μεταβολές.....	13
2.2 Μικροβιακές αλλαγές.....	14
2.2.1 Αρχική μικροβιακή χλωρίδα.....	18
2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση της αρχικής χλωρίδας.....	19
2.2.3 Εξωτερική χλωρίδα.....	20
2.2.4 Χλωρίδα γαστρεντερικού σωλήνα.....	22
2.2.5 Ζύμες και μύκητες.....	22
2.2.6 Μεταβολές της χλωρίδας κατά τη συντήρηση.....	23
2.3 Ειδικοί αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί.....	25
2.3.1 <i>Clostridium botulinum</i> .....	25
2.4 Επεξεργασίες πριν τη συσκευασία για βελτίωση της διάρκειας ζωής των ψαριών.....	27
2.4.1 Ψύξη.....	33
2.4.2 Σχετικός ρυθμός αλλοίωσης.....	35
2.4.3 Συντήρηση σε συνθήκες μειωμένης τάσης οξυγόνου.....	36
2.5 Δείκτες αστοχίας σε διάφορες συσκευασίες.....	38

### **Κεφάλαιο 3: Διάρκεια ζωής ψαριών σε διάφορους τύπους συσκευασιών.....41**

3.1 Περιτύλιγμα (overwrapping).....	41
3.2 Συσκευασία υπό κενό (Vacuum packaging).....	41

3.3 Συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP).....	44
3.4 Εδώδιμες συσκευασίες.....	50

**Κεφάλαιο 4: Ποιοτική υποβάθμιση των ψαριών κατά την κονσερβοποίησή τους.....56**

4.1 Επιπτώσεις διατήρησης υπό ψύξη πριν την κονσερβοποίηση στο τελικό κονσερβοποιημένο προϊόν.....	58
4.2 Επιπτώσεις διατήρησης υπό κατάψυξη πριν την κονσερβοποίηση στο τελικό κονσερβοποιημένο προϊόν.....	59
4.3 Ποιοτικές αλλαγές κατά το μαγείρεμα ιχθυηρών που προορίζονται για κονσερβοποίηση.....	60
4.4 Ποιοτικές αλλαγές κατά την αποστείρωση ιχθυηρών και κατά την αποθήκευση των κονσερβοποιημένων προϊόντων.....	63

Βιβλιογραφία.....	67
-------------------	----

**Κατάλογος εικόνων**

**Εικόνα 1.** Ρωγμές σε φιλέτα μπακαλιάρου (αριστερά), μαύρο μπακαλιάρo (μέση) και καλκάνι (δεξιά)

**Εικόνα 2 :** Προσφυγάκι γεμάτο με σκουλήκια *Anisakis*.

**Εικόνα 3:** *C. botulinum*

**Εικόνα 4:** Επίδραση των ακτίνων γάμα στην μικροβιακή χλωρίδα ψαριού

**Εικόνα 5:** Επίδραση της θερμοκρασίας στη διάρκεια ζωής νωπών ιχθυηρών των εύκρατων και ψυχρών θαλασσών.

**Εικόνα 6:** Συσκευασίες Vacuum Skin σε φιλέτα ψαριών

**Εικόνα 7:** Συσκευασία MAP

**Εικόνα 8:** Δομή των Retortable pouches

**Εικόνα 9:** Retortable pouches

**Κατάλογος πινάκων**

**Πίνακας 1:** Μικροοργανισμοί των βραγχίων, του δέρματος και του εντερικού σωλήνα ιριδιζουσας πέστροφας



**Πίνακας 2:** Βακτηριακά γένη σχετιζόμενα με μη-επεξεργασμένα ψάρια και καρκινοειδή

**Πίνακας 3:** Μεταβολές στην περιεκτικότητα του λευκού τόνου (*Thunnus alalunga*) σε ολικά ελεύθερα αμινοξέα (TFAA) κατά τη θερμική επεξεργασία

### **Κατάλογος σχημάτων**

**Σχήμα 1:** Σχηματισμός φθορίζουσας ένωσης σε κονσερβοποιημένη σαρδέλα που παρασκευάζεται από κατεψυγμένο αρχικό υλικό

**Σχήμα 2:** Ανάπτυξη αντιδραστικών ουσιών του θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA) σε μύς σαρδέλας με τη χρησιμοποίηση διαφορετικών συνθηκών θέρμανσης ακολουθούμενων από αποθήκευση ωμό με ψύξη (■), θέρμανση στους 100°C (▪) και θέρμανση στους 170°C (□)

## Εισαγωγή

Τα ιχθυηρά, όλο και περισσότερο εντάσσονται στη σύγχρονη διαίτα του ανθρώπου (Slattery S. , 2010). Τα ψάρια έχουν μεγάλη εμπορική αξία λόγω της μεγάλης θρεπτικής αξίας τους και των χαρακτηριστικών οργανοληπτικών ιδιοτήτων τους (Kontominas et al, 2021). Έχουν πολλά οφέλη για την υγεία των καταναλωτών καθώς και χαρακτηριστική γεύση και υφή (Slattery, 2010). Περιέχουν πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας, βιταμίνες, ιχνοστοιχεία και ακόρεστα λιπαρά (Kontominas et al, 2021). Όμως η σάρκα των ψαριών είναι πολύ ευαίσθητη και αλλοιώνεται πολύ πιο γρήγορα από το ζωικό κρέας, λόγω της υψηλής ενεργότητας ύδατος, σχεδόν ουδέτερο pH και της σύστασης τους, επομένως έχει και πιο μικρή διάρκεια ζωής. Η ελαχιστοποίηση της υποβάθμισης της ποιότητας εξαρτάται από τον χειρισμό και τις συνθήκες συντήρησης που εφαρμόζονται μετά την αλίευση (Slattery, 2010). Επίσης απαιτούν μετά την αλίευση άμεση επεξεργασία ή/και συσκευασία ώστε να παραμείνουν ασφαλή και ποιοτικά (Kontominas et al, 2021) . Σημαντικό ρόλο στο να μειωθούν οι απώλειες ποιότητας παίζει η συσκευασία. Οι σύγχρονοι καταναλωτές ζητούν εύχρηστες φόρμες συσκευασίας για τα ψάρια που αγοράζουν, δηλαδή συσκευασίες που δεν χρειάζονται ιδιαίτερη προετοιμασία ή ακόμα και έτοιμα προς κατανάλωση γεύματα (Slattery, 2010).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να αναδειχθεί, μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης, το πως οι διάφοροι τύποι συσκευασίας επηρεάζουν την μικροβιακή ανάπτυξη και τις χημικές αντιδράσεις αλλοίωσης στα ψάρια, καθώς και το πως επηρεάζεται η διάρκεια ζωής τους.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ψαριών σε σύγκριση με διαφορετικούς τύπους κρεάτων.

Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στις αντιδράσεις αλλοίωσης καθώς και τους δείκτες αστοχίας. Αναλύονται οι χημικές μεταβολές που γίνονται στη σάρκα των ψαριών από διάφορους παράγοντες όπως το στρες, οπότε ως συνέπεια η μεταβολή του pH της σάρκας, την μετατροπή του TMAO σε TMA καθώς και μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ποιότητας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μικροβιακές αλλαγές που οφείλονται από διάφορους τύπους μικροοργανισμών οι οποίοι αναπτύσσονται στα ψάρια όπως η αρχική μικροβιακή χλωρίδα και πως επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες καθώς και από την συντήρηση. Πιο

συγκεκριμένα αναλύεται η ειδική αλλοιογόνοσ χλωρίδα με το πιο σημαντικό παθογόνο να είναι το *C. botulinum*. Έπειτα γίνεται αναφορά στις διάφορες επεξεργασίες για την βελτίωση της διάρκειας ζωής των ψαριών όπως με την ψύξη ή με συντήρηση σε συνθήκες μειωμένης τάσης οξυγόνου. Τέλος αναφέρονται οι πιο σημαντικοί δείκτες αστοχίας στις διάφορες συσκευασίες.

Στο τρίτο κεφάλαιο μελετάται το πως διάφοροι τύποι συσκευασιών επηρεάζουν την διάρκεια ζωής των ψαριών. Αρχικά αναλύεται η συσκευασία με περιτύλιγμα, στη συνέχεια η συσκευασία υπό κενό, καθώς και μια παραλλαγή της γνωστή ως vacuum skin, μετά η συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα και τέλος οι εδωδιμες συσκευασίες. Σε όλες τις ενότητες αναφέρονται τα χαρακτηριστικά της κάθε συσκευασίας καθώς και τα θετικά που μπορούν να προσφέρουν για να αυξηθεί η συντηρησιμότητα των ψαριών και τα αρνητικά χαρακτηριστικά τους.

Στο τέταρτο και τελευταίο κεφάλαιο αναλύεται η υποβάθμιση που δέχονται τα ψάρια κατά την κονσερβοποίηση τους. Αρχίζοντας με τις διάφορες επιπτώσεις που έχουν τα τελικά κονσερβοποιημένα προϊόντα όταν πριν την διαδικασία της κονσερβοποίησης διατηρηθούν υπό ψύξη ή υπό κατάψυξη. Συνεχίζοντας με τις ποιοτικές αλλαγές που δέχονται τα ψάρια κατά το μαγείρεμα και σε ποιους παράγοντες σχετίζεται η διάρκεια του μαγειρέματος. Τέλος αναφέρονται οι αλλαγές που γίνονται κατά το στάδιο της αποστείρωσης των κονσερβών για να αποκτηθούν οι επιθυμητές οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου αλλά και κάποια ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά που μπορούν να παρουσιαστούν όταν υπάρξει παρατεταμένη αποστείρωση, καθώς και στις αλλαγές στην ποιότητα κατά την αποθήκευση των τελικών προϊόντων.

## 1. Ποιοτικά χαρακτηριστικά ψαριών

Η σάρκα των ψαριών, σε σχέση με τα κόκκινα κρέατα και τα πουλερικά, διαθέτει παρόμοια επίπεδα πρωτεϊνών και βιταμίνης B<sub>12</sub>, ενώ η περιεχόμενη ποσότητα διαθέσιμου σιδήρου και ψευδαργύρου είναι μικρότερη. Το ποσοστό λίπους στα ψάρια κυμαίνεται από 1% έως το 10% της μάζας της σάρκας. Τα λιπαρά ψάρια περιέχουν υψηλά ποσοστά ωμέγα-3 λιπαρών οξέων σε σύγκριση με τα φυτά. Η περιεκτικότητα των ψαριών σε υδατάνθρακες είναι γενικά μικρότερη από 1%. Τέλος τα ψάρια αποτελούν μια πολύ καλή πηγή αλάτων όπως ιωδίου, ασβεστίου, σιδήρου, χλωρίου, καλίου και νατρίου ενώ παράλληλα είναι πλούσια πηγή μαγνησίου και φωσφόρου (Slattery, 2010).

Οι μύες και οι συνδετικοί ιστοί των ψαριών, σε αντίθεση με τα ζωικά κρέατα, είναι διατεταγμένοι σε μια σταθερή τμηματική δομή που προσδίδει στα φιλέτα ψαριών τη χαρακτηριστική φολιδοειδή εμφάνισή τους όταν μαγειρευτούν. Πολλά είδη ψαριών, όπως για παράδειγμα το καθρεπτόψαρο Ατλαντικού (*orange roughy - Hoplostethus atlanticus*), δεν έχουν έντονη γεύση και καθοριστικό οργανοληπτικό στοιχείο για την αποδοχή τους από τον καταναλωτή αποτελεί η υφή της σάρκας τους. Τα ψάρια είναι γνωστά για την τρυφερότητα της σάρκας τους (Slattery, 2010).

## 2. Αντιδράσεις αλλοίωσης και δείκτες αστοχίας

### 2.1 Χημικές μεταβολές

Το στρες που βιώνουν τα ψάρια κατά την διάρκεια της αλίευσής τους έχει ως αποτέλεσμα αυξημένους μεταβολικούς ρυθμούς, οι οποίοι παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα και με τη σειρά τους προκαλούν σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας των προϊόντων, όπως την εμφάνιση σκισιμάτων στη σάρκα, γνωστή ως garing, (βλ. Εικόνα 1) η οποία οφείλεται στο ότι μυϊκός ιστός διαχωρίζεται από τον συνδετικό, αλλά και στη εμφάνιση πικρής γεύσης της σάρκας (Slattery, 2010).

Η υφή της σάρκας του ψαριού που έχει μαγειρευτεί μπορεί να παρουσιάζει μεγάλη σκληρότητα, σε σχετικά χαμηλό pH (περίπου 6,4), ενώ σε ουδέτερο pH έχει λασπώδη υφή και καθώς το pH μειώνεται η εμφάνιση ρωγμών (garing) γίνεται όλο και πιο έντονη. Η μείωση του pH των μυών έχει συσχετιστεί με την αυξημένη παραγωγή γαλακτικού οξέος στα ψάρια κατά την αλίευση λόγω του στρες που βιώνουν με αποτέλεσμα την αυξημένη κατανάλωση ATP (Slattery, 2010).

Οι διαφορές των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα δυο κύρια είδη μυών δεν αφορούν μόνον τον μεταβολισμό του γλυκογόνου, αλλά κάποιες δραστηριότητες των ερυθρών μυών μοιάζουν με αυτές του ήπατος. Έχει προταθεί ότι υπάρχει η δυνατότητα ο μυϊκός ιστός ορισμένων ειδών, που έχουν την ικανότητα να διασπούν το οξείδιο της τριμεθυλαμίνης (TMAO) με ενζυμικές διεργασίες σε διμεθυλαμίνη (DMA) και φορμαλδεΐδη, να σκληραίνει κατά το χρονικό διάστημα της αποθήκευσης του εξαιτίας της διασύνδεσης των πρωτεϊνών από την φορμαλδεΐδη. Μετά τη μετουσίωση, οι πρωτεΐνες αλληλεπιδρούν μέσω υδρόφοβων δυνάμεων με αποτέλεσμα τη σκλήρυνση της σάρκας. Το είδος του ψαριού καθορίζει τον ρυθμό σχηματισμού της τριμεθυλαμίνης (TMA) και διμεθυλαμίνης (DMA), ενώ οι χαμηλότερες θερμοκρασίες αποθήκευσης μειώνουν την παραγωγή της διμεθυλαμίνης. Τα φωσφολιπίδια, όντας και πλούσια σε πολυακόρεστα, αλληλοεπιδρούν με την τριμεθυλαμίνη (TMA) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της χαρακτηριστικής και έντονης οσμής που οι καταναλωτές αναγνωρίζουν. Η οξειδωση του λίπους των ψαριών προσδίδει μια δυσάρεστη οσμή στο προϊόν καθώς αυτό αλλοιώνεται, ενώ επίσης η θρεπτική αξία των ωμέγα-3 λιπαρών χάνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου (Slattery, 2010).

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα πρωτεολυτικών ενζύμων στη σάρκα των ψαριών. Οι μύες των ψαριών εμφανίζουν ενδογενή κολλαγονολυτική δραστηριότητα (endogenous collagenolytic activity) με αποτέλεσμα τη διάσπαση του κολλαγόνου κατά την αποθήκευση και τη δημιουργία ρωγμών στη σάρκα (garing) (βλ. Εικόνα 1). Άλλα είδη ενζύμων επιτίθενται στον συνδετικό ιστό και στην πρωτεΐνη του μυός και επομένως οι μυϊκές δεσμίδες αποδυναμώνονται και διαχωρίζονται κατά τον χειρισμό των φιλέτων (Slattery, 2010).

Για τον έλεγχο της ποιότητας των ψαριών στη βιομηχανία είναι απαραίτητες ταχείες και αντικειμενικές μέθοδοι. Είναι διαθέσιμες πολλές μέθοδοι, οι οποίες περιλαμβάνουν ανάλυση υφής, φασματοφωτομετρία ορατού, ανάλυση εικόνας, ηλεκτρονική μύτη, ανάλυση ηλεκτρικών ιδιοτήτων, μέτρηση χρώματος και τη μέθοδο δείκτη ποιότητας (Quality Index Method – QIM), που βασίζεται σε οργανοληπτική ανάλυση, που ανέπτυξαν οι Hyldig et al. (από Slattery, 2010).



**Εικόνα 1:** Ρωγμές σε φιλέτα μπακαλιάρου (αριστερά), μαύρο μπακαλιάρo (μέση) και καλκάνι (δεξιά)  
(Πηγή: [https://www.researchgate.net/figure/Gaping-in-cod-left-saithe-middle-and-witch-flounder-right-fillets\\_fig16\\_284021383](https://www.researchgate.net/figure/Gaping-in-cod-left-saithe-middle-and-witch-flounder-right-fillets_fig16_284021383))

## 2.2 Μικροβιακές αλλαγές

Η σάρκα των ψαριών θεωρείται στείρα, αλλά καθώς περνάει ο χρόνος από τον θάνατο τους και κατά την επεξεργασία τους, ο μεγάλος αριθμός βακτηρίων που βρίσκονται στην βλέννα της επιφάνειας καθώς και στο πεπτικό σύστημα πολύ γρήγορα επιμολύνει τη σάρκα. Τα ψάρια που αλιεύονται με τράτα υφίστανται πολύ ισχυρές επιφανειακές τριβές με αποτέλεσμα η σάρκα τους να επιμολύνεται πολύ πιο γρήγορα. Τα μεγάλα πελαγικά ψάρια δεν έχουν πολλά λέπια όμως έχουν πιο παχύ

δέρμα από αυτό των βενθοπελαγικών ψαριών. Τα ψάρια που αλιεύονται με πετονιά υφίστανται πολύ μικρότερη μηχανική φθορά, για παράδειγμα ισπανικό σκουμπρί που διατηρήθηκε στον πάγο χωρίς να έχει κοπεί μετά από 2 ημέρες είχε συνολικό μικροβιακό πληθυσμό  $10^1$  και μετά από 18 ημέρες είχε λιγότερο από  $10^6$ , πολύ μικρότερο μικροβιακό πληθυσμό σε σχέση με καθαρισμένο από τα εντόσθια μπακαλιάρου που είχε αλιευτεί με τράτα, ο οποίος είχε αρχικά  $10^4$  και μετά από 5 ημέρες είχε πληθυσμό  $10^6$ . Τα ψάρια όταν ψαρεύονται παλεύουν με αποτέλεσμα να καταναλώνουν το περισσότερο γλυκογόνο που βρίσκεται στους μυς τους και μετά τον θάνατο τους απομένει σε πολύ μικρές ποσότητες για να μετατραπεί σε γαλακτικό οξύ. Επομένως η συντηρητική δράση της περίσσειας του γαλακτικού οξέος στους ιστούς είναι μικρή κατά τη διάρκεια αποθήκευση του ψαριού (Slattery, 2010).

Με τον όρο “αλλοίωση” περιγράφονται οι χημικές και οι μικροβιακές διαδικασίες οι οποίες αλλάζουν τις αισθητηριακές ιδιότητες των ψαριών σε βαθμό που το προϊόν γίνεται μη-αποδεκτό για κατανάλωση (Λουγκοβόης, 2023).

Στην υποβάθμιση της ποιότητας του ιχθυηρού συμβάλλουν οι αυτολυτικές μεταβολές των νουκλεοτιδίων, υδατανθράκων και των λιπαρών υλών που πραγματοποιούνται μετά τον θάνατο του, όμως δεν είναι υπεύθυνες για τις οσμές αμινών, σουλφιδίων και σήψης που είναι έντονες και απωθητικές, αλλά ούτε και για τις ανεπιθύμητες μεταβολές υφής της σάρκας (γλοιώδης ή και μαλακή σάρκα) που παρουσιάζονται κατά την αλλοίωση (Λουγκοβόης, 2023). Ο κύριος παράγοντας για την εμφάνιση άσχημων οσμών στα συσκευασμένα ψάρια είναι τα βακτήρια. Η πιο χαρακτηριστική ένωση που προσφέρει άσχημη οσμή στα ψάρια είναι η τριμεθυλαμίνη που παράγεται από την αποικοδόμηση του οξειδίου της τριμεθυλαμίνης από τα βακτήρια, αφού τα εγγενή ένζυμα των ψαριών είναι υπεύθυνα για την παραγωγή μόνο μιας μικρής ποσότητας (Slattery, 2010). Επομένως, η αλλοίωση που υφίστανται τα αλιευτικά προϊόντα οφείλεται κυρίως στα βακτήρια, ενώ στη δράση των βακτηριακών ενζύμων οφείλονται οι χημικές μεταβολές που συνοδεύουν την αλλοίωση. Τα υποστρώματα για την ανάπτυξη των βακτηρίων παράγονται μέσω αυτόλυσης με την μεσολάβηση των δραστικών ενδογενών ενζύμων των μυών, των σπλάχνων, του δέρματος και του αίματος (Λουγκοβόης, 2023).

Η μεγάλη ευαισθησία που παρουσιάζουν τα ιχθυηρά στις μικροβιακές αλλοιώσεις σχετίζεται με την ποικιλόθερμη φύση τους αλλά και την χημική σύστασή τους. Τα ιχθυηρά είναι ψυχρόαιμα, επομένως ανεξαρτήτως της προέλευσής τους (είτε από ψυχρά είτε από θερμά νερά) η φυσική τους μικροχλωρίδα αποτελείται από

ψυχρότροφους Gram-αρνητικούς βακίλους, κυρίως, και η ανάπτυξη τους δεν μπορεί να ελεγχθεί εύκολα στους 0°C (δηλαδή στη θερμοκρασία του τηκόμενου πάγου) (Λουγκοβόης, 2023).

Η μικροχλωρίδα των ψαριών των εύκρατων θαλασσών αποτελείται κυρίως από ψυχρότροφα Gram-αρνητικά βακτήρια που ανήκουν στα γένη *Pseudomonas*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, *Shewanella*, *Vibrionaceae*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, και *Corynebacterium*. Οι αλλοιώσεις των ιχθυηρών που προέρχονται από τροπικά κλίματα είναι διαφορετικές από εκείνες στα είδη που προέρχονται από πιο κρύα κλίματα. Όταν τα ψάρια τροπικών περιοχών, που ζουν σε θερμά νερά, ψυχθούν μετά την αλίευσή τους οι χαμηλές θερμοκρασίες εμποδίζουν την ανάπτυξη των ετερότροφων βακτηρίων που βρίσκονται στην επιφάνεια. Οπότε για να μπορέσουν να αναπτυχθούν στην επιφάνεια του ψαριού τα ψυχρότροφα βακτήρια χρειάζεται να περάσει κάποιο χρονικό διάστημα και όταν αναπτυχθούν εμφανίζονται οι ίδιες αλλαγές με τα ψάρια των εύκρατων περιοχών (Slattery, 2010).

Η αύξηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού των μυών οφείλεται στην παρουσία του οξειδίου τριμεθυλαμίνης (TMAO) στη σάρκα αρκετών ιχθυηρών και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αναπτυχθούν προαιρετικά αναερόβιοι αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί χωρίς την παρουσία του οξυγόνου, αφού έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουν ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων στην αναπνευστική τους αλυσίδα το TMAO. Η αναγωγή του άοσμου TMAO σε τριμεθυλαμίνη (TMA), από βακτήρια όπως τα *Shewanella* spp., *Photobacterium phosphoreum*, *Aeromonas* spp., *Vibrio* spp., αλλά και τα μέλη των Enterobacteriaceae, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση άσχημων οσμών αμινών στα ιχθυηρά με μειωμένη φρεσκότητα. Το οξείδιο τριμεθυλαμίνης βρίσκεται κυρίως στα θαλάσσια είδη και κυρίως στα γαδοειδή, βρίσκεται και σε κάποια είδη του γλυκού νερού όπως στην πέρκα του Νείλου *Lates niloticus* και η τιλάπια *Oreochromis niloticus* (Λουγκοβόης, 2023).

Για τον μπακαλιάρo έχει παρατηρηθεί αρχικά λανθάνουσα φάση που διήρκεσε 2 με 3 ημέρες και κατόπιν λογαριθμική ανάπτυξη ώστε μετά την δέκατη μέρα αποθήκευσης ο αριθμός των βακτηρίων άγγιξε τα 10<sup>8</sup> CFU/g. Κατά την διάρκεια της πρώτης φάσης (μεταξύ 0 με 6 μέρες), δεν παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικά αλλοίωσης σε μπακαλιάρo που διατηρήθηκε στον πάγο. Στη δεύτερη φάση (7 με 10 ημέρες) παρατηρήθηκε απώλεια φρέσκου αρώματος, καθώς αναπτύχθηκε ξινό ή ελαφρά φρουτώδες άρωμα κατά την τρίτη φάση (μεταξύ 11-14 ημέρες). Στην τέταρτη φάση (από 14 ημέρες και μετά) αναπτύχθηκαν χαρακτηριστικές θειούχες οσμές.



Βακτηριακά γένη όπως οι *Pseudomonas* και *Alteromonas*, που παράγουν υδρόθειο γίνονται τα πλέον κυρίαρχα γένη στα αποθηκευμένα ψάρια με αποτέλεσμα την ανάπτυξη των δυνατών άσχημων οσμών (Slattery, 2010).

Στα ιχθυηρά συμβαίνει περιορισμένη μεταθανάτια γλυκόλυση και παραγωγή γαλακτικού οξέος, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας των ιστών σε υδατάνθρακες και της παρατεταμένης προθανάτιας αγωνίας των ιχθυηρών. Έτσι το pH των ιχθυηρών έχει σχετικά υψηλές τιμές (συνήθως  $\geq 6,2$ ) και για αυτό τον λόγο αναπτύσσονται πιο εύκολα οι αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί, όπως τα υδροθειούχα βακτήρια *Shewanella* spp., τα οποία παρουσιάζουν δυσκολία στην ανάπτυξη τους σε τιμές pH μικρότερες του 6,0. Το δέρμα στα προϊόντα συνήθως δεν αφαιρείται από την σάρκα, εκτός από ελάχιστες περιπτώσεις, επομένως παραμένει και το μικροβιακό του φορτίο. Γενικά τα πιο πολλά ιχθυηρά δεν εκσπλαχνίζονται, αλλά όταν πραγματοποιείται αυτή η διαδικασία γίνεται αργά, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η είσοδος των βακτηρίων στη σάρκα από τον πεπτικό σωλήνα και με αυτό τον τρόπο να αυξηθεί η έκταση της αλλοίωσης (Λουγκοβόης, 2023).

Η ισταμίνη είναι ένα προϊόν που προέρχεται από την αποσύνθεση των θαλασσινών και προκαλείται από την ανάπτυξη ορισμένων βακτηρίων όπως των *Morganella psychrotolerans* και *Photobacterium phosphoreum*. Η ισταμίνη δημιουργείται από την αποικοδόμηση του αμινοξέος ιστιδίνη και αυτό το φαινόμενο συμβαίνει συχνά σε πελαγικά ψάρια όπως ο τόνος, το δελφινόψαρο (κυνηγός, mahi-mahi), αρκετά είδη της οικογένειας Carangidae, το γοφάρι, η σαρδέλα, ο γάβρος, το σκουμπρί, η ρέγκα κ.ά. Η ποσότητα της σχηματιζόμενης ισταμίνης εξαρτάται από το είδος του βακτηρίου, τη θερμοκρασία και τον χρόνο και μπορεί να ξεπεράσει τα 1000 mg/kg. Η κατανάλωση ψαριών που περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα ισταμίνης, δηλαδή σε ποσότητες που ξεπερνούν τα 200 mg/kg προκαλεί την σκομβροειδή δηλητηρίαση (scombroid poisoning). Τα καλής ποιότητας ψάρια περιέχουν ποσότητες ισταμίνης μικρότερες των 10 mg/kg. Επίπεδα των 30 mg/kg υποδεικνύουν μεγάλη υποβάθμιση των προϊόντων ενώ τα 50 mg/kg αποτελούν το επίπεδο δράσης για ελαττώματα (defect action level) και πρέπει να ληφθούν ρυθμιστικά μέτρα (Slattery, 2010).

Μια άλλη τοξίνη που μπορεί να παραχθεί από τα ίδια τα ψάρια είναι τετροδοτοξίνη (tetrodotoxin). Αυτή η τοξίνη παράγεται κυρίως από το puffer fish. Ακόμα και τα θαλάσσια φυτά μπορούν να παράξουν τοξίνες, όπως η σιγκουατοξίνη (ciguatoxin), ή ακόμα και άλλες που σχετίζονται με την άνθιση των φυκών (κόκκινες παλίρροιες) που τα ψάρια μπορούν να τις προσλάβουν μέσω της τροφικής αλυσίδας και της

αναπνευστικής λειτουργίας. Αυτές οι τοξίνες είναι περιορισμένες στα διάφορα, γνωστά, είδη ψαριών και ο καλύτερος τρόπος για την αποφυγή αυτών των βιοτοξινών είναι να απορριφθούν αυτά τα συγκεκριμένα είδη ψαριών από τις γραμμές συσκευασίας. Τα παράσιτα μπορούν να καταστραφούν είτε με το απλό μαγείρεμα είτε με την κατάψυξη των προϊόντων στους  $-20^{\circ}\text{C}$  για τουλάχιστον 24 ώρες, ωστόσο αν τα προϊόντα καταναλωθούν ωμά ή ημι-μαγειρεμένα ορισμένα παράσιτα μπορούν να προκαλέσουν στους καταναλωτές σοβαρές ασθένειες. Ο καλύτερος έλεγχος για την αναγνώριση και την απόρριψη των μολυσμένων ψαριών ή ακόμα και τεμαχίων από φιλέτα των ωμών προϊόντων γίνεται με την χρήση δυνατού φωτός. Έχει βρεθεί ότι η προνύμφη του σκουληκιού *Anisakis* (βλ. Εικόνα 2) μπορεί να εξοντωθεί με την χρήση υψηλής υδροστατικής πίεσης (200 MPa για μια διάρκεια 10 λεπτών) (Slattery, 2010).



**Εικόνα 2** : Προσφυγάκι γεμάτο με σκουλήκια *Anisakis*. (GONZALO JARA/SHUTTERSTOCK)

### **2.2.1 Αρχική μικροβιακή χλωρίδα**

Ο μυϊκός ιστός των ζωντανών αλλά και των πρόσφατα αλιευμένων ψαριών θεωρείται ότι είναι στείρος. Στα βράγχια, στον εντερικό σωλήνα, στο δέρμα και στην εξωτερική βλέννα εντοπίζεται η μικροβιακή χλωρίδα των ψαριών, η οποία είναι η χλωρίδα του υδατικού περιβάλλοντος αλλά και της τροφής του ψαριού. Στον Πίνακα 1 (Λουγκοβόης, 2023) παρουσιάζονται τα είδη και οι αριθμοί των μικροοργανισμών που μετρήθηκαν σε ιριδίζουσα πέστροφα. Επίσης βρέθηκε ότι και στα εσωτερικά

όργανα των υγιών ψαριών (δηλαδή στο ήπαρ, στη σπλήνα και στους νεφρούς) υπάρχουν μικροοργανισμοί. Ο μικροβιακός πληθυσμός επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία αλλά και ο βαθμός μόλυνσης του νερού, η τρόπος που αλιεύονται τα ψάρια, οι χειρισμοί που δέχονται τα ψάρια μετά την αλίευση τους καθώς και οι συνθήκες υγιεινής που επικρατούν στο αλιευτικό σκάφος, επίσης παρουσιάζει και εποχιακές διακυμάνσεις. Στις μεγάλες υδάτινες μάζες η διάδοση των μικροοργανισμών δεν εμφανίζει ομοιομορφία, αφού η ανοικτή θάλασσα εμφανίζει χαμηλό φορτίο σε σχέση με την παράκτια ζώνη και τον πυθμένα που το φορτίο φτάνει έως  $10^6$ - $10^7$  CFU/cm<sup>3</sup> (Λουγκοβόης, 2023).

**Πίνακας 1:** Μικροοργανισμοί των βραγχίων, του δέρματος και του εντερικού σωλήνα ιριδιζουσας πέστροφας (Λουγκοβόης, 2023).

Ομάδα/Γένος	Αριθμός αποικιών			Σύνολο αποικιών
	Δέρμα (26 δείγματα)	Βράγχια (38 δείγματα)	Έντερο (33 δείγματα)	
<i>Pseudomonas</i> spp.	27	96	23	146
<i>Acinetobacter/ Moraxella</i>	73	133	32	238
Enterobacteriaceae	0	46	168	214
Vibrionaceae	4	59	100	163
Άλλοι Gram- αρνητικοί οργανισμοί	26	53	77	156
Gram-θετικοί οργανισμοί	15	23	38	76
Ζύμες	0	1	23	24
Σύνολο	145	412	461	1018

### 2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση της αρχικής χλωρίδας

Το δέρμα των ψαριών που ψαρεύονται μεμονωμένα σε καθαρά, επιφανειακά ψυχρά νερά έχει πολύ μικρό αριθμό μικροοργανισμών, της τάξεως των 10-100 CFU/cm<sup>2</sup>, ενώ αυτά που αλιεύονται από τον βυθό με μηχανικά μέσα μπορεί να έχουν έως και  $10^5$ - $10^6$  CFU/cm<sup>2</sup>. Οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στα θαλασσινά ψάρια

χαρακτηρίζονται ως αλοανεκτικοί γιατί έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε διάφορες συγκεντρώσεις άλατος και παρουσιάζουν άριστη ανάπτυξη σε ποσοστά NaCl 1-3%. Όταν τα νωπά ψάρια διατηρούνται σε τηκόμενο πάγο, η συγκέντρωση του αλατιού στο βακτηριακό περιβάλλον μειώνεται και φτάνει την συγκέντρωση που έχει το γλυκό νερού, και έτσι ευνοείται η ανάπτυξη των αλοανεκτικών ειδών αφού τα ίδια προσαρμόζονται πιο εύκολα στις μεταβολές της αλατότητας (Λουγκοβόης, 2023).

Η χλωρίδα που μεταφέρεται στο ψάρι από το νερό, από τον πυθμένα καθώς και την τροφή που λαμβάνει το ψάρι, αλλάζει ανάλογα την ικανότητα των μικροοργανισμών να αναπτύσσονται και να πολλαπλασιάζονται στα διάφορα περιβάλλοντα που περιέχουν το δέρμα, οι περιοχές των βραγχίων και ο εντερικός σωλήνας. Αερόβια, μη-ζυμωτικά βακτήρια βρίσκονται στο δέρμα των ψαριών. Μεγαλύτερη αναλογία ζυμωτικών βακτηρίων παρουσιάζουν ο πεπτικός σωλήνας και τα βράγχια. Επειδή υπάρχει αφθονία θρεπτικών συστατικών καθώς και απουσία οξυγόνου και χαμηλό pH στο πεπτικό σωλήνα, αυτοί οι παράγοντες ευνοούν την γρήγορη ανάπτυξη των ζυμωτικών οργανισμών. Επίσης σε μεγάλη αναλογία βρίσκονται στον εντερικό σωλήνα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια, ενώ αντίθετα δεν βρίσκονται στο δέρμα και στα βράγχια (Λουγκοβόης, 2023).

### 2.2.3 Εξωτερική χλωρίδα

Στα ψάρια υπάρχουν διάφορα βακτήρια τα οποία έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Η μικροβιακή χλωρίδα στα υγιή, ζωντανά ή πρόσφατα αλιευμένα ψάρια των εύκρατων νερών, περιέχει κυρίως ψυχρότροφα βακτήρια που αναπτύσσονται στις χαμηλές θερμοκρασίες (χαμηλότερες των 10°C) του νερού των ψυχρών και εύκρατων περιοχών. Η εξωτερική χλωρίδα των ψαριών αποτελείται πρωτίστως από μη σπορογόνους Gram-αρνητικούς βακίλους που ανήκουν στα γένη *Pseudomonas*, *Shewanella*, *Psychrobacter*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, *Photobacterium*, *Vibrio*, *Aeromonas*, *Flavobacterium* και *Cytophaga*. Επίσης περιέχει και μερικά Gram-θετικά βακτήρια όπως τα *Micrococcus*, *Bacillus*, *Corynebacterium* και *Lactobacillus*. Η χλωρίδα των ψαριών του γλυκού νερού αποτελείται από τα ίδια γένη ψυχρότροφων Gram-αρνητικών βακίλων, αλλά περιέχει μεγαλύτερη αναλογία Gram-θετικών βακτηρίων και μελών των Enterobacteriaceae και Aeromonadaceae σε σχέση με τα ψάρια των θαλασσών. Τυπικά της χλωρίδας των

ψαριών του γλυκού νερού, ενώ παράλληλα δεν βρίσκονται στα ψάρια των θαλασσών, είναι τα *Aeromonas* spp. Για τα θαλασσινά ψάρια τυπικοί μικροοργανισμού θεωρούνται τα βακτήρια που είναι απαιτητικά στο νάτριο (Λουγκοβόης, 2023).

Τα ψάρια που ψαρεύονται σε υποτροπικές και τροπικές θάλασσες έχουν τα ίδια γένη Gram-αρνητικών βακίλων που βρίσκονται και στα ψάρια που αλιεύονται στις εύκρατες και ψυχρές θάλασσες, αν και γενικά περιέχουν υψηλότερα επίπεδα Gram-θετικών κόκκων και *Bacillus* spp. καθώς και εντερικά βακτήρια. Τα γένη *Staphylococcus*, *Brevibacillus*, *Streptococcus*, *Virgibacillus*, *Enterococcus* και *Aerococcus* είναι από τα Gram-θετικά βακτήρια που απομονώνονται από τα ψάρια των θερμών υδάτων. Επίσης και γένη των *Vagococcus*, *Exiguobacterium*, *Sporosarcina* και *Carnobacterium* έχουν απομονωθεί (Λουγκοβόης, 2023).

Στον Πίνακα 2 (Λουγκοβόης 2023) παρουσιάζονται τα γένη των βακτηρίων που απαντώνται σε μη-επεξεργασμένα ψάρια και καρκινοειδή

**Πίνακας 2:** Βακτηριακά γένη σχετιζόμενα με μη-επεξεργασμένα ψάρια και καρκινοειδή (% της ολικής χλωρίδας)

Ομάδα/Γένος	Θαλάσσια ύδατα		Εσωτερικά ύδατα	
	Εύκρατα	Τροπικά	Εύκρατα	Τροπικά
<i>Pseudomonas</i>	3-32	2-22	0-26	0-6
Vibrionaceae	1-29	0-28	0-7	0-2
<i>Acinetobacter-</i> <i>Moraxella</i>	11-56	9-30	0-47	10-43
<i>Flavobacterium-</i> <i>Cytophaga</i>	2-22	4-25	-	0-11
Άλλα Gram- αρνητικά βακτήρια	0-21	0-12	0-55	0-30
Coryneforms	3-81	0-43	0-15	0-5
Gram-θετικοί κόκκοι	1-23	3-51	0-45	30-50
<i>Bacillus</i>	0-4	0-2	0-5	0-40
Άλλα βακτήρια	0-8	0-22	0-34	-

## 2.2.4 Χλωρίδα γαστρεντερικού σωλήνα

Επειδή η χλωρίδα του γαστρεντερικού σωλήνα παίζει σημαντικό ρόλο στη διατροφή, την πέψη και την πρόκληση διάφορων ασθενειών στα ψάρια που εκτρέφονται σε υδατοκαλλιέργειες, μελετήθηκε πιο πολύ από την χλωρίδα του δέρματος και της επιφανειακής βλέννας. Στα ενήλικα θαλασσινά ψάρια η χλωρίδα του εντερικού σωλήνα περιέχει μεγάλο αριθμό από στελέχη του γένους *Vibrio*. Ακόμα περιέχει διάφορους μικροοργανισμούς που ανήκουν στα γένη *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Photobacterium*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium* και Gram-θετικούς οργανισμούς όπως *Micrococcus*, *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Carnobacterium* και διάφορα άλλα σπορογόνα βακτήρια (Λουγκοβόης, 2023).

Για τα ψάρια του γλυκού και του θαλασσινού νερού μέρος της φυσικής χλωρίδας του επιθηλιακού βλεννογόνου και του πεπτικού σωλήνα αποτελούν τα γαλακτικά βακτήρια (LAB), πιο συχνά απομονώνονται γαλακτοβάκιλοι αλλά και *Carnobacteria*. Γενικά έχουν απομονωθεί και διάφορα άλλα είδη τα οποία ανήκουν στα γένη *Vagococcus*, *Enterococcus*, *Lactococcus*, *Pediococcus* και *Weissella*. Διάφοροι παράγοντες όπως η αλατότητα του νερού, το stress και η θερμοκρασία επηρεάζουν την παρουσία των γαλακτικών βακτηρίων. Οι γαλακτοβάκιλοι αυξάνονται κατά τους θερμούς μήνες του έτους, ενώ έχει παρατηρηθεί δραστική μείωση κατά τους χειμερινούς μήνες γιατί δεν μπορούσαν να ανταγωνιστούν τα υπόλοιπα βακτήρια του εντέρου (Λουγκοβόης, 2023).

## 2.2.5 Ζύμες και μύκητες

Η χλωρίδα των ψαριών μπορεί να περιέχει ζύμες και μύκητες. Οι ζύμες στα ψάρια είναι πολύ λιγότερες από τα βακτήρια, αυτές που απομονώνονται πιο συχνά από τον εντερικό σωλήνα και από τις εξωτερικές επιφάνειες περιλαμβάνουν ψυχρότροφα, μη-ζυμωτικά, ασπορογόνα είδη τα οποία ανήκουν στα γένη *Candida* και *Rhodotorula* αλλά και σπορογόνα είδη του γένους *Debaryomyces*. Επίσης σε μικρότερη αναλογία απαντώνται είδη που ανήκουν στα γένη *Cryptococis*, *Torulopsis*, *Pichia*, *Trichosporon*, *Hansenula*, *Sterigmatomyces* και *Sporobolomyces*. Τα ψυχρότροφα στελέχη εμφανίζουν πρωτεολυτική δράση σε θερμοκρασίες συντήρησης και πιο

ισχυρή η δράση των *Candida scottii*, *Candida lipolytica* και *Trichosporon pullulans*. Εκτός από κάποιες πλαγκτονικές μορφές, οι μύκητες σπάνια συνδέονται με τα υγιή υδρόβια ζώα και γενικά βρίσκονται σε κλειστά και εσωτερικά νερά. Οι μύκητες που εντοπίζονται στα ψάρια ανήκουν στα γένη *Aspergillus*, *Penicillium*, *Aureobasidium* και *Scopulariopsis* (Λουγκοβόης, 2023).

## 2.2.6 Μεταβολές της χλωρίδας κατά την συντήρηση

Μετά τον θάνατο του ψαριού, που έχει ως συνέπεια τη διακοπή των μηχανισμών που παρεμποδίζουν την εισβολή των βακτηρίων παρατηρείται ανεξέλεγκτος πολλαπλασιασμός των βακτηρίων. Γενικά συμβαίνει μια αλλαγή του πληθυσμού, της σύνθεσης και της κατανομής της χλωρίδας στα στάδια των μετασυλλεκτικών χειρισμών και της συντήρησης. Μόνο λίγα βακτηριακά γένη, η γνωστή αλλοιογόνος χλωρίδα, έχουν την ικανότητα να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν σε μεγάλους αριθμούς. Αν ο τύπος της συσκευασίας ή οι συνθήκες συντήρησης υποστούν έστω και μικρές μεταβολές αυτό μπορεί να προκαλέσει πολύ μεγάλες μεταβολές στην ανάπτυξη καθώς και στη σύνθεση της μικροβιακής χλωρίδας με αποτέλεσμα να υπάρξει ένα διαφορετικό προφίλ αλλοίωσης. Η αλλοίωση των ιχθυηρών, ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση και άλλους παράγοντες που συμβάλουν στην βακτηριακή ανάπτυξη, μπορεί να εκδηλωθεί διαφορετικά, ακόμα και για το ίδιο είδος (Λουγκοβόης, 2023).

Το κύριο εμπόδιο στη βακτηριακή ανάπτυξη είναι η ψύξη, καθώς ασκεί εκλεκτική επίδραση στον πληθυσμό των βακτηρίων. Τα μεσόφιλα βακτήρια αναπτύσσονται πολύ αργά ή δεν μπορούν να αναπτυχθούν καθόλου στους 0°C (θερμοκρασία τηκόμενου πάγου), ενώ τα ψυχρότροφα αυξάνουν σε αριθμό σύμφωνα με την ικανότητα που έχουν να ανταγωνίζονται. Ο βακτηριακός πληθυσμός αυξάνεται πολύ γρήγορα στη θερμοκρασία των 0°C και σε αερόβιες συνθήκες σε τιμές που φτάνουν τα 10<sup>8</sup>-10<sup>9</sup> CFU/g σάρκας ή ανά cm<sup>2</sup> δέρματος σε διάστημα 2-3 βδομάδων, οπότε και η αλλοίωση γίνεται πλέον αντιληπτή. Στα τροπικά ψάρια η μικροβιακή χλωρίδα έχει μεγαλύτερη φάση προσαρμογής, όμως στην αλλοίωση των ψαριών, ανεξάρτητα την προέλευση τους, παρατηρούνται ανάλογα επίπεδα βακτηρίων. Η αύξηση του βακτηριακού πληθυσμού οφείλεται στην γρήγορη ανάπτυξη των ψυχρότροφων, μη-

ζυμωτικών Gram-αρνητικών βακίλων που ανήκουν στα γένη *Pseudomonas* και *Shewanella*. Με την εξέλιξη της βακτηριακής ανάπτυξης, λόγω της πολύ καλής προσαρμογής των παραπάνω βακίλων στις χαμηλές θερμοκρασίες και της αποτελεσματικής χρησιμοποίησης των εκχυλισματικών ενώσεων της σάρκας των ψαριών, οι παραπάνω βάκιλοι αποτελούν την κυρίαρχη χλωρίδα (Λουγκοβόης, 2023).

Ανεξάρτητα από το πού προέρχονται τα ιχθυηρά και την αρχική σύνθεση της μικροβιακής τους χλωρίδας, σε προχωρημένο στάδιο συντήρησης στον πάγο το 80-90% του πληθυσμού των μικροβίων αποτελείται κυρίως από στελέχη των *Pseudomonas* και *Shewanella* spp. και σε μικρότερες αναλογίες βρίσκονται τα *Flavobacterium*, *Psychrobacter* και *Acinetobacter* spp. Αρκετά συχνά η χλωρίδα των ψαριών μπορεί να περιλαμβάνει μεγάλες αναλογίες Gram-θετικών βακτηρίων, όπως *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Bacillus* *Coryneforms* και χαμηλά επίπεδα *Enterobacteriaceae*, αυτό συμβαίνει κατά την αλίευση των ψαριών και των χειρισμών που ακολουθούν μετά στο αλιευτικό σκάφος. Αυτοί οι μικροοργανισμοί για τα ψάρια των ψυχρών θαλασσών προέρχονται από διάφορες πηγές που βρίσκονται στο αλιευτικό σκάφος, αν όμως τα ψάρια αλιεύονται σε τροπικά νερά αυτοί οι μικροοργανισμοί μπορεί να συμπεριλαμβάνονται στην φυσική τους μικροβιακή χλωρίδα. Όμως, σε συνθήκες ψύξης η Gram-θετική χλωρίδα δεν είναι ικανή να ανταγωνιστεί τα ψυχρότροφα βακτήρια. Ο πληθυσμός των Gram-θετικών βακτηρίων μετά το πέρας μιας με δύο ημερών με την παράλληλη παραμονή των ψαριών στο πάγο, υποχωρεί και οι Gram-αρνητικοί βάκιλοι γίνονται και πάλι η κυρίαρχη χλωρίδα (Λουγκοβόης, 2023).

Από τα βράγχια, τον εντερικό σωλήνα και το δέρμα ξεκινάνε τα φαινόμενα της αλλοίωσης των ψαριών, ενώ τελευταίοι προσβάλλονται οι μύες. Τα βακτήρια εισέρχονται στους ιστούς από τα αιμοφόρα αγγεία και την καρδιά, όμως μπορούν να εισβάλουν τους ιστούς και απευθείας από το περιτόναιο ή το δέρμα. Όταν ο βακτηριακός πληθυσμός του δέρματος ξεπερνάει το επίπεδο των  $10^6$  CFU/cm<sup>2</sup>, δηλαδή σε προχωρημένο στάδιο αλλοίωσης, τότε κάποια βακτήρια διεισδύουν στους μύς. Κατά την περίοδο της έντονης διατροφής των ψαριών, μπορεί να προκληθεί ρήξη του εντερικού σωλήνα, λίγες μόνο ώρες από τον θάνατο των ψαριών, από δραστικά πεπτικά ένζυμα. Σε διάφορα σημεία που έχει προκληθεί λύση της συνέχειας του δέρματος, γδαρσίματα ή και τραυματισμοί από ανεπαρκείς χειρισμούς μπορεί να γίνει αργή διείσδυση βακτηρίων στη σάρκα. Οι εκτεθειμένες επιφάνειες



των τεμαχισμένων ψαριών και φιλέτων θεωρούνται περισσότερο ευάλωτες (Λουγκοβόης, 2023).

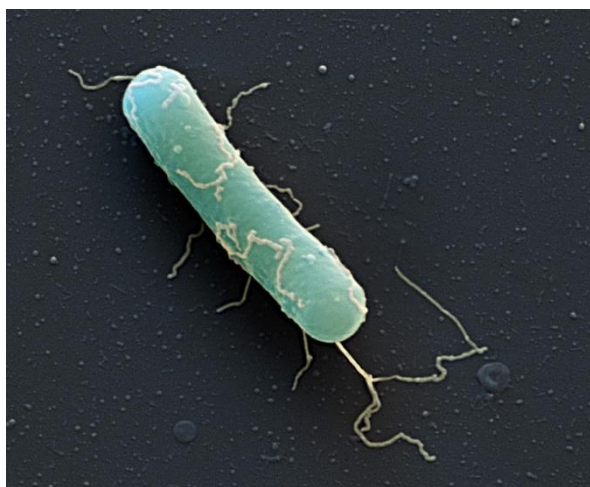
## 2.3 Ειδικοί αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί

Παρόλο που υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη μικροοργανισμών στη σάρκα των ψαριών, από όλα αυτά μόνο πολύ λίγα είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση άσχημων οσμών που σχετίζονται με την αλλοίωση των ψαριών. Αυτοί οι μικροοργανισμοί είναι γνωστοί ως ειδικοί αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί (specific spoilage organisms). Ανάλογα με τις μεθόδους συντήρησης του προϊόντος η σχετική μικροχλωρίδα αλλάζει, για παράδειγμα τα αρνητικά κατά Gram ζυμωτικά βακτήρια (*Vibrionaceae*) είναι υπεύθυνα για την αλλοίωση των ψαριών που δεν είναι συντηρημένα, ενώ τα gram-αρνητικά ψυχροανεκτικά βακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν σε ψάρια που διατηρούνται με απλή ψύξη (*Pseudomonas* spp. και *Shewanella* spp.) (Slattery, 2010). Πριν το προϊόν να συσκευαστεί είναι δύσκολο να καθοριστεί το αρχικό μικροβιακό φορτίο και επομένως ποια θα είναι η διάρκεια ζωής που μπορεί να επιτευχθεί. Με την χρήση τακτικών δοκιμών των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται κατά την συσκευασία θα είναι δυνατός ο προσδιορισμός των κατάλληλων χρόνων για την επισήμανση του τέλους της διάρκειας ζωής του προϊόντος. Υπάρχουν διαθέσιμα διάφορα διαδικτυακά εργαλεία πρόβλεψης της διάρκειας ζωής για διάφορους τύπους συσκευασίας αλλά και συνθήκες συσκευασίας. Το Ινστιτούτο Αλιευτικής Έρευνας της Δανίας ανέπτυξε ένα λογισμικό γνωστό με το όνομα Seafood Spoilage and Safety Predictor (SSSP), χωρίς χρέωση για τους χρήστες του, το οποίο μπορεί να προβλέψει τη διάρκεια ζωής καθώς και την βακτηριακή ανάπτυξη σε διαφορετικά είδη σάρκας και στα ελαφρώς συντηρημένα θαλασσινά προϊόντα, εισάγοντας διάφορα στοιχεία όπως η θερμοκρασία του προϊόντος που καταγράφονται από διάφορους καταγραφείς δεδομένων (Slattery, 2010).

### 2.3.1 *Clostridium botulinum*

Το κλωστηρίδιο της αλλαντίασης (βλ. Εικόνα 3) είναι ένα αναερόβιο σπορογόνο, Gram θετικό βακτήριο που έχει την ικανότητα να παράγει σε αναερόβιες συνθήκες μια ισχυρή νευροτοξίνη. Η τοξίνη είναι θερμοευαίσθητη, σε αντίθεση με τα σπόρια που είναι θερμοάντοχα και μπορούν να επιβιώσουν σε τρόφιμα τα οποία δέχτηκαν

ανεπαρκή ή ελάχιστη θερμική επεξεργασία. Το *C. botulinum* μπορεί να βρεθεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε ψάρια του γλυκού νερού σε σχέση με τα ψάρια του αλμυρού νερού. Ειδικά τα ψάρια του αλμυρού νερού που βρίσκονται πιο κοντά στην ακτή ενδέχεται να έχουν και τα σπόρια του βακτηρίου. Γενικά το *C. botulinum* δεν είναι ένας ανταγωνιστικός μικροοργανισμός και αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί σε μια ατμόσφαιρα που υπάρχει το CO<sub>2</sub>, το οποίο δεν είναι τοξικό για τα οξυγαλακτικά βακτήρια, που βρίσκονται σε σχετικά μεγάλο αριθμό στα ψάρια και δεν έχουν σχέση με την αλλοίωση του, μπορούν να δράσουν ανταγωνιστικά στην ανάπτυξη του *C. botulinum* (Otwell et al., 2006).



**Εικόνα 3:** *C. botulinum* (Πηγή: <https://pixels.com/featured/2-clostridium-botulinum-sem-eye-of-science.html>)

Συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας που έχουν αναερόβιο περιβάλλον, συμβάλουν στην ανάπτυξη του *C. botulinum*. Οπότε οι αναερόβιες συνθήκες, με συνδυασμό την αύξηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος έχουν ως αποτέλεσμα τα σπόρια του βακτηρίου να έχουν την ικανότητα να αναπτυχθούν και παράλληλα να παράξουν την νευροτοξίνη. Μάλιστα ο κίνδυνος είναι μεγαλύτερος όταν τα προϊόντα εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες, άρα είναι πολύ μεγάλης σημασίας τα ψάρια που συσκευάζονται σε συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας να διατηρούνται σε κατάλληλες-χαμηλές θερμοκρασίες καθ' όλη την διάρκεια ζωής του προϊόντος (Otwell et al., 2006).

Στα ψάρια και γενικά στα θαλασσινά που συσκευάζονται σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα, υπάρχει ο κίνδυνος από το *C. botulinum* τύπου B, E και F που έχουν την ικανότητα να αναπτυχθούν και να παράξουν την νευροτοξίνη, χωρίς όμως την

παραγωγή άσχημων οσμών, αν οι συνθήκες ανάπτυξης είναι κατάλληλες (Otwell et al., 2006).

Σημαντικό μέτρο για την αποφυγή παραγωγής τοξίνης από μη-πρωτεολυτικούς τύπους του *C. botulinum*, είναι η αποθήκευση του προϊόντος σε θερμοκρασίες ίσες ή χαμηλότερες των 3,3°C. Η χρήση συσκευασιών υπό κενό ή σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα μπορεί να εφαρμοστεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, οι οποίες είναι ότι τα προϊόντα θα πρέπει να συσκευάζονται κάτω από καθορισμένο σύστημα HACCP, η ανιχνεύσιμη αλλοίωση και η απόρριψη από τον καταναλωτή θα πρέπει να γίνεται πριν την πιθανή παραγωγή τοξίνης, η ποιότητα του ψαριού που χρησιμοποιείται θα πρέπει να είναι άριστη και όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η θερμοκρασία αποθήκευσης θα πρέπει να είναι ίση ή χαμηλότερη από τους 3,3°C και τέλος το προϊόν να φέρει την κατάλληλη σήμανση όσο αφορά την διάρκεια ζωής του, την θερμοκρασία αποθήκευσης και τις απαιτήσεις που χρειάζεται στο μαγείρεμα (Otwell et al., 2006).

Άρα τα θαλασσινά προϊόντα πρέπει παραχθούν με βάση τις αρχές του συστήματος HACCP, του οποίου στόχος είναι η εξασφάλιση της ασφάλειας του προϊόντος. Ουσιαστικά άμα η διαδικασία ή το ίδιο προϊόν αλλάξει τότε και το σύστημα HACCP θα πρέπει να επαναξιολογηθεί, για να καθοριστεί αν οι κίνδυνοι έχουν αλλάξει αλλά και να εξεταστεί αν όλοι οι κίνδυνοι είναι υπό έλεγχο (Otwell et al., 2006).

Πολύ σημαντικό γεγονός αποτελεί η χρήση ειδικής μεμβράνης συσκευασίας που θα επιτρέψει την είσοδο συγκεκριμένης ποσότητας οξυγόνου στην συσκευασία, ώστε να επέλθει αλλοίωση πριν από την παραγωγή της τοξίνης. Η ειδική μικροβιακή χλωρίδα στα ψάρια μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τον τόπο αλίευσης, την περίοδο του χρόνου, τον χειρισμό, την θερμοκρασία επεξεργασίας του κλπ. Επίσης αυτά τα ίδια ψάρια μπορεί να έχουν διαφορετική κατανομή και αριθμό спорίων του *C. botulinum*. Οπότε ο FDA όρισε ως αποδεκτή τιμή για την διαπερατότητα του φιλμ στο οξυγόνο, για συσκευασία ψαριών, τα 10000 cc/m<sup>2</sup>/day (FDA 2001). Αυτή είναι αρκετά υψηλή τιμή ώστε να διασφαλίσει ότι το ψάρι θα έχει αρκετή ποσότητα οξυγόνου για να αλλοιωθεί και να απορριφθεί από τον καταναλωτή πριν από τον σχηματισμό της νευροτοξίνης της αλλαντίασης (Otwell et al., 2006).

## **2.4 Επεξεργασίες πριν τη συσκευασία για βελτίωση της διάρκειας ζωής των ψαριών**

Η υψηλής ποιότητας διάρκεια ζωής (High Quality Life – HQL) των θαλασσιών προϊόντων κατά την συντήρηση τους υπό ψύξη είναι σχετικά μικρή, περιορίζεται δηλαδή μόνο σε μερικές ημέρες. Επομένως αυτή η μικρή περίοδος δεν προσφέρει επαρκή χρόνο από την παραλαβή έως την διανομή, για να διασφαλίσει στον εστιάτορα ή στον καταναλωτή ότι θα προμηθευτεί θαλασσινά στην καλύτερη κατάσταση. Πολλά από τα υψηλής ποιότητας χαρακτηριστικά των προϊόντων εξαφανίζονται στην αλυσίδα εμπορίας και διανομής, πράγμα που υποδεικνύει ότι μόνον τα ψάρια υψηλότερης ποιότητας πρέπει να συσκευάζονται (Slattery, 2010).

Κύριο χαρακτηριστικό συστημάτων, όπως η ανάλυση κινδύνων και κρίσιμα σημεία ελέγχου (HACCP), ορθή βιομηχανική πρακτική (GMP) και διαχείριση ολικής ποιότητας (TQM), αποτελεί η ιδέα της εισαγωγής μιας σειράς εμποδίων ή και φραγμών στο περιβάλλον της επεξεργασίας και της συσκευασίας των τροφίμων. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για ευαλλοίωτα τρόφιμα όπως τα ψάρια. Με τη χρήση διαφόρων μεθόδων συντήρησης όπως η συντήρηση υπό ψύξη, η κατάψυξη, με την μείωση της ενεργότητας νερού, με την οξίνιση, τη μεταβολή της ατμόσφαιρας μέσα στη συσκευασία, με ζύμωση ή προσθήκη αντιμικροβιακών ενώσεων στα προϊόντα μπορεί να επιτευχθεί η αναστολή της μικροβιακής ανάπτυξης (Slattery, 2010).

Η καλύτερη μέθοδος συντήρησης για το φρέσκο ψάρι είναι η διατήρησή του σε θερμοκρασίες που είναι κοντά στο σημείο κρυστάλλωσης του νερού στο εσωτερικό της σάρκας του. Με αυτή τη μέθοδο οι περισσότερες ενζυμικές διαδικασίες επιβραδύνονται και παράλληλα αναστέλλεται η ανάπτυξη πολλών βακτηρίων. Η διατήρηση του ψαριού σε θερμοκρασίες 3°C ή μικρότερες παρεμποδίζει την ανάπτυξη του *Clostridium botulinum*, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο και την παραγωγή της επικίνδυνης νευροτοξίνης της αλλαντίασης. Η κατάψυξη της σάρκας των ψαριών δεν αρχίζει αν η θερμοκρασία δεν πέσει κάτω των 0°C, λόγω της ύπαρξης αλατιού στη σάρκα. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί μεταξύ των 0°C και του αρχικού σημείου κατάψυξης (θερμοκρασία στην οποία αρχίζει να σχηματίζεται πάγος) αυτή η διεργασία ονομάζεται υπέρψυξη (superchilling) (Slattery, 2010).

Η Συμβουλευτική Επιτροπή του Ηνωμένου Βασιλείου για την Μικροβιακή Ασφάλεια των Τροφίμων (UK Advisory Committee on the Microbiological Safety of Food) έχει προτείνει, επιπρόσθετα με τη χρήση θερμοκρασιών ψύξης, μια σειρά από εμπόδια για τα τρόφιμα που συσκευάζονται σε κενό (VP) αλλά και σε τροποποιημένη

ατμόσφαιρα (MAP) για να παρεμποδιστεί η παραγωγή της τοξίνης από το *C. botulinum* σε τρόφιμα που διατηρούνται υπό ψύξη και έχουν διάρκεια ζωής άνω των δέκα ημερών. Οι προτάσεις ήταν οι εξής:

- Θερμική επεξεργασία στους 90°C για 10 λεπτά ή παρόμοια διαδικασία θανάτωσης
- Μια τιμή pH 5 ή λιγότερο σε όλο το προϊόν
- Το ελάχιστο επίπεδο αλατιού στην υδατική φάση (water phase salt, wps) να είναι 3,5% σε όλο το προϊόν
- Η ενεργότητα ύδατος να είναι 0,97 ή χαμηλότερη σε όλο το προϊόν
- Συνδυασμοί θέρμανσης και μέσων συντήρησης για τους οποίους μπορεί να αποδειχθεί ότι πάντοτε να παρεμποδίζεται η ανάπτυξη και ο σχηματισμός τοξίνης από το *C.botulinum* τύπος E και τους μη-πρωτεολυτικούς τύπους B και F.

Ωστόσο, αυτές οι επεξεργασίες μεταβάλλουν το ψάρι το οποίο πλέον δεν θεωρείται νωπό και επομένως απαιτούνται άλλοι χειρισμοί. Η χρήση χημικών πρόσθετων θα πρέπει να γίνεται μόνον με πρόσθετα των οποίων επιτρέπεται η χρήση για ψάρια από τον Codex Alimentarius καθώς και από τα πρότυπα των χωρών που το προϊόν συσκευάζεται και εξάγεται (Slattery, 2010).

Η εμφάνιση των ψαριών σε χημικά διαλύματα θεωρείται από την βιομηχανία τροφίμων μια εύκολη λύση για την μείωση του βακτηριακού πληθυσμού. Η ποσότητα του αντιμικροβιακού που απορροφάται είναι σχετικά μικρή επειδή ο χρόνος εμφάνισης είναι μικρός και το διάλυμα αραιώνεται από το περιεχόμενο υγρό του ψαριού. Βρέθηκε ότι με εμφάνιση σε σορβικό κάλιο (3% w/v) για 10 ή 30 δευτερόλεπτα επιτυγχάνεται η μείωση της ανάπτυξης του *Alteromonas putrefaciens* καθώς και μειωμένες τιμές TMA στα φιλέτα του μπακαλιάρου του Ατλαντικού. Φωσφορικά άλατα χρησιμοποιούνται εδώ και καιρό για την επεξεργασία των ψαριών. Η ικανότητα των πολυφωσφορικών αλάτων να χηλικοποιούν μεταλλικά ιόντα είναι πολύ σημαντική για την αντιμικροβιακή τους δράση. Τα βακτήρια που είναι πιο ευαίσθητα στα φωσφορικά είναι τα θετικά κατά Gram ενώ τα gram αρνητικά βακτήρια είναι πιο ανθεκτικά. Τα πολυφωσφορικά άλατα μειώνουν επίσης την απώλεια υγρών (drip) κατά την απόψυξη των κατεψυγμένων ψαριών και προϊόντων τους. Υπάρχουν, στην αγορά, διάφορα εμπορικά προϊόντα που ισχυρίζονται ότι

βελτιώνουν τη διάρκεια ζωής. Ορισμένες από αυτές τις ουσίες συνδυάζονται με τη χρήση φωσφορικών αλάτων και είναι το κιτρικό οξύ, το σορβικό κάλιο, το ασκορβικό οξύ και το αλάτι. Ένα άλλο μίγμα που χρησιμοποιείται στο ψάρια αποτελείται από βενζοϊκό νάτριο και φουμαρικό οξύ. Η ποσότητα των φωσφορικών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί περιορίζεται σε αρκετές χώρες (Slattery, 2010).

Άλλες χημικές ουσίες, όπως το οξικό νάτριο, χρησιμοποιούνται για την αύξηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος ρυθμίζοντας το pH. Έχει βρεθεί ότι η χρήση οξικού νατρίου σε ποσοότητες 0,75% και 1% είχε την ικανότητα να μειώσει τον αρχικό αερόβιο πληθυσμό κατά 0,6 με 0,7 λογαριθμικές μονάδες με αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος κατά 6 ημέρες. Επίσης η εμβάπτιση των ψαριών για 30 λεπτά σε διάλυμα 2% οξικού νατρίου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος σε συσκευασία υπό κενό (VP). Η χρήση γαλακτικού οξέος σε συγκεντρώσεις 0,5% με 2,0% για μια περίοδο 10 λεπτών έδειξε ότι βοηθάει στην αφαίρεση μεγάλων ποσοτήτων μικροοργανισμών και μειώνει τα επίπεδα των *Listeria monocytogenes* και *Edwardsiella tarda*, που αποτελούν μια σημαντική αιτία αιμορραγικής σηψαιμίας σε ψάρια και χειριστές ψαριών, από το δέρμα του γατόψαρου τόσο όταν είναι καθαρισμένα όσο και όταν υπάρχει βλέννα (Slattery, 2010).

Για τον εξοπλισμό και τις επιφάνειες στους χώρους επεξεργασίας των ψαριών γίνεται χρήση χλωρίου, όμως δεν είναι πολύ αποτελεσματικό. Έχει δειχτεί ότι εμβάπτιση για 5 λεπτά σε υποχλωριώδες διάλυμα 100 mg/kg, ρυθμισμένο σε pH 7,0, θανατώνει έναν πληθυσμό της τάξεως  $10^4$  του *Bacillus subtilis var niger*. Η θανάτωση των *Escherichia coli* και *L. monocytogenes*, που είχαν εμβολιαστεί σε κύβους ψαριών, αποδείχθηκε να είναι πιο αποτελεσματική με τον ψεκασμό διαλυμάτων διοξειδίου του χλωρίου συγκεντρώσεων 7,5 και 25 mg/kg απ' ότι με την χρήση υδατικού χλωρίου. Με εμβάπτιση για 5 λεπτά σε διάλυμα διοξειδίου του χλωρίου, 100 και 200 mg/kg, υπήρξε σημαντική μείωση βακτηριακού φορτίου σε μια ποικιλία από διάφορα θαλασσινά. Προκειμένου όμως για ολόκληρο ψάρι η μείωση του αρχικού φορτίου ήταν μόνον κατά έναν λογάριθμο (Slattery, 2010).

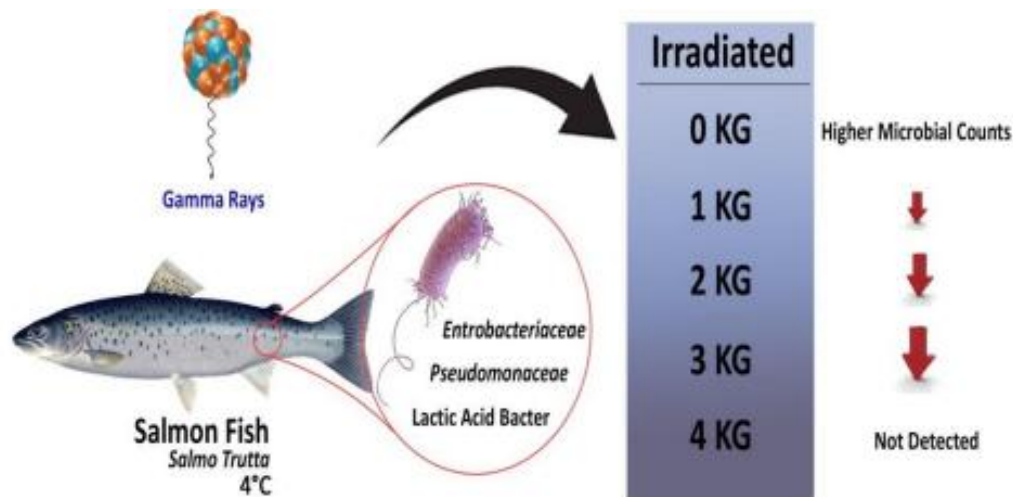
Ουσίες που χρησιμοποιούνται στα προϊόντα παλαιώσης και έχουν ανασταλτική δράση κατά των βακτηρίων όπως είναι το *C. botulinum*, *C. perfringens*, *E. coli*, *Achromobacter*, *Enterobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, και *Pseudomonas*, είναι το νιτρώδες κάλιο και νιτρώδες νάτριο. Με την χρήση νιτρώδους νατρίου σε συγκέντρωση 200 mg/kg παρεμποδίζεται η ανάπτυξη της *Listeria monocytogenes*

στον καπνιστό σολομό. Σε ορισμένες χώρες υπάρχει νομοθετική απαίτηση να γίνεται προσθήκη ερυθροβικό ή ισοασκορβικού νατρίου σε προϊόντα τα οποία περιέχουν νιτρώδη για να γίνει επιτάχυνση της σκλήρυνσης αλλά και ως αναστολέας του σχηματισμού νιτροζαμινών, που είναι ουσίες με καρκινογόνο δράση και σχηματίζονται από αντιδράσεις νιτρωδών με δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αμίνες. Αυτές οι ενώσεις, όπως και το οξειδίο της τριμεθυλαμίνης, υπάρχουν στα ψάρια και αν δεν ληφθούν οι απαραίτητες προφυλάξεις μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο τον καταναλωτή, όταν γίνεται χρήση νιτρωδών (Slattery, 2010).

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας ψαριών χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο οι γεννήτριες όζοντος. Η εισαγωγή ενεργού  $O_2$  στο νερό έκλυσης έχει την ικανότητα να απολυμάνει το νερό ενώ παράλληλα μειώνει το επιφανειακό βακτηριακό φορτίο. Η χρήση συστήματος ψύξης που συνδυάζει όζον και ρευστό πάγο (slurry ice) έχει την ικανότητα να διπλασιάσει την διάρκεια ζωής του καλκανιού εκτροφής, όμως το όζον μπορεί και να συμβάλει στην επιτάχυνση της οξειδωσης των λιπιδίων. Μια εναλλακτική του οζονισμένου νερού, για την επέκταση της διάρκειας ζωής των ψαριών μπορεί να αποτελέσει το ηλεκτρολυμένο νερό (Slattery, 2010).

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αποστείρωση των τροφίμων είναι η επεξεργασία με υπερυψηλές πιέσεις. Για την θανάτωση διάφορων μικροοργανισμών χρησιμοποιούνται μεγάλες πιέσεις (500-600 MPa) αλλά δεν έχουν μεγάλη επίδραση όσο αναφορά στα ένζυμα και στα σπόρια. Όμως αυτό το είδος επεξεργασίας μπορεί να αλλοιώσει την εμφάνιση του ωμού ψαριού ώστε οι μύες να εμφανίζονται σαν είναι βρασμένοι ή ψημένοι (Slattery, 2010).

Σε πολλές χώρες υπάρχουν εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται διάφορα τρόφιμα με ακτινοβολία με ιοντίζουσα ακτινοβολία (ακτίνες γάμα). Για πέστροφα συσκευασμένη υπό κενό μια δόση 2 kGy ήταν αρκετή για να μειώσει τον αρχικό βακτηριακό πληθυσμό και παράλληλα να βελτιώσει την διάρκεια ζωής της. Όμως κατά την διάρκεια της αποθήκευσης μπορεί να προκληθούν διάφορα ελαττώματα αφού οι βιοχημικές αντιδράσεις συνεχίζουν να συμβαίνουν (βλ. Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Επίδραση των ακτίνων γάμα στην μικροβιακή χλωρίδα ψαριού (Πηγή: Mehran et al., 2022)

Αιθέρια έλαια που περιέχονται στα μπαχαρικά και στα βότανα έχουν αντιμικροβιακή δράση. Οι πιο ισχυρές αντιμικροβιακές ουσίες φυτικής προέλευσης προέρχονται από την κανέλα, το γαρύφαλλο, τη ρίγανη, το θυμάρι ενώ σε μικρότερο βαθμό περιέχονται στο δεντρολίβανο και στο φασκόμηλο (Slattery, 2010).

Η προσθήκη ελαίων θυμαριού και ρίγανης σε συγκεντρώσεις 0,05% (v/v) σε λαβράκι (*Lates calcarifer*) είχε ως αποτέλεσμα την μείωση, κατά την αποθήκευση, του αριθμού των βακτηρίων στο ψάρι. Όταν έγινε χρήση αγριοθύμαρου ως υδρόλυμα που ενσωματώθηκε στον πάγο για την διατήρηση ολόκληρης και εκσπλαχνισμένης μπριάνας (*Barbus* sp.), παρατηρήθηκε μια μεγάλη αύξηση της διάρκειας ζωής κατά 15 με 20 ημέρες. Στα ψάρια αλλά και σε έτοιμα προς κατανάλωση τρόφιμα πλήρη προστασία από την τάγγιση, την αλλοίωση του χρώματος και την αλλαγή της γεύσης μπορούν να προσφέρουν τα ελαιοδιαλυτά ινολένια (oil-soluble inolens) από το δεντρολίβανο. Επίσης βρέθηκε ότι η εμφάνιση σε πολυφαινόλες του τσαγιού σε συγκέντρωση 0,2% w/v και για ένα διάστημα 90 λεπτών, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής του ασημοκυπρίνου (silver carp) γιατί παρεμποδίζεται η μικροβιακή αλλά και η χημική αλλοίωση (Slattery, 2010).

Μια τεχνική που χρησιμοποιούταν παλιότερα για τη μείωση του αρχικού μικροβιακού φορτίου στα προϊόντα ήταν η εμφάνιση σε αντιβιοτικά, αλλά αυτή η τεχνική έχει καταργηθεί στις περισσότερες χώρες γιατί υπάρχει ανησυχία για την ανάπτυξη στελεχών που θα είναι ανθεκτικά στα αντιβιοτικά και αυτό θα είχε δυσμενείς επιπτώσεις στους καταναλωτές αλλά και στους χειριστές τροφίμων. Ένας πιο αποδεκτός τρόπος για την παρεμπόδιση της βακτηριακής ανάπτυξης αποτελούν



τα φυσικά συντηρητικά με χρήση βακτηριακών μεταβολιτών και ζωντανών βακτηρίων.

Οι βακτηριοσίνες είναι πρωτεΐνες που εμποδίζουν την ανάπτυξη των παθογόνων και αλλοιογόνων βακτηρίων χωρίς να αλλάζουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προϊόντος και παράγονται από μερικά είδη οξυγαλακτικών βακτηρίων (LABs). Βρέθηκε ότι το οξυγαλακτικό βακτήριο *Carnobacterium piscicola* δρα ανταγωνιστικά κατά του παθογόνου *L. monocytogenes* στα ελαφρώς διατηρημένα ψάρια. Ο συνδυασμός των οξυγαλακτικών καλλιεργειών με οξικό νάτριο και σορβικό κάλιο, σε φιλέτα από γατόψαρο που αποθηκεύονταν υπό ψύξη, είχε την ικανότητα να αναστείλει με αποτελεσματικότητα την ανάπτυξη των gram-αρνητικών βακτηρίων (Slattery, 2010).

Η πιο γνωστή βακτηριοσίνη που παράγουν τα LAB βακτήρια και έχει χρησιμοποιηθεί συμπληρωματικά με την MAP συσκευασία είτε σε καπνιστά είτε σε νωπά ψάρια, είναι η νισίνη. Η νισίνη έχει την ικανότητα να αυξήσει την διάρκεια ζωής των νωπών ψαριών που συσκευάζονται σε ατμόσφαιρα που περιέχει διοξείδιο του άνθρακα, ενώ παράλληλα μπορεί να καθυστερήσει την παραγωγή της τοξίνης από τα στελέχη του *C. botulinum* τύπου E, αν και μερικές φορές η τοξίνη μπορεί να σχηματιστεί πριν γίνει εμφανής η αλλοίωση. Ένα πρόβλημα που μπορεί να προκύψει είναι ότι μπορεί να αναπτυχθεί αντίσταση κατά της νισίνης (Slattery, 2010).

### 2.4.1 Ψύξη

Για την σύντομη συντήρηση των αλιευτικών προϊόντων, η μέθοδος που χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα είναι η ψύξη. Οι μεταβολικές διαδικασίες, η ανάπτυξη παθογόνων και αλλοιογόνων μικροοργανισμών, ο ρυθμός διαφόρων μη-επιθυμητών βιοχημικών και χημικών αντιδράσεων στους μυς και ιστούς μειώνονται με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Παράλληλα μειώνονται και οι απώλειες υγρασίας. Η πιο σημαντική αιτία αλλοίωσης σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ των 0°C έως και 25°C, είναι η δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Οι ενζυμικές δράσεις σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών δεν επηρεάζονται σε μεγάλο επίπεδο όσο η ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Τα μεσόφιλα βακτήρια όταν η θερμοκρασία κατέλθει κάτω από τους 10°C δεν μπορούν να αναπτυχθούν, ενώ τα

ψυχρότροφα βακτήρια αναπτύσσονται πιο αργά και όταν η θερμοκρασία αγγίζει τους 0°C (σημείο τήξης του πάγου) χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να προσαρμοστούν (μεγαλύτερη φάση προσαρμογής). Ισχυρή ανασταλτική επίδραση στην ανάπτυξη της βακτηριακής χλωρίδας καθώς και στην δράση των ενδογενών ενζύμων έχει η τοποθέτηση των τροπικών ψαριών σε τριμμένο πάγο, αφού με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μια μεγάλη πτώση της θερμοκρασίας. Άρα όταν εφαρμόζεται άμεση, ταχεία ψύξη και η θερμοκρασία αποθήκευσης των αλιευτικών προϊόντων είναι κοντά στους 0°C η διάρκεια ζωής τους επιμηκύνεται σημαντικά, αφού σε αυτή την θερμοκρασία αποθήκευσης η ανάπτυξη των βακτηρίων μειώνεται δραστικά (Λουγκοβόης, 2023).

Όταν το αρχικό μικροβιακό φορτίο είναι μικρό, μόνο τότε υπάρχει σημαντική αύξηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος με την εφαρμογή του ψύχους. Στην ποιότητα καθώς και στην διάρκεια ζωής του προϊόντος η τυχόν καθυστέρηση στην εφαρμογή ψύξης έχει αρνητικές επιπτώσεις. Τα άπαχα ψάρια εμφανίζουν συχνά ρήξη μυϊκών ιστών αλλά και εξασθένηση του συνδετικού ιστού όταν εισέρχονται στο στάδιο της νεκρικής ακαμψίας σε θερμοκρασίες που ξεπερνάνε τους 17°C. Η εμφάνιση των φιλέτων ψαριών υποβαθμίζεται γιατί τα μυοτόμια διαχωρίζονται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκαλέσει ρηγμάτωση. Όσο αφορά την ποιότητα των λιπαρών ψαριών πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η άμεση ψύξη τους. Όταν τα ψάρια παραμένουν εκτεθειμένα στον αέρα και στο φως του ηλίου για μια διάρκεια που κυμαίνεται μεταξύ των τεσσάρων με έξι ωρών, αυτό προκαλεί την αυτοξειδωση των λιπιδίων και την ανάπτυξη ταγκής οσμής με αποτέλεσμα η διάρκεια ζωής του προϊόντος να μειώνεται, αφού οι αυτοκαταλυόμενες οξειδωτικές διεργασίες είναι δύσκολο να σταματήσουν μετά από την έναρξη τους (Λουγκοβόης, 2023).

Πολύ μεγάλης σημασίας για την πρόληψη ή και την καθυστέρηση της ανάπτυξης ανεπιθύμητων παθογόνων μικροοργανισμών, που υπάρχει πιθανότητα ανεύρεσης τους στα ιχθυηρά και μετά την επεξεργασία τους (όπως *Vibrio* spp., *Salmonella* spp., *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens*, *Listeria monocytogenes*, *Aeromonas hydrophila*, *Yersinia enterocolitica* και μη-πρωτεολυτικών τύπων *Clostridium botulinum*), είναι η γρήγορη ψύξη των ψαριών μετά από την αλίευση τους με παράλληλη διατήρηση της θερμοκρασίας σε χαμηλά επίπεδα (δηλαδή  $\leq 2^{\circ}\text{C}$ ) (Λουγκοβόης, 2023).

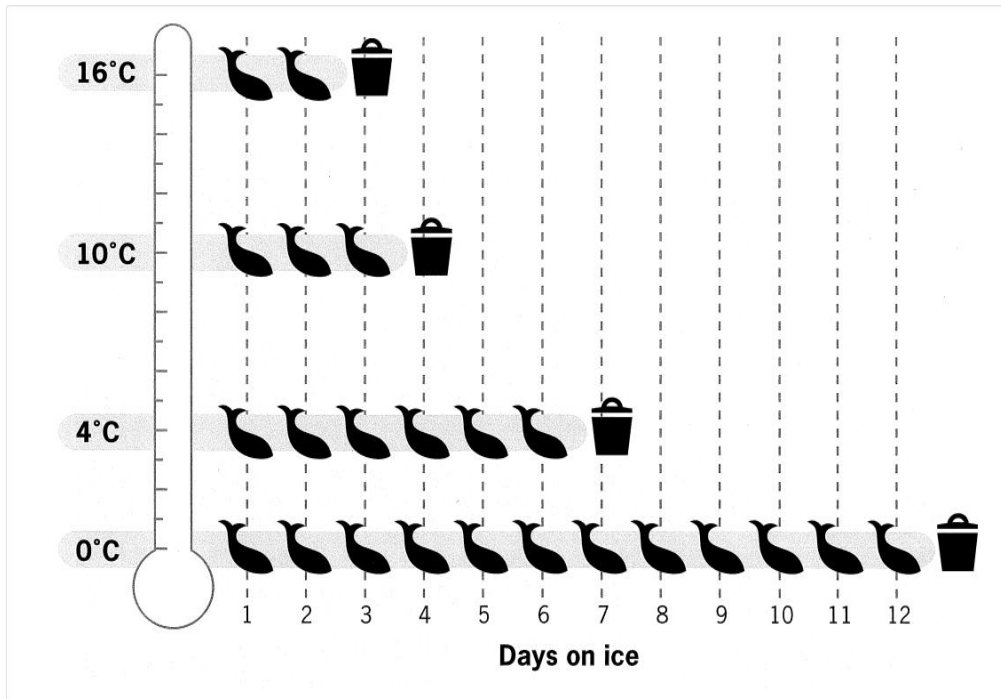
## 2.4.2 Σχετικός ρυθμός αλλοίωσης

Η χρήση του τηκόμενου πάγου είναι μια πρακτική που χρησιμοποιείται στις βιομηχανικές ανεπτυγμένες χώρες για να διατηρούνται τα νωπά αλιευτικά προϊόντα. Επομένως για να γίνει σύγκριση της διάρκειας ζωής διαφορετικών προϊόντων, η θερμοκρασία αναφοράς αποτελεί το σημείο τήξης του πάγου (το οποίο υπό κανονικές συνθήκες είναι οι 0°C), η οποία είναι και η θερμοκρασία η οποία συντηρούνται τα προϊόντα. Η ικανότητα συντήρησης ενός ιχθυηρού σε θερμοκρασία T°C, διαφορετική των 0°C, εκφράζεται έμμεσα με τον σχετικό ρυθμό αλλοίωσης (Relative Rate of Spoilage, RRS). Ο σχετικός ρυθμός αλλοίωσης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο (Λουγκοβόης, 2023):

$$RRS = \frac{\text{διάρκεια ζωής στους } 0^{\circ}\text{C}}{\text{διάρκεια ζωής στους } T^{\circ}\text{C}} = (0,1xT^{\circ}\text{C} + 1)^2$$

Επομένως όταν η διάρκεια ζωής, ενός προϊόντος, στους 0°C είναι γνωστή, με την παραπάνω σχέση μπορεί να υπολογιστεί και σε άλλες θερμοκρασίες η διάρκεια ζωής του ίδιου προϊόντος (βλ. Εικόνα 5) (Λουγκοβόης, 2023).

Όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται από τους 0-5°C, η αλλοίωση που προκαλείται οφείλεται σε μικροοργανισμούς όπως *Pseudomonas* spp., *Shewanella putrefaciens*, *Photobacterium phosphoreum* και *Aeromonas* spp., ενώ όταν η θερμοκρασία αυξηθεί (15-30°C) αναπτύσσονται είδη των *Vibrionaceae* και *Enterobacteriaceae* μαζί με Gram-θετικούς οργανισμούς (Λουγκοβόης, 2023).



Εικόνα 5: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διάρκεια ζωής νωπών ιχθυηρών των εύκρατων και ψυχρών θαλασσών.

### 2.4.3 Συντήρηση σε συνθήκες μειωμένης τάσης οξυγόνου

Τα ψάρια των εύκρατων και ψυχρών θαλασσών αλλοιώνονται κυρίως από αερόβιους οργανισμούς, όπως *Pseudomonas* και *Shewanella* spp., όταν επικρατούν αερόβιες συνθήκες. Άρα όταν τα συγκεκριμένα προϊόντα συσκευάζονται σε συσκευασίες υπό κενό (VP) ή σε συσκευασία με τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) με υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), αναμένεται η διάρκεια ζωής του προϊόντος να αυξηθεί. Όμως τα είδη του γένους *Shewanella* έχουν την ικανότητα να αναπτυχθούν και κάτω από αναερόβιες συνθήκες, χρησιμοποιώντας το οξείδιο της τριμεθυλαμίνης ως αποδέκτη ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα, παράλληλα και το *Photobacterium phosphoreum* μπορεί να αναπτυχθεί σε προϊόντα που συσκευάζονται υπό κενό και συντηρούνται με ψύξη, καθώς είναι ανθεκτικό στο διοξείδιο του άνθρακα. Αντίθετα τα ψάρια του γλυκού νερού και κάποια τροπικά είδη δεν έχουν μεγάλες συγκεντρώσεις των μικροοργανισμών που αναφέρθηκαν παραπάνω, με αποτέλεσμα με χρήση της συσκευασίας υπό κενό να οδηγεί στην κυριαρχία των γαλακτικών βακτηρίων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διάρκεια ζωής αυτών των ειδών ψαριών, αφού οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται με πιο αργό ρυθμό (Λουγκοβόης, 2023).

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) παρεμποδίζει την ανάπτυξη των αερόβιων βακτηρίων. Σε συσκευασία με τροποποιημένη ατμόσφαιρα που περιέχει μεγάλη αναλογία διοξειδίου του άνθρακα, τα είδη του γένους *Pseudomonas* δεν μπορούν να αναπτυχθούν, ενώ τα υδροθειούχα βακτήρια *Shewanella* spp. δεν μπορούν να αναπτύξουν την αλλοιογόνο ικανότητα τους γιατί παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα, χαμηλότερα των 10<sup>6</sup> CFU/g. Το ανθεκτικό στο διοξείδιο του άνθρακα βακτήριο, *Photobacterium phosphoreum* αναπτύσσεται με αποτέλεσμα την οργανοληπτική απόρριψη του προϊόντος, λόγω της μεγάλης παραγωγής τριμεθυλαμίνης. Ενώ η MAP που περιέχει CO<sub>2</sub> και χρησιμοποιείται για συσκευασία κόκκινου κρέατος, αυξάνει την διάρκεια ζωής των συγκεκριμένων προϊόντων με απλή ψύξη από μερικές μέρες σε μήνες αφού αντί των αλλοιογόνων *Pseudomonas* spp. αναπτύσσονται, κάτω από αυτές τις συνθήκες, κυρίως γαλακτικά βακτήρια. Αντίθετα η παρουσία στην αλλοιογόνο χλωρίδα του *Photobacterium phosphoreum*, σε ψάρια των ψυχρών θαλασσών του Βόρειου Ημισφαιρίου (όπως γάδοι, γλωσσοειδή κ.ά.) τα οποία συσκευάζονται σε συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας παρουσία διοξειδίου του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα να μην παρατείνει σε σημαντικό βαθμό την διάρκεια ζωής αυτών των προϊόντων (Λουγκοβόης, 2023).

Η διάρκεια ζωής των ψαριών του γλυκού νερού αλλά και των τροπικών υδάτων μπορεί να αυξηθεί αν συσκευαστούν είτε σε κενό είτε σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (ατμόσφαιρα με CO<sub>2</sub>), καθώς δεν περιέχουν στην φυσική τους μικροβιακή χλωρίδα το *Photobacterium phosphoreum*. Έτσι, όταν δεν υπάρχουν πληθυσμοί του *P. phosphoreum* στις συσκευασίες των ψαριών (σε συσκευασίες υπό κενό και σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα), αναπτύσσονται τα γαλακτικά βακτήρια και το *Brochothrix thermosphacta* που φτάνουν σε επίπεδα των τάξεων 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> CFU/g (Λουγκοβόης, 2023).

Η συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα είναι πιο ακριβή από την συσκευασία υπό κενό, με τιμή σχεδόν διπλάσια, αφού για να παραχθούν τα υλικά συσκευασίας χρειάζεται κατάλληλος εξοπλισμός και υλικά, τα οποία είναι ακριβά. Επίσης τα προϊόντα για την συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα καταλαμβάνουν τον διπλάσιο ή ακόμα και τον τριπλάσιο όγκο απ' ότι οι συμβατικοί τύποι συσκευασίας, άρα και η μεταφορά και η αποθήκευση των υλικών αυτών είναι πιο κοστοβόρα. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την διάρκεια ζωής των προϊόντων που συσκευάζονται σε MAP, οι οποίοι είναι το είδος του ψαριού, την αρχική ποιότητα καθώς και το μικροβιακό φορτίο του, την λιποπεριεκτικότητα του

προϊόντος, την θερμοκρασία αποθήκευσης, την αναλογία όγκου του αερίου και προϊόντος και η σύνθεση του αερίου μίγματος που περιέχεται στη συσκευασία. Η κατάλληλη θερμοκρασία συντήρησης κυμαίνεται μεταξύ των θερμοκρασιών των 0-5°C χωρίς να την υπερβαίνει, γιατί οι υψηλότερες θερμοκρασίες συντήρησης έχουν ανεπιθύμητα αποτελέσματα, δηλαδή μειώνουν την ποσότητα του διαλυμένου CO<sub>2</sub> στο προϊόν ως συνέπεια να χάνεται η ανασταλτική του δράση, μεγαλύτερη μικροβιακή αλλά και ενζυμική δραστηριότητα και δεν θα υπάρχει σιγουριά για την ασφάλεια του προϊόντος (Λουγκοβόης, 2023).

## 2.5 Δείκτες αστοχίας σε διάφορες συσκευασίες

Χρησιμοποιώντας συσκευασίες σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ή συσκευασίες υπό κενό η διάρκεια ζωής των προϊόντων μπορεί να μεγαλώσει. Η συσκευασία στα ψάρια, που θεωρούνται πολύ ευαλλοιώτα τρόφιμα, μπορεί να καθυστερήσει την εμφάνιση πολλών δεικτών απόρριψης. Στα συσκευασμένα ψάρια η μικροχλωρίδα αλλάζει και στην θέση των ψυχρότροφων αερόβιων βακτηρίων, που θα αναπτύσσονταν σε κανονικές συνθήκες (όπως τα *Pseudomonas*, *Acinetobacter* και *Moraxella* spp.), αναπτύσσονται κυρίως οξυγαλακτικά βακτήρια (LABs) και το *Brochothrix thermosphacta* επίσης γίνεται αναστολή των οξειδωτικών αντιδράσεων. Το αρνητικό με την δημιουργία αναερόβιων συνθηκών είναι ότι μπορεί να αναπτυχθεί το κλωστηρίδιο της αλλαντίασης, αν είναι παρόν στο τρόφιμο. Το κύριο αλλοιογόνο βακτήριο που αναπτύσσεται σε αερόβιο περιβάλλον είναι το *Pseudomonas fragi*, σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή κάτω από αναερόβιες συνθήκες το κύριο αλλοιογόνο είναι το *Shewanella putrefaciens* (Slattery, 2010).

Τα ψάρια που συντηρούνται σε συσκευασίες υπό κενό ή σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα και έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, έχουν μεγαλύτερη απώλεια νερού απ' ό τι τα ψάρια που αποθηκεύονται εκτεθειμένα στον ατμοσφαιρικό αέρα. Για αυτό το είδος συσκευασιών, ειδικά στην MAP, η μεμβράνη που χρησιμοποιείται για φραγμό δεν πρέπει να έχει μόνο χαμηλή διαπερατότητα στους υδρατμούς αλλά και να αποτρέπει το θάμπωμα της συσκευασίας που βρίσκονται τα ψάρια ώστε να φαίνονται με ευκολία από τους πιθανούς καταναλωτές τους στα ψυγεία λιανικής πώλησης που διαθέτει το κατάστημα (Slattery, 2010).

Το διοξειδίο του άνθρακα που υπάρχει μέσα στη συσκευασία σε MAP αυξάνει τη διαπερατότητα των κυτταρικών τοιχωμάτων του ψαριού. Απορροφάται από το συσκευασμένο ψάρι με αποτέλεσμα να αυξηθεί η απώλεια νερού (drip), ενώ παράλληλα η πίεση στο εσωτερικό της MAP μειώνεται. Από την καθίζηση των σαρκοπλασματικών πρωτεϊνών σε χαμηλό pH, υπάρχει πιθανότητα να προκληθεί αποχρωματισμός μέσω της λεύκανσης των επιφανειών κοπής. Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα είναι ανεπιθύμητες γιατί μπορεί να προκληθούν οργανοληπτικές μεταβολές στο προϊόν. Η μεγάλη απώλεια υγρών (drip loss) από το ψάρι μειώνει την ποσότητα του δεσμευμένου νερού και μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τραχειάς υφής. Επίσης η πρωτεολυτική ικανότητα των ενζύμων που περιέχουν τα ίδια τα ψάρια και έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αδύναμης υφής στο προϊόν, δεν μπορεί να ανασταλεί άμεσα με την χρήση συσκευασίας (Slattery, 2010).

Η παραγωγή πτητικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους που δημιουργούνται από την αλλοίωση των ψαριών, επηρεάζει άμεσα την επιλογή των μεμβρανών συσκευασίας και των ιδιοτήτων φραγμού που πρέπει αυτές να διαθέτουν. Παρόλο που οι μεμβράνες φραγμού προστατεύουν τα ψάρια από επιμόλυνση από έντονες οσμές άλλων προϊόντων που αποθηκεύονται κοντά τους, έχουν το αρνητικό ότι συγκρατούν εντός της συσκευασίας δυσάρεστες οσμές που τυχόν έχουν παραχθεί από τα βακτήρια που υπάρχουν στα ίδια τα ψάρια. Στα αρχικά στάδια της αποθήκευσης αυτό δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα, αλλά καθώς ο βακτηριακός πληθυσμός αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου, οι άσχημες οσμές που δημιουργούνται μπορεί να οδηγήσουν στην απόρριψη του προϊόντος από τους καταναλωτές. Σε συσκευασίες που περιέχουν ψάρια που είναι ασφαλή να καταναλωθούν, δηλαδή ο συνολικός αριθμός των μικροβίων να είναι  $<10^6$  cfu/g, μπορεί να αναπτυχθούν άσχημες οσμές που γίνονται αντιληπτές κατά το άνοιγμα της συσκευασίας αλλά εξαφανίζονται στη συνέχεια με γρήγορο ρυθμό. Βέβαια είναι πολύ δύσκολο ένα άτομο που θα άνοιγε μια τέτοια συσκευασία να πεισθεί να καταναλώσει το προϊόν και ότι είναι ασφαλής και ευχάριστη η κατανάλωση του. Για αυτόν τον λόγο, η επισήμανση της διάρκειας ζωής θα πρέπει να βασίζεται στην υψηλής ποιότητας διάρκεια ζωής (HQL) και όχι μόνο στις ολικές μετρήσεις μικροοργανισμών που είναι νομοθετικά αποδεκτές. Για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής των συσκευασμένων ψαριών εφαρμόζονται διάφορα συστήματα όπως η μέθοδος του δείκτη ποιότητας (Quality Index Method-QIM) κατά το άνοιγμα της συσκευασίας, καθώς και μετρήσεις των ολικών βακτηρίων

που παράγουν H<sub>2</sub>S αλλά και των παθογόνων βακτηρίων και οργανοληπτικές βαθμολογίες μαγειρεμένων δειγμάτων των ψαριών. Η απόρριψη των συσκευασμένων ψαριών από τους οργανοληπτικούς κριτές μπορεί να οφείλεται στα βακτήρια που παράγουν H<sub>2</sub>S στην περίπτωση που αυτά αποτελούν σημαντικό τμήμα της ολικής μικροβιακής χλωρίδας. Προϊόν που έχει μικρό αριθμό βακτηρίων που παράγουν υδρόθειο θα απορριφθεί μετά από αρκετές ημέρες, λόγω του υψηλού συνολικού αριθμού βακτηρίων (Slattery, 2010).



### **3. Διάρκεια ζωής νωπών ψαριών σε διάφορους τύπους συσκευασίας**

#### **3.1 Περιτύλιγμα (overwrapping)**

Το περιτύλιγμα χρησιμοποιείται συνήθως για να αποφευχθεί η περαιτέρω επιμόλυνση του τροφίμου, χωρίς όμως να αποτρέπεται η αλλοίωση των τροφίμων που έχουν είδη επιμολυνθεί. Συνήθως χρησιμοποιείται μεμβράνη από πλαστικοποιημένο PVC με υψηλό ρυθμό μεταφοράς υδρατμών (water vapor transmission rate) και με χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο (Slattery, 2010).

Έχει μετρηθεί διάρκεια ζωής 8 ημέρες για τσιπούρα σε θερμοκρασία  $2\pm 1^{\circ}\text{C}$  τυλιγμένη σε αλουμινοχαρτο ή σε μεμβράνη από πλαστικοποιημένο PVC, ενώ η διάρκεια ζωής της τσιπούρας ήταν 18 μέρες όταν συντηρήθηκε πάνω σε πάγο. Ίδια απώλεια στην διάρκεια ζωής βρέθηκε και για λαβράκι (wild sea bass) χρησιμοποιώντας τα ίδια υλικά συσκευασίας. Η απώλεια στην διάρκεια ζωής του τροφίμου προκαλείται από το λιώσιμο του πάγου που απομακρύνει τα βακτήρια από την επιφάνεια του ψαριού, επομένως με την χρήση μεμβράνης περιτυλίγματος δεν γίνεται το ξέπλυμα, από τον πάγο, αλλά παράλληλα δρα ως μονωτικό υλικό μέχρι ενός βαθμού (Slattery, 2010).

#### **3.2 Συσκευασία υπό κενό (Vacuum packaging)**

Για την συσκευασία υπό κενό συνήθως χρησιμοποιούνται μεμβράνες με χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο. Γενικά αυτή η συσκευασία (Vacuum skin packaging) χρησιμοποιείται για ευαίσθητα προϊόντα, όπως καπνιστά και παστά ψάρια, χτένια χωρίς το κέλυφος, καβούρια που έχουν μαλακό κέλυφος κλπ. Όμως η συσκευασία υπό κενό συμπιέζει το προϊόν και αυτό έχει ως συνέπεια την απελευθέρωση υγρών από το προϊόν. Πολύ σημαντικό για την επιτυχία αυτής της μεθόδου αποτελεί η αρχική ποιότητα του ψαριού αλλά και ο παράλληλος έλεγχος της θερμοκρασίας σε όλη την διάρκεια της αποθήκευσης του προϊόντος (Slattery, 2010).

Οι συνθήκες που προκύπτουν από το κάπνισμα του ψαριού, την προσθήκη χαμηλών επιπέδων χλωριούχου νατρίου (NaCl), ελαφριά οξίνιση του προϊόντος και συντήρηση υπό ψύξη σε συσκευασία υπό κενό ευνοούν την ανάπτυξη οξυγαλακτικών

βακτηρίων (LAB), όπως τα *Lactobacillus* και *Carnobacterium*, τα οποία επικρατούν μαζί με κάποια Gram-αρνητικά ζυμωτικά βακτήρια (*P. phosphoreum*) και ψυχρότροφα Enterobacteriaceae. Έχει βρεθεί ότι η διάρκεια ζωής καπνιστού μπλε μπακαλιάρου ήταν πολύ μεγαλύτερη όταν είχε συσκευαστεί σε MAP παρά υπό κενό. Επίσης η MAP ήταν πολύ πιο αποτελεσματική από τη συσκευασία υπό κενό στο να αποτρέψει την παραγωγή ισταμίνης κατά την αποθήκευση (Slattery, 2010).

Οι αναερόβιες συνθήκες που δημιουργούνται στις συσκευασίες υπό κενό αλλά και στις συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας (VP και MAP, αντίστοιχα) ενθαρρύνουν την ανάπτυξη του *C.botulinum*, που μπορεί να παράξει μια ισχυρή νευροτοξίνη. Λαμβάνοντας αυτόν τον πιθανό κίνδυνο υπόψιν, ο Οργανισμός Τυποποίησης Τροφίμων του Ηνωμένου Βασιλείου (UK Food Standards Agency), παρείχε στην βιομηχανία μια οδηγία συνιστώντας ως μέγιστη διάρκεια ζωής 10 ημέρες, για τα VP και MAP συσκευασμένα ωμά ή έτοιμα προς κατανάλωση τρόφιμα τα οποία αποθηκεύονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 3-8°C. Ένας από τους λόγους αυτής της οδηγίας είναι επειδή συνήθως γίνεται επανασυσκευασία των τροφίμων VP και MAP μετά την επεξεργασία. Θεωρείται ότι η διάρκεια ζωής που δίνεται στα επανασυσκευασμένα τρόφιμα δεν θα πρέπει να ξεπερνάει την διάρκεια ζωής του αρχικού προϊόντος (Slattery, 2010).

Η συσκευασία υπό κενό (vacuum packing) πρωτοεφαρμόστηκε το 1940.

Οι στόχοι της συσκευασίας υπό κενό είναι οι παρακάτω:

- Να αποτραπεί η διαδικασία της οξείδωσης (λιπιδίων), αποχρωματισμός και απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών (όπως βιταμίνες)
- Προστασία από αλλαγές και από αλλοιώσεις που οφείλονται σε μικροοργανισμούς
- Διατήρηση του κόκκινου χρώματος που οφείλεται στην οξυμυοσφαιρίνη (για κόκκινα κρέατα )
- Φυσική προστασία του περιεχόμενου
- Αύξηση της διάρκειας ζωής

Τα πλεονεκτήματα της συσκευασίας υπό κενό είναι:

- Χαμηλός κίνδυνος επιμόλυνσης μετά την παστερίωση
- Ευκολία στον χειρισμό
- Αναστέλλει την ανάπτυξη αερόβιων αλλοιογόνων μικροοργανισμών

- Αφαιρώντας το οξυγόνο από την συσκευασία επιβραδύνεται η διαδικασία της οξειδωσης λόγω των προστατευτικών υλικών έναντι του οξυγόνου
- Λειτουργία της συσκευασίας ως προστατευτικό από το οξυγόνο και από τον ατμό
- Οι συσκευασίες υπό κενό είναι ανθεκτικές στο λάδι (oil resistant) και στις χημικές ουσίες και διαφανείς).
- Κρατάει το προϊόν σε υψηλότερη ποιότητα
- Συμβάλλει στην ασφάλεια του προϊόντος και μειώνει την οικονομική απώλεια των αποθηκευμένων/συσκευασμένων (stored) ψαριών και προϊόντων αλιείας.

Με συνδυασμό επίταγου (icing) βελτιώνει την διάρκεια ζωής του προϊόντος (Patil et al., 2020).

Ένα πλεονέκτημα της συσκευασίας υπό κενό σε σχέση με την MAP, είναι ότι τα αέρια που χρησιμοποιούνται στη MAP μπορεί να λειτουργήσουν ως μονωτικό στρώμα, δυσκολεύοντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Άμα υπάρξει αύξηση της θερμοκρασίας είναι πιο εύκολο να επανέλθει το προϊόν σε ψυχρότερη θερμοκρασία όταν είναι συσκευασμένο σε κενό παρά σε MAP, όμως η θερμοκρασία του ψαριού που βρίσκεται σε κενό μπορεί να αυξηθεί πιο γρήγορα (Otwell et al., 2006).

Μία παραλλαγή της συσκευασίας υπό κενό αποτελεί η συσκευασία Vacuum Skin, που το τρόφιμο τοποθετείται πάνω σε δίσκο και από πάνω του απλώνεται και το καλύπτει ένα πολύ ελατό πλαστικό φιλμ, η μεμβράνη θερμαίνεται και με την εφαρμογή κενού απλώνεται σφιχτά σαν δεύτερο δέρμα πάνω στο τρόφιμο ενώ κολλάει πάνω στην ελεύθερη επιφάνεια του δίσκου και έτσι η συσκευασία σφραγίζεται ερμητικά (βλ. Εικόνα 6) (Kontominas et al., 2021).



**Εικόνα 6:** Συσκευασίες Vacuum Skin σε φιλέτα ψαριών

Ο δίσκος μπορεί να είναι από δύσκαμπτο PVC ή PP ή PET. Το πάνω φιλμ μπορεί να είναι LDPE ή LLDPE λαμιναρισμένο με άλλα πολυμερή όπως π.χ. ιονομερή ώστε να έχει την επιθυμητή διαπερατότητα στο οξυγόνο. Η προσκόλληση του φιλμ πάνω στην επιφάνεια του τροφίμου μειώνει τον ελεύθερο χώρο μέσα στη συσκευασία άρα και το οξυγόνο και περιορίζει τη διαφυγή υγρών από το προϊόν. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό γιατί υγρό μέσα στη συσκευασία είναι ιδανικό υπόστρωμα για ανάπτυξη μικροοργανισμών και επίσης είναι αισθητικά αποκρουστικό στον καταναλωτή (Kontominas et al., 2021).

### **3.3 Συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP)**

Συσκευασία ιχθυηρών σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα χρησιμοποιείται εμπορικά από τη δεκαετία του 1970 στη Βρετανία και Γαλλία. Η τεχνολογία αυτή άργησε να υιοθετηθεί από τη βιομηχανία θαλασσινών στις ΗΠΑ, λόγω του αυστηρού ελέγχου στην πιστοποίηση από το National Maritime Fisheries Service. Διενέργεια σημαντικής έρευνας στη συσκευασία θαλασσινών σε ατμόσφαιρα CO<sub>2</sub> αναφέρθηκε για πρώτη φορά στις αρχές του 1930.

Επειδή αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε μια κλειστή συσκευασία (βλ. Εικόνα 7), αν αλλάξει η σύσταση της εσωτερικής ατμόσφαιρας δεν είναι πλέον δυνατόν να διορθωθεί. Με την πάροδο του χρόνου η βιοχημική δραστηριότητα του προϊόντος αλλά και η ανάπτυξη μικροοργανισμών θα επιφέρει αλλαγή στην ατμόσφαιρα, επίσης μπορεί να συμβεί μερική είσοδος ή έξοδος αερίων από και προς την συσκευασία που θα προκαλέσει με την σειρά του μεταβολή στην σύσταση της ατμόσφαιρας της συσκευασίας (Otwell et al., 2006).



**Εικόνα 7:** Συσκευασία MAP

(Πηγή: <https://www.modifiedatmospherepackaging.com/applications/modified-atmosphere-packaging-fish-and-seafood.aspx>)

Τα βασικά αέρια που χρησιμοποιούνται στις MAP συσκευασίες είναι τρία και πιο συγκεκριμένα το άζωτο ( $N_2$ ), οξυγόνο ( $O_2$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) αν και σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθούν και το μονοξείδιο του άνθρακα και το αργό ( $CO$ ,  $Ar$ , αντίστοιχα) (Otwell et al., 2006).

Όσον αφορά το  $N_2$  (και το  $Ar$ ) θεωρείται ένα αδρανές αέριο, που ο ρόλος του ουσιαστικά είναι να αποτελέσει μέσο πλήρωσης για το συνολικό όγκο που δεν αποτελείται από τα υπόλοιπα πιο ενεργά αέρια. Χρήσιμο είναι και ως παράγοντας για τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών (απουσία οξυγόνου), γεγονός που θα επιτρέψει την ανάπτυξη διαφορετικών μικροοργανισμών (Otwell et al., 2006).

Το διοξείδιο του άνθρακα σε συγκεκριμένες ποσότητες παρουσιάζει βακτηριοστατική δράση έναντι αλλοιογόνων μικροοργανισμών, ενώ πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι μερικοί επιθυμητοί μικροοργανισμοί, όπως τα γαλακτικά βακτήρια, μπορούν να αναπτυχθούν κανονικά παρουσία του  $CO_2$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι το διοξείδιο του άνθρακα όταν διαλυθεί στο νερό ή την υδατική φάση του τροφίμου μετατρέπεται στο ασθενές ανθρακικό οξύ ( $H_2CO_3$ ). Αυτό σημαίνει ότι το αέριο μπορεί να απομακρυνθεί από το ψάρι μέσω του headspace. Γενικά πιστεύεται ότι η αντιμικροβιακή ουσία είναι το  $HCO_3^-$  (Otwell et al., 2006).

Το οξυγόνο σχετίζεται με τις αντιδράσεις οξειδωσης, που είναι ένα πολύ συχνό φαινόμενο στα τρόφιμα όπως η οξείδωση λιπιδίων που ταγγίζει το προϊόν. Όσο αφορά τα λιπαρά ψάρια θα πρέπει να απουσιάζει το οξυγόνο, όσο γίνεται, για να καθυστερήσει η τάγγισή τους. Γενικά όμως πολλά είδη ψαριών περιέχουν μικρό

ποσοστό λίπους και περιέχουν παράλληλα φυσικά αντιοξειδωτικά που παρεμποδίζουν την επίδραση του οξυγόνου, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια αερόβια συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας χωρίς να επηρεαστεί η διάρκεια ζωής του προϊόντος (Otwell et al., 2006).

Μερικές φορές μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το οποίο σταθεροποιεί το χρώμα της χρωστικής του αίματος (αιμοσφαιρίνη), αλλά και της μυοσφαιρίνης, που είναι χρωστική των μυών (Otwell et al., 2006).

Ουσιαστικά ο στόχος της συσκευασίας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) , είναι η επέκταση της διάρκειας ζωής του προϊόντος (στη συγκεκριμένη περίπτωση των ψαριών). Ο όρος της διάρκειας ζωής είναι εμπορικός και χρησιμοποιείται για την περιγραφή των ιδιοτήτων των ψαριών στην αγορά, οπότε όταν ο καταναλωτής απορρίπτει το προϊόν αυτό σημαίνει και το τέλος της διάρκειας ζωής του. Στην περίπτωση των ψαριών η απόρριψη γίνεται πριν υπάρξει ανησυχία για την ασφάλεια του καταναλωτή.

Για να είναι αποτελεσματική η συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας, απαιτείται και η διατήρηση της κατάλληλης θερμοκρασίας.

Το CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> είτε από μόνα τους είτε σε συνδυασμό, είναι τα αέρια που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην συσκευασία θαλασσινών προϊόντων, μαζί με μικρές ποσότητες οξυγόνου. Το διοξείδιο του άνθρακα παρατείνει τη λανθάνουσα φάση (lag phase) και την ανάπτυξη βακτηρίων, μυκήτων και ζυμών με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της αλλοίωσης του προϊόντος. Ο αρχικός μικροβιακός πληθυσμός, η θερμοκρασία που εκτίθεται η συσκευασία και το συγκεκριμένο προϊόν της συσκευασίας καθορίζουν και την βακτηριοστατική δράση του διοξειδίου του άνθρακα (Otwell et al., 2006).

Η χρήση του CO<sub>2</sub> σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει κάποια αρνητικά αποτελέσματα, όπως μειωμένη συγκράτηση νερού από το προϊόν καθώς και αλλαγές στην υφή και στο χρώμα του. Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται στο προϊόν η συσκευασία καταρρέει προς τα μέσα. Αυτό το φαινόμενο όμως μπορεί να αντιμετωπιστεί με την χρήση του αζώτου (παρόλο που δεν έχει καμία επίδραση στην μικροβιακή ανάπτυξη και στην διάρκεια ζωής του προϊόντος αλλά χρησιμοποιείται ως αέριο πλήρωσης) (Otwell et al., 2006).

Ο κατάλληλος συνδυασμός αερίων σε συνδυασμό με μεμβράνες συγκεκριμένης διαπερατότητας αερίων, μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στην επέκταση της διάρκειας ζωής τροφίμων που συντηρούνται υπό ψύξη, αναστέλλοντας την ανάπτυξη

Gram αρνητικών ψυχρότροφων βακτηρίων αλλά και την ανάπτυξη Gram(-) ψευδομονάδων. Αυτά τα συγκεκριμένα βακτήρια (ψυχρότροφα) είναι ικανά να παράξουν ορισμένους χημικούς δείκτες αλλοίωσης, όπως αμμωνία, ολικό πτητικό άζωτο, υποξανθίνη και τριμεθυλαμίνη. Αν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές, αυτά τα βακτήρια μπορούν να πολλαπλασιαστούν και να παράξουν παράλληλα άσχημες οσμές. Επομένως η αναστολή τους αυξάνει την διάρκεια ζωής του προϊόντος. Αυτό επιτυγχάνεται με την επιλεκτική ανάπτυξη Gram θετικών λακτοβάκιλλων και στρεπτόκοκκων που είναι πιο ανθεκτικοί σε αυξημένα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα, παράγουν ήπιες δυσάρεστες οσμές και αναπτύσσονται με πιο αργό ρυθμό (Otwell et al., 2006).

Προβλήματα ασφάλειας της συσκευασίας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα, συνήθως προκύπτουν από παθογόνους μικροοργανισμούς όπως *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Clostridium perfringens*, *Yersinia*, *Campylobacter* και *Vibrio parahaemolyticus*.

Το αντιμικροβιακό αέριο στη MAP είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο διαλύεται στην υδατική φάση του τροφίμου. Όμως υψηλά ποσοστά CO<sub>2</sub> στα αέρια της MAP προκαλούν συρρίκνωση της εύκαμπτης και ημι-εύκαμπτης συσκευασίας λόγω δημιουργίας κενού εντός της συσκευασίας από την απορρόφηση του CO<sub>2</sub> από το τρόφιμο. Το φαινόμενο μπορεί να ελαχιστοποιηθεί μειώνοντας τον λόγο όγκος προϊόντος/όγκος headspace. Το ελάχιστο που πρέπει να χρησιμοποιείται είναι δυο όγκοι headspace ανά έναν όγκο προϊόντος. Το πρόβλημα συμβαίνει λιγότερο στα λιπαρά ψάρια λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας σε νερό που διαλύει το CO<sub>2</sub>. Ένας άλλος τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος είναι να εκτίθεται το ψάρι σε ατμόσφαιρα CO<sub>2</sub> πριν τη MAP. Γενικά όμως αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> επιφέρει μείωση στον ρυθμό ανάπτυξης και σχηματισμού ισταμίνης από το *M. Psychrotolerans*.

Έχει μελετηθεί η χρήση αερίου μίγματος 60% CO<sub>2</sub> – 40% N<sub>2</sub> σε συνδυασμό με «μερική κατάψυξη» (δηλαδή με μείωση της θερμοκρασίας του ψαριού κατά 1–2°C κάτω από το σημείο κατάψυξης) ή με «υπέρψυξη» και συγκριθεί με διατήρηση του ψαριού σε αέρα και σε θερμοκρασίες 4°C και -2°C. Η διάρκεια ζωής σολομού σε MAP στους -2°C ήταν 24 μέρες, 2,5 φορές μεγαλύτερη απ' αυτήν σε MAP στους 4°C και 3,5 φορές μεγαλύτερη απ' αυτήν σε αέρα και στους 4°C. Προτάθηκε η εξήγηση ότι η συνεργιστική δράση MAP και θερμοκρασίας οφείλεται στην αυξημένη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στο ψάρι σε θερμοκρασίες υπέρψυξης.

Τα υλικά συσκευασίας που προτείνονται από την Air Products (2008) για MAP ψαριών είναι: PVC/PE, APET/PE και EPS/EVOH/PE για τους δίσκους, PET/PE-EVOH-PE, OPA/PE-EVOH-PE, OPP/PE-EVOH-PE, and PET/PVdC/PE το φιλμ επικάλυψης και PA/PE and PA/EVOH/PE για συσκευασίες χονδρικής.

Το FDA (2002) στο import alert #16-125 καθόρισε ότι οι ερμητικά σφραγισμένες συσκευασίες θαλασσινών θα πρέπει να έχουν ελάχιστο OTR (Oxygen Transmission Rate) στους 24°C 10000 mL m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>. Όμως ελάχιστα εμπορικά διαθέσιμα φιλμ έχουν τόσο μεγάλους ρυθμούς διαπέρασης οξυγόνου. Ερευνητές μέτρησαν τα OTR τεσσάρων εμπορικών φιλμ σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 10°C και 35°C. Το μεγαλύτερο OTR που μέτρησαν ήταν στους 23°C για ένα φιλμ πολυαιθυλενίου και ήταν 8620 mL m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>. Γενικά το OTR στους 10°C ήταν μικρότερο από το μισό του OTR στους 23°C. Στην προδιαγραφή του FDA δεν λαμβάνεται υπόψη ο σχεδιασμός και η γεωμετρία της συσκευασίας, αν και τα αποτελέσματα έδειξαν μικρές μόνον διαφορές στην εκβλάστηση βακτηριακών σπόρων μεταξύ μικρών και μεγάλων σάκων.

Πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι αν η θερμοκρασία του ψαριού ανέλθει πάνω από 3,3°C οι συνθήκες της MAP ευνοούν τον βουτυλισμό. Το χειρότερο δε είναι ότι βρέθηκε τοξίνη σε συσκευασμένο ψάρι πριν αυτό να θεωρηθεί αλλοιωμένο και επίσης ότι η προσθήκη οξυγόνου στη συσκευασία δεν παρεμπόδισε την ανάπτυξη του CB. Στην επιφάνεια του ψαριού μπορεί να επικρατήσουν αναερόβιες συνθήκες λόγω αναπνοής του ιστού ή ανάπτυξης αερόβιων βακτηρίων με αποτέλεσμα οι σπόροι του CB να εκβλαστήσουν και τελικά να παράξουν τοξίνη. Η τοξίνη του αλλαντίασης μπορεί να παραχθεί και σε ατμόσφαιρα 100% O<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό είναι απολύτως απαραίτητο το προϊόν να είναι αρχικά καλής ποιότητας και με χαμηλό μικροβιακό φορτίο.

Στη βιομηχανία θαλασσινών πολλές φορές ανακύπτει το θέμα «πόσες μέρες παραπάνω διάρκειας ζωής επιτυγχάνεται με τη MAP και αν τελικά συμφέρει να συσκευαστεί ένα προϊόν σε MAP». Η απάντηση στο παραπάνω ερώτημα σύμφωνα με τους Slattery et al. (1998) είναι ότι εξαρτάται από την αρχική μικροβιακή ποιότητα του προϊόντος και οπωσδήποτε πρέπει να γίνουν εργαστηριακές δοκιμές ώστε να προσδιοριστεί η εκάστοτε διάρκεια ζωής. Κατά τον Slattery, γενικά ο αριθμός των ημερών που ένα ιχθυηρό παραμένει αποδεκτό στον αέρα συνήθως διπλασιάζεται αν το προϊόν συσκευαστεί σε MAP. Βεβαίως μερικές φορές παρατηρούνται μόνον μικρές αυξήσεις της διάρκειας ζωής. Συνεπώς είναι απαραίτητο να γίνουν



εργαστηριακές δοκιμές ώστε τελικά να προσδιοριστεί αν για συγκεκριμένο προϊόν είναι οικονομικά συμφέρουσα η MAP.

Ο Slattery (2010) παρουσιάζει αποτελέσματα από πολλά πειράματα διάρκειας ζωής διαφόρων ψαριών τα οποία είχαν συσκευαστεί σε 60% CO<sub>2</sub> – 40% N<sub>2</sub> και είχαν αποθηκευτεί στους 4°C. Το συμπέρασμα είναι ότι η μέση διάρκεια ζωής εξαρτάται κυρίως από το αρχικό μικροβιακό φορτίο του ψαριού. Η μέση διάρκεια ζωής ήταν 16-22 μέρες για αρχικό φορτίο 10<sup>2</sup> cfu/g και μειώθηκε στις 4-10 μέρες για αρχικό φορτίο 10<sup>5</sup> cfu/g.

Έχουν δοκιμαστεί διάφορα αέρια μίγματα. Για παράδειγμα για λευκά μη λιπαρά ψάρια το συνήθως χρησιμοποιούμενο είναι 30% O<sub>2</sub> - 40% CO<sub>2</sub> - 30% N<sub>2</sub>. Υπάρχουν στο διαδίκτυο διαθέσιμα εργαλεία (Air Products, 2008) για να βοηθήσουν τους επεξεργαστές τροφίμων στο αποφασίσουν ποιο μίγμα αερίων να χρησιμοποιήσουν για το προϊόν τους. Για ψάρια με μεγάλη αναλογία κόκκινων μυών απαιτείται η παρουσία οξυγόνου για να διατηρηθεί το χρώμα. Τούτο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για ακριβά ψάρια, όπως ο τόνος, τα οποία είναι επιρρεπή στο σχηματισμό ισταμίνης. Ευτυχώς το μίγμα 40% CO<sub>2</sub> - 60% O<sub>2</sub> που συνιστάται για τον τόνο παρεμποδίζει τον σχηματισμό ισταμίνης.

Ως αέριο για τη MAP ψαριών έχει μελετηθεί πολύ και το μονοξείδιο του άνθρακα. Η εμπορική όμως εφαρμογή του είναι περιορισμένη λόγω της τοξικότητάς του και επειδή σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα. Έχει βρεθεί επίσης ότι τόνος που είχε επεξεργαστεί με CO είχε υψηλή περιεκτικότητα σε ισταμίνη, πράγμα το οποίο μπορεί να προκαλέσει ασθένεια στους καταναλωτές. Ένα άλλο αρνητικό του CO είναι ότι αποκρύβει τις μεταβολές που γίνονται κατά την κανονική αλλοίωση των ερυθρών μυών των ψαριών με αποτέλεσμα να μην έχουν οι καταναλωτές έναν δείκτη φρεσκότητας για το ψάρι.

Ως γνωστόν οι ενώσεις που δεσμεύουν το οξυγόνο στους ζωικούς ιστούς είναι η μυοσφαιρίνη και η αιμοσφαιρίνη. Κατά την αναπνοή η μυοσφαιρίνη στον μυ δεσμεύει το οξυγόνο και μετατρέπεται σε οξυμυοσφαιρίνη. Καθώς αλλοιώνεται το ψάρι η οξυμυοσφαιρίνη οξειδώνεται προς μεταμυοσφαιρίνη η οποία είναι καφέ. Αυτό συμβαίνει πολύ γρηγορότερα στο ψάρι παρά στο κρέας. Επίσης το κρέας είναι πιο σταθερό όσον αφορά το χρώμα του διότι η μεταμυοσφαιρίνη μπορεί να μετατραπεί και πάλι σε οξυμυοσφαιρίνη αν το κρέας εκτεθεί σε οξυγόνο. Το μονοξείδιο του άνθρακα ενώνεται με την μυοσφαιρίνη και παράγεται καρβοξυμυοσφαιρίνη που είναι πολύ σταθερή και πολύ ανθεκτική στην οξείδωση από την οξυμυοσφαιρίνη. Η

καρβοξυμυοσφαιρίνη έχει χρώμα κόκκινο του κερασιού, διαφορετικό από το κόκκινο της οξυμυοσφαιρίνης.

Το CO αντί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο στη MAP μπορεί να εφαρμοστεί στο ψάρι πριν τη συσκευασία με διάφορους τρόπους. Η μέθοδος κάπνισης που ονομάζεται “tasteless smoke” επιτρέπεται στις ΗΠΑ προϋποτιθέμενου ότι αναφέρεται στην ετικέτα. Στην ΕΕ, αν και θεωρείται ότι η χρήση του CO σε κρέας δεν αποτελεί πρόβλημα υγείας, απαγορεύεται η εισαγωγή ψαριών που έχουν επεξεργαστεί με CO.

### 3.4 Εδώδιμες συσκευασίες

Οι εδώδιμες επικαλύψεις ή/και μεμβράνες είναι βιοπολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη συσκευασία και συντήρηση των τροφίμων. Συνδυάζουν τις έννοιες της συντήρησης, της συσκευασίας και της τροφής σε μια μεμβράνη που είναι βιοαποικοδομήσιμη, βρώσιμη, αποτρέπει την απώλεια της υγρασίας, τον αποχρωματισμό του προϊόντος, τη δημιουργία δυσάρεστων οσμών, την οξείδωση λιπιδίων, προσδίδει λειτουργικότητα στο ψάρι και επεκτείνει την διάρκεια ζωής του. Η δημιουργία εδώδιμων ουσιαστικά ξεκίνησε λόγω περιβαλλοντικών ανησυχιών σχετικά με την αυξημένη επιβάρυνση που προκαλεί η διάθεση των πλαστικών αποβλήτων, λόγω της ανάγκης για τη χρησιμοποίηση των αποβλήτων των βιομηχανιών τροφίμων και των αυξημένων απαιτήσεων των καταναλωτών για φυσικά, θρεπτικά και πιο υγιεινά τρόφιμα. Ουσιαστικά είναι βιοπολυμερή που παράγονται από τα απόβλητα των βιομηχανιών τροφίμων ή από ανεκμετάλλευτες πηγές λιπιδίων, πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών, είναι βρώσιμα, βιοδιασπώμενα και επιπλέον έχουν την δυνατότητα να λειτουργήσουν ως φορείς δραστικών παραγόντων όπως αντιμικροβιακά, αρωματικά, θρεπτικά συστατικά, αντιοξειδωτικά και πολλά άλλα (Umarawa et al., 2020).

Το 2004 εκδόθηκε ένας κανονισμός (ΕΚ) αρ. 1935/2004 η εφαρμογή του γίνεται στα υλικά τα οποία προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Στον κανονισμό αυτόν οι απαιτήσεις είναι γενικές και ισχύουν για όλα τα υλικά τα οποία θα έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Η άδεια για τις ουσίες που βρίσκονται σε επαφή με τα τρόφιμα

δίνεται με την εκτίμηση του κινδύνου υπό την καθοδήγηση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των τροφίμων και ακολουθείται από την απόφαση διαχείρισης του κινδύνου από το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης και του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου ή από την Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Umarawa et al., 2020).

Ένα σημαντικό θέμα έρευνας για το άμεσο μέλλον είναι η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων των βρώσιμων επικαλύψεων και μεμβρανών, αφού στις μέρες μας οι εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας είναι περιορισμένες. Ένα πολύ σημαντικό εμπόδιο αποτελεί το υψηλό κόστος τους, που περιορίζει τις εφαρμογές τους σε ακριβά προϊόντα. Άλλος ένας περιορισμός είναι η έλλειψη υλικών με τις επιθυμητές λειτουργικότητες, το κόστος που χρειάζεται για την εγκατάσταση νέου εξοπλισμού για την παραγωγή μεμβρανών και επικαλύψεων και η δυσκολία στην παραγωγή τους καθώς και στο αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο τους. (Umarawa et al., 2020).

Τα ψάρια και τα παρεμφερή προϊόντα είναι ευπαθή τρόφιμα τα οποία χρειάζονται κατάλληλη προστασία για την πρόληψη της αλλοίωσης, της ανάπτυξης αλλοιογόνων μικροοργανισμών και τη βελτίωση της διατηρησιμότητας αυτών των προϊόντων. Σημαντικό ρόλο στον ρυθμό της αλλοίωσης των ψαριών παίζει η θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι υψηλή και μεγάλος ο χρόνος αποθήκευσης, οι συνθήκες ευνοούν την απώλεια της ποιότητας, την αύξηση της αλλοίωσης της οσμής, του χρώματος και τη μικροβιακή αλλοίωση (Umarawa et al., 2020).

Το πλεονέκτημα των εδώδιμων συσκευασιών βασίζεται στο γεγονός ότι μπορούν να διατηρήσουν την ποιότητα των τροφίμων, ανάλογα με τη σύσταση των επικαλύψεων ή των μεμβρανών. Υπό αυτήν την έννοια, έχει αναφερθεί ότι η προσθήκη αντιμικροβιακών, αντιοξειδωτικών, προβιοτικών, νανοϋλικών και αρωματικών ουσιών μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του τροφίμου. Επομένως η έρευνα για τη δημιουργία βρώσιμων μεμβρανών στράφηκε προς την αύξηση λειτουργικότητας των μεμβρανών με τον συνδυασμό ενεργών λειτουργικών συστατικών που προσδίδουν μοναδικά χαρακτηριστικά στις μεμβράνες ή και επικαλύψεις. Αφού επιλεγθούν τα συστατικά των μεμβρανών/επικαλύψεων αυτά τα συστατικά αναμειγνύονται με διαλύτη μέχρι να διαλυτοποιηθούν πλήρως. Μετά στο μείγμα προστίθεται ο πλαστικοποιητής μαζί με μερικά ενεργά συστατικά (όπως αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ουσίες). Ρυθμίζεται το pH και το μείγμα θερμαίνεται μέχρι να ομογενοποιηθεί. Μετά από ψύξη μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο τακτικές: 1) επικάλυψη των δειγμάτων των τροφίμων με απευθείας βύθισή τους

στο διάλυμα ή 2) τυλίγοντας το δείγμα τροφίμου με μεμβράνη που αποκτήθηκε με ξήρανση του διαλύματος. Στον πρώτο τρόπο, η περίσσεια της επικάλυψης επιτρέπεται να στάξει από το τρόφιμο. Έπειτα το τρόφιμο ξηραίνεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Με τον δεύτερο τρόπο γίνεται ξήρανση του διαλύματος και στη συνέχεια η μεμβράνη που δημιουργείται χρησιμοποιείται για να καλύψει όλη την επιφάνεια του τροφίμου (Umarawa et al., 2020).

Η σύγχρονη τάση στην ανάπτυξη εδώδιμων μεμβρανών βασίζεται στην αύξηση της λειτουργικότητας αυτών των μεμβρανών. Πρόκειται για μεμβράνες που έχουν οι ίδιες αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ικανότητες ή περιέχουν ενσωματωμένα διάφορα συστατικά τα οποία έχουν αυτές τις ικανότητες. Δραστικά συστατικά που έχουν δοκιμαστεί και χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα είναι εκχυλίσματα αιθέριων ελαίων από διάφορα βότανα και μπαχαρικά, προβιοτικά κ.ά. Σε γενικές γραμμές τα εκχυλίσματα των αιθέριων ελαίων, επεκτείνουν τη σταθερότητα του τροφίμου κατά την αποθήκευση του εμποδίζοντας την ανάπτυξη των αλλοιογόνων ή παθογόνων μικροοργανισμών και παράλληλα προστατεύοντας από οξείδωση (Umarawa et al., 2020).

Λόγω της σημαντικότητας που έχει η ανάπτυξη των βακτηρίων στην ποιοτική υποβάθμιση του ψαριού και των προϊόντων του, η προσθήκη ή η ενίσχυση της αντιμικροβιακής δράσης των μεμβρανών και επικαλύψεων είναι μια τακτική, που φαίνεται ενδιαφέρουσα όσον αφορά τη βελτίωση της διάρκειας ζωής αυτών των τροφίμων. Μεγάλο φάσμα ενώσεων μπορούν να δώσουν τα αιθέρια έλαια, αιθανολικά ή υδατικά εκχυλίσματα βοτάνων και μπαχαρικών (Umarawa et al., 2020).

Στην περίπτωση των ψαριών και των θαλασσιών προϊόντων, η χρήση αντιμικροβιακών μεμβρανών και επικαλύψεων έδωσε πολύ υποσχόμενα αποτελέσματα σχετικά με τη βελτίωση της μικροβιακής σταθερότητας κατά την αποθήκευση και ως συνέπεια την αύξηση της διάρκειας ζωής. Για παράδειγμα η διάρκεια ζωής φιλέτων ασημένιου κυπρίνου (silver carp) βελτιώθηκε με την επικάλυψη των δειγμάτων με μεθυλοκυτταρίνη και με αιθέρια έλαια *Pimpinella affinis*. Οι ερευνητές έδειξαν ότι η διάρκεια ζωής των δειγμάτων με τις επικαλύψεις αυξήθηκε κατά 8 ημέρες σε σύγκριση με τα τυφλά (control) δείγματα που είχαν διάρκεια ζωής 4 ημερών. Με παρόμοιο τρόπο ο συνδυασμός αιθέριου ελαίου από ρίγανη και ζελατίνη από ψάρι συσχετίστηκε με την παρεμπόδιση μολυσματικών μικροβίων και την αύξηση της διάρκειας ζωής από τις 8 στις 12 μέρες. Η επικάλυψη αλγινικού νατρίου (sodium alginate) με αιθέριο έλαιο δυόσμου έχει συσχετιστεί με

ενισχυμένη μικροβιακή σταθερότητα στα επικαλυμμένα δείγματα. Μετρήθηκαν χαμηλότερες τιμές για όλους τους μικροβιακούς πληθυσμούς που εξετάστηκαν και κατά συνέπεια η διάρκεια ζωής των δειγμάτων αυξήθηκε από 8 έως 12 μέρες (Umarawa et al., 2020).

Τυλίγοντας φιλέτα χωματίδας (flounder) με μεμβράνη από άγαρ που περιείχε υδρολυμένη πρωτεΐνη και αιθέριο έλαιο γαρίφαλου κατέστη δυνατόν να παρεμποδισθεί η ανάπτυξη αλλοιογόνων μικροοργανισμών κατά την διάρκεια αποθήκευσης του δείγματος υπό ψύξη, επεκτείνοντας και την διάρκεια ζωής από τις 10 στις 15 ημέρες. Ένα άλλο ενδιαφέρον αποτέλεσμα προέκυψε από τη συντήρηση φιλέτων πέστροφας με επικάλυψη καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) που περιείχε αιθέριο έλαιο *Zataria multiflora Boiss* και εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού. Οι ερευνητές παρατήρησαν σημαντικότερη παρεμπόδιση της ανάπτυξης μικροοργανισμών και η διάρκεια ζωής των φιλέτων αυξήθηκε από τις 15 στις 20 μέρες. Παρομοίως οι επικαλύψεις με καραγενάνη (carrageenan) και με αιθέριο έλαιο λεμονιού έδειξαν κι αυτές μια βελτίωση στη διάρκεια ζωής των φιλέτων πέστροφας από 6 σε 15 μέρες (Umarawa et al., 2020).

Σε μια άλλη παρεμφερή μελέτη έγινε επικάλυψη φιλέτων τσιπούρας (breem) με αλγινικό νάτριο με προσθήκη ασκορβικού οξέος (βιταμίνη C) ή πολυφαινολών από τσάι. Οι δύο τύποι επικαλύψεων κατάφεραν να παρεμποδίσουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών αλλοίωσης σε όλη την διάρκεια της συντήρησης τους (στους 4°C για 21 μέρες) αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την διάρκεια ζωής των φιλέτων ψαριών από τις 15 στις 21 μέρες. Σε άλλη έρευνα μελετήθηκαν οι αντιμικροβιακές ιδιότητες και με τους δύο τρόπους παραγωγής επικαλύψεων και μεμβρανών με χρήση αλγινικού νατρίου - καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης ενσωματωμένη με αιθέριο έλαιο *Ziziphora clinopodioides*, εκχύλισμα από φλούδα μήλου ή νανοσωματίδια από οξειδίο του ψευδαργύρου. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια σημαντική παρεμπόδιση στην ανάπτυξη μικροοργανισμών και με τις δύο μεθόδους και με τα τρία δραστικά συστατικά. Επιτεύχθηκε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε σχέση με τα δείγματα ελέγχου, 8-14 ημέρες έναντι 6 ημερών αντίστοιχα) (Umarawa et al., 2020).

Η οξείδωση των λιπιδίων και των πρωτεϊνών αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τα ψάρια και τα προϊόντα τους καθώς προκαλεί την ποιοτική υποβάθμισή τους. Οξείδωση προκαλείται λόγω της ανεξέλεγκτης παραγωγής ελεύθερων ριζών, δραστικών ειδών κ.λ.π. και το αποτέλεσμα αυτών των αλλαγών είναι η ποιοτική υποβάθμιση στη γεύση, υφή, χρώμα και την θρεπτική αξία. Φυσικά αντιοξειδωτικά

που προέρχονται από φρούτα, φυτά, ζώα ή από υποπροϊόντα έχουν δοκιμαστεί σε επικαλύψεις και μεμβράνες. Φυσικές πηγές πλούσιες σε φαινολικά τα οποία προσδίδουν αντιοξειδωτική ικανότητα είναι το πράσινο τσάι, πιπερόριζα (ginger), θυμάρι, κανέλα, βότανα της οικογένειας *Laminaceae* (όπως ρίγανη, φασκόμηλο και δεντρολίβανο), μούρα (όπως κράνμπερι, μαύρα μούρα, φράουλες κ.ά.). Τα περισσότερα ενεργά συστατικά αυτών των φυσικών πηγών δρουν ως εκκαθαριστές/απορροφητές (scavengers) των ελεύθερων ριζών και δότες υδρογόνου παρεμποδίζοντας τη δημιουργία και πολλαπλασιασμό ελεύθερων ριζών και δραστικών ουσιών (Umarawa et al., 2020).

Για τα ψάρια και τα θαλασσινά η ενσωμάτωση αιθέριου ελαίου της *Zataria multiflora Boiss* και εκχυλίσματος από σπόρο σταφυλιού και ο συνδυασμός τους σε μια επικάλυψη από καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη επιβράδυνε την διαδικασία οξείδωσης των λιπιδίων σε φιλέτα ιριδιζουσας πέστροφας (rainbow trout). Μια ενδιαφέρουσα σύνθεση μεμβράνης δοκιμάστηκε από τους Kaewprachu et al. (2017) με σκοπό τη συντήρηση τόνου σε φέτες. Οι ερευνητές ανέπτυξαν μια μεμβράνη από μυοϊνίδια πρωτεϊνών από ψάρια και ενσωμάτωσαν ένα μείγμα από εκχύλισμα κατεχίνης-κραντονίου που είχε ως αποτέλεσμα να μειώσει την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης των λιπιδίων (Umarawa et al., 2020).

Η γεύση είναι ένα πολύ σημαντικό και πολύπλοκο οργανοληπτικό χαρακτηριστικό των ψαριών και των προϊόντων τους. Η επιθυμητή γεύση αυτών των τροφίμων δημιουργείται κατά τις διαδικασίες επεξεργασίας όπως της προετοιμασίας, της επεξεργασίας, του μαγειρέματος ή/και της ζύμωσης. Εδώδιμες μεμβράνες και επικαλύψεις με φυσικά αρωματικά και γευστικά συστατικά έχουν μελετηθεί για να επιβραδύνουν την οργανοληπτική αλλοίωση. Γενικά ως φυσικές αρωματικές ύλες θεωρούνται κυρίως τα βότανα, μπαχαρικά, φυτά, ρητίνες κ.λ.π. που προσδίδουν χαρακτηριστική γεύση και οσμή. Οι μορφές που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως σε σκόνη, αιθανολικά ή υδατικά εκχυλίσματα ή αιθέρια έλαια. Η ενσωμάτωση αυτών των ενώσεων προσφέρει πολλαπλά οφέλη, διότι συνδυάζουν αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές δραστηριότητες. Οι ενώσεις αυτές είναι κυρίως υδρογονάνθρακες μικρής αλυσίδας και είναι ευαίσθητες στη θερμοκρασία και στην επεξεργασία. Η χρήση των αιθέριων ελαίων θα πρέπει να ελέγχεται λόγω της δυνατής τους γεύσης που πολλές φορές καλύπτει τις υπόλοιπες γεύσης των τροφίμων (Umarawa et al., 2020).

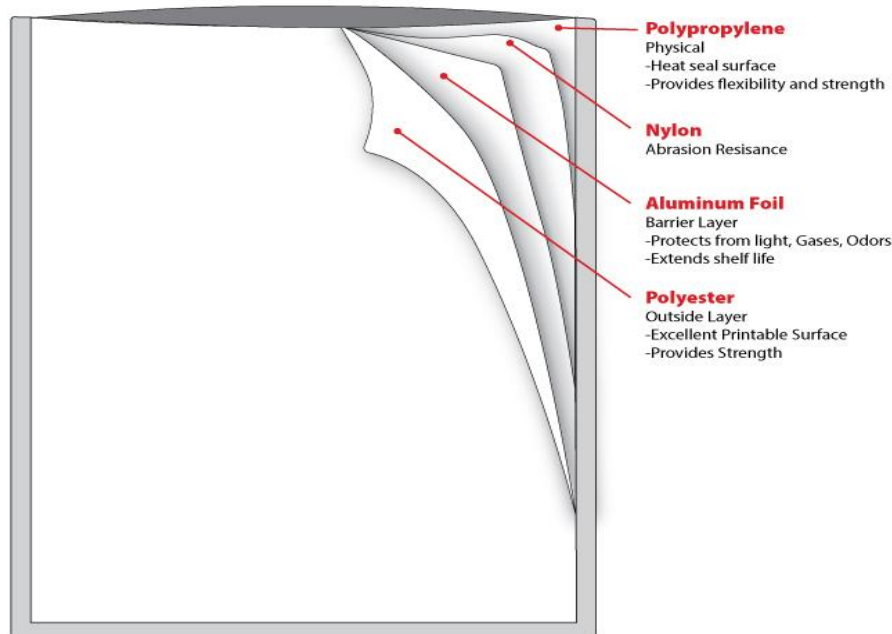
Φιλέτα πέστροφας επικαλυμμένα με χιτοζάνη και σύστημα γαλακτοϋπεροξειδάσης διατήρησαν καλύτερα τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά από τα δείγματα τα οποία είχαν μόνο επικάλυψη χιτοζάνης, σε όλη την διάρκεια της αποθήκευσης. Υποσχόμενα αποτελέσματα προέκυψαν με την χρήση επικάλυψης χιτοζάνης είτε με συνδυασμό πολυφαινολών τσαγιού ή με εκχύλισμα από σπόρους σταφυλιού, κατά την διάρκεια συντήρησης φιλέτων από στικτό μυλοκόπι (Red drum). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η υποβάθμιση της οργανοληπτικής ποιότητας ήταν μεγαλύτερη στα δείγματα ελέγχου σε σχέση με τα δείγματα που είχαν τις επικαλύψεις. Άλλα αποτελέσματα έρευνας έδειξαν ότι με την ενεργή επικάλυψη που περιέχει ρεσβερατρόλη (resveratrol), φιλέτα από λαβράκι (sea bass) διατηρήθηκαν για τέσσερις εβδομάδες. Επίσης παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα που είχαν επικάλυψη ρεσβερατρόλης ανέπτυξαν λιγότερο έντονες άσχημες οσμές σε σχέση με τα δείγματα ελέγχου και ότι τα επικαλυμμένα δείγματα είχαν υψηλότερη βαθμολογία όσο αφορά την εμφάνιση (Umarawa et al., 2020).

Τα νανοσύνθετα είναι μεμβράνες με νανοσωματίδια ή νανοϊνες ή νανοϋλικά που δίνουν στις μεμβράνες λειτουργικότητα. Τα νανοϋλικά μπορούν να εισαχθούν σε πολυμερική μήτρα (matrix) για την παραγωγή νανοσύνθετων υλικών. Τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν βελτιωμένη ελαστικότητα, φραγμό στα αέρια, θερμική, μηχανική και διαστατική σταθερότητα. Αυτά τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν ευκολία στην επεξεργασία, έχουν χαμηλή πυκνότητα και είναι διαφανή (Umarawa et al., 2020).

Η χρήση νανοϋλικών για την συντήρηση ψαριών έχει προοπτικές, για παράδειγμα μεμβράνη από χιτοζάνη, νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου και αιθέριο έλαιο δυόσμου (*Mentha spicata*) είχε ως αποτέλεσμα την αναστολή μικροβιακής ανάπτυξης αλλά και δεν σχηματίστηκαν προϊόντα από την οξείδωση των λιπιδίων. Επίσης τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά διατηρήθηκαν καλύτερα απ' ό,τι αυτά των δειγμάτων ελέγχου. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν και για την συντήρηση φιλέτων *Otolithes ruber*, με την χρήση παλυγαλακτικού οξέος με νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου και αιθέρια έλαια των *Zataria multiflora Boiss.* και *Mentha piperita L.* Παρατηρήθηκε ότι κάποιες τεχνολογικές ιδιότητες βελτιώθηκαν με την προσθήκη αυτών των λειτουργικών παραγόντων, πιο συγκεκριμένα αυτές της αντιμικροβιακής και της αντιοξειδωτικής δράσης και η διάρκεια ζωής είχε μια σημαντική βελτίωση, από τις 8 στις 16 ημέρες.

#### 4. Ποιοτική υποβάθμιση των ψαριών κατά την κονσερβοποίησή τους

Τα θαλασσινά ήταν το πρώτο είδος τροφίμου που συντηρήθηκε μέσω κονσερβοποίησης. Με το πέρασμα του χρόνου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά υλικά συσκευασίας, όπως γυάλινα βάζα και μπουκάλια, κονσέρβες αλουμινίου και κασσίτερου, ενώ σήμερα χρησιμοποιείται και χάλυβας ελεύθερου κασσιτέρου (Tin-free Steel , TFS) και retortable pouches (Βλ. Εικόνα 8 & 9) (Bindu et al., 2014)



**Εικόνα 8:** Δομή των Retortable pouches

(Πηγή: [https://www.impakcorporation.com/flexible\\_packaging/retort-pouches](https://www.impakcorporation.com/flexible_packaging/retort-pouches))

Πολλά είδη ψαριών θεωρούνται κατάλληλα για την παραγωγή κονσερβοποιημένων προϊόντων. Όμως αρκετά ιχθυηρά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κονσερβοποίηση για τον λόγο ότι κάτω από ακραίες θερμικές επεξεργασίες η σάρκα τους αποσυντίθεται. Τα είδη που προορίζονται πιο συχνά για κονσερβοποίηση είναι ο τόνος, η παλαμίδα, η ρέγκα, διάφορα μαλάκια, η σαρδέλα, ο σολομός και η γαρίδα (Aubourg, 2001).

Η παρατεταμένη θέρμανση συμβάλλει στο μαγείρεμα και στην αποστείρωση του προϊόντος, όμως αλλάζει την φύση της ωμής πρώτης ύλης και επομένως το τελικό



προϊόν θα έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά. Με αυτήν την διεργασία τα βακτήρια και τα ένζυμα απενεργοποιούνται μόνιμα με αποτέλεσμα τα θερμικά επεξεργασμένα ψάρια να διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα (Aubourg, 2001).



**Εικόνα 9:** Retortable pouches (Πηγή: <https://www.ifexconnect.com/product-catalog/amelco-desiccants-inc/retort-pouches>)

Αρκετά από τα προβλήματα που παρουσιάζουν τα κονσερβοποιημένα ψάρια οφείλονται στην ποιότητα του ωμού προϊόντος, που συνεχίζει να αλλάζει κατά την διάρκεια της αποθήκευσης μέχρι την επεξεργασία του. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος εφαρμόζεται απλή ψύξη ή κατάψυξη πριν την επεξεργασία (Aubourg, 2001).

Κονσερβοποιημένα είναι τα ψάρια τα οποία επεξεργάστηκαν, σφραγίστηκαν ερμητικά σε κονσέρβα και υποβλήθηκαν σε εμπορική αποστείρωση. Γενικά η διάρκεια ζωής των κονσερβοποιημένων ψαριών μπορεί να κυμανθεί από 1 έως και 5 χρόνια. Επειδή το pH των ψαριών είναι μεταξύ 6-7 θεωρούνται χαμηλής οξύτητας τρόφιμα, άρα το *Clostridium botulinum* και άλλα ανθεκτικά στη θερμότητα σπορογόνα βακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν και να θέσουν σε κίνδυνο την ασφάλεια και μικροβιολογική σταθερότητά τους. Οπότε για την ασφάλεια των καταναλωτών τα τρόφιμα με χαμηλή οξύτητα ( $\text{pH} > 4,6$ ) χρειάζονται αποστείρωση σε υψηλές θερμοκρασίες ( $114\text{-}130^\circ\text{C}$ ) (Featherstone, 2016).

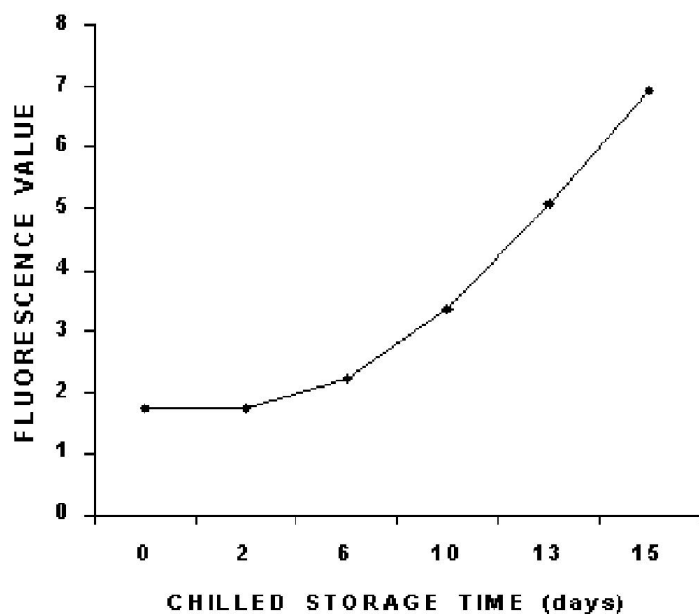
Εκτός από προβλήματα κακής ποιότητας, παρατηρούνται και τα ακόλουθα προβλήματα στις κονσέρβες ιχθυηρών και προϊόντων τους:

- Κρύσταλλοι στρουβίτη (Struvite crystals), αν αυτοί οι κρύσταλλοι είναι μεγαλύτεροι από 5 χιλιοστά κατά μήκος, το προϊόν απορρίπτεται.
- Θειούχος κηλίδωση από θειούχο σίδηρο (smut), η οποία δεν πρέπει να ξεπερνάει το 5% του δείγματος.
- Ανεπιθύμητα μέρη, όπως κεφάλι, βράγχια κ.λ.π.
- Κηρήθρα/Honeycombing (συνήθως στον τόνο), η σάρκα είτε στην επιφάνεια ή και μεταξύ των στρωμάτων των ψαριών παρουσιάζει σκασίματα.
- Ανεπιθύμητη υφή, δηλαδή μαλάκωμα ή σκλήρυνση της υφής, υπερβολική σκληρότητα ή ελαστικότητα.
- Οτιδήποτε δεν προέρχεται από το κανονικό προϊόν, δηλαδή οι ξένες ύλες.
- Ξένες, άσχημες οσμές και μεταχρωματισμοί που δεν θα έπρεπε να εμφανιστούν σε κονσερβοποιημένα προϊόντα (Featherstone, 2016).

#### **4.1 Επιπτώσεις διατήρησης υπό ψύξη πριν την κονσερβοποίηση στο τελικό κονσερβοποιημένο προϊόν**

Παρόλο που γίνονται πολλές και σημαντικές αλλαγές στο ψάρι κατά την συντήρηση του υπό ψύξη (μικροβιακή αποσύνθεση, δράση ενδογενών ενζύμων, οξείδωση λιπιδίων), δεν έχουν γίνει πολλές έρευνες σχετικά με το πώς οι διάφορες συνθήκες ψύξης επηρεάζουν το τελικό κονσερβοποιημένο προϊόν. Έρευνα που πραγματοποιήθηκε από ομάδα επιστημών οι οποίοι αξιολόγησαν την επίδραση στην ποιότητα των κονσερβοποιημένων σαρδελών που έχουν οι διαφορετικές συνθήκες διατήρησης σε την απλή ψύξη (3% και 12% άλμη και στους 7,2 και 0,6°C αντίστοιχα). Επομένως αυτή η έρευνα που έγινε στις σαρδέλες πριν την κονσερβοποίηση έδειξε ότι έχουν μικρή διάρκεια ζωής, οπότε για να είναι το προϊόν αποδεκτό θα πρέπει να κονσερβοποιηθούν εντός 36 ωρών όταν είναι ελαφρώς αλατισμένες και διατηρούνται στους 7,2°C και εντός 3 ημερών αν διατηρούνται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα άλατος (12% άλμη) και σε θερμοκρασία των 0,6°C (Slabyj and True, 1978). Έγινε επίσης έρευνα σε σαρδέλες που διατηρήθηκαν στους 0°C με διαφορετικούς χρόνους ψύξης έως 15 μέρες στη συνέχεια μαγειρεύτηκαν (102–103°C) και αποστειρώθηκαν (115°C, 45 min; Fo = 7 min). Μετά από ένα χρόνο συντήρησης των κονσερβών παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στην οξείδωση λιπιδίων

των δειγμάτων που είχαν διατηρηθεί περισσότερες από 6 μέρες υπό ψύξη (Βλ. Σχήμα 1) (Aubourg, 2001)



Σχήμα 1: Σχηματισμός φθορίζουσας ένωσης σε κονσερβοποιημένη σαρδέλα που παρασκευάζεται από κατεψυγμένο αρχικό υλικό (Aubourg, 2001).

#### 4.2 Επιπτώσεις διατήρησης υπό κατάψυξη πριν την κονσερβοποίηση στο τελικό κονσερβοποιημένο προϊόν

Λόγω της μικρής διάρκειας ζωής που έχουν τα ιχθυηρά υπό ψύξη προτιμάται η συντήρησή τους με κατάψυξη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παράταση της διάρκειας ζωής τους μέσω αναστολής της μικροβιακής ανάπτυξης και μείωσης της ενζυμικής δραστηριότητας. Ωστόσο εξακολουθούν να παρατηρούνται φυσικοχημικές και οργανοληπτικές μεταβολές στα κατεψυγμένα ψάρια, που οφείλονται στην μετουσίωση των πρωτεϊνών, στην οξείδωση και υδρόλυση των λιπιδίων, αποσύνθεση του οξειδίου της τριμεθυλαμίνης (TMAO) σε διμεθυλαμίνη (DMA) και φορμαλδεΰδη (FA) και αλλαγές στην μυοσφαιρίνη (myoglobin) (Aubourg, 2001).

Όσο αφορά τις ποιοτικές αλλαγές στα κονσερβοποιημένα προϊόντα που έχουν παραχθεί από προηγουμένως κατεψυγμένες πρώτες ύλες, δεν έχουν γίνει πολλές έρευνες. Η κατάψυξη στους  $-28^{\circ}\text{C}$  βρέθηκε ότι δεν είχε μεγάλη επίδραση στα ποσοστά λυσίνης και τρυπτοφάνης στη σάρκα που διατηρήθηκε υπό κατάψυξη για 9 με 10 μήνες. Σε μεγαλύτερους χρόνους κατάψυξης παρατηρήθηκαν απώλειες σε

αμινοξέα, σε βάρος και σε περιεκτικότητα σε ομάδες -SH μετά από την θερμική επεξεργασία (Aubourg, 2001).

Έγιναν πειράματα με σαρδέλες που διατηρήθηκαν στους  $-18^{\circ}\text{C}$  για διαφορετικές περιόδους μέχρι έναν χρόνο (0, 0,5, 2, 4, 8 και 12 μήνες) και έπειτα μαγειρεύτηκαν ( $102-103^{\circ}\text{C}$ ) και στη συνέχεια αποστειρώθηκαν ( $115^{\circ}\text{C}$ , 45 min;  $F_0 = 7$  min) και διατηρήθηκαν σε κονσέρβες για 12 μήνες. Μετά από 4 μήνες παρατηρήθηκε αύξηση στην οξείδωση λιπιδίων και μετά μια ραγδαία αύξηση στους 12 μήνες (Aubourg and Medina, 1997). Το συμπέρασμα ήταν ότι για να είναι το τελικό προϊόν αποδεκτό από θρεπτική και οργανοληπτική άποψη θα πρέπει να καταψύχεται όχι παραπάνω από 4 μήνες στους  $-18$  βαθμούς Κελσίου (Aubourg, 2001).

Η δραστηριότητα της ATPασης μειώθηκε κατά την κατάψυξη ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) σκουμπριού (Aubourg, 2001).

Η οξείδωση της μυοσφαιρίνης του ερυθρού τόνου (bluefin tuna) ελαχιστοποιήθηκε από την ταχεία κατάψυξη του σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, δηλαδή, περίπου στους  $-80^{\circ}\text{C}$ , επίσης παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση της μυοσφαιρίνης εξαρτάται από το pH και με την παρουσία NaCl επιταχύνθηκε σημαντικά η οξείδωση (Aubourg, 2001).

#### **4.3 Ποιοτικές αλλαγές κατά το μαγείρεμα ιχθυηρών που προορίζονται για κονσερβοποίηση**

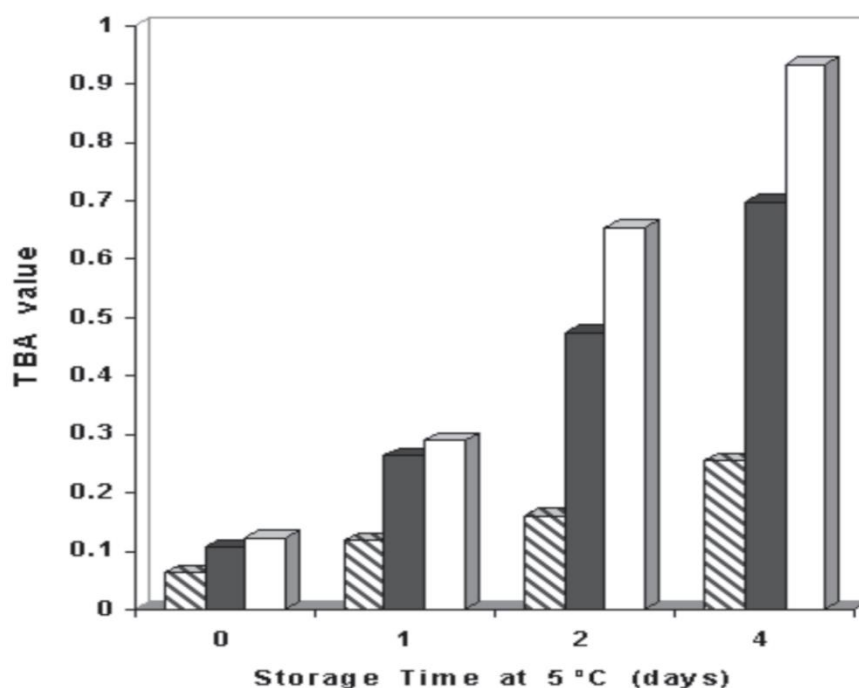
Το μαγείρεμα κατά την διαδικασία κονσερβοποίησης εφαρμόζεται αφ' ενός για την μείωση της υγρασίας, ώστε τα υγρά που θα αποβληθούν στη συνέχεια από το προϊόν στην κονσέρβα να είναι ελάχιστα, και αφ' ετέρου για να βελτιωθούν τα οργανοληπτικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και να επεκταθεί η διάρκεια ζωής του. Μετά το μαγείρεμα του και πριν την τοποθέτηση του στις κονσέρβες το ψάρι αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου ( $12-18^{\circ}\text{C}$ ) όλη την νύχτα (Aubourg, 2001).

Η διάρκεια του μαγειρέματος ποικίλλει ανάλογα με το βάρος του ψαριού και την αρχική θερμοκρασία του. Μετά την επεξεργασία αυξάνεται το ποσοστό λίπους ως αποτέλεσμα της απώλειας νερού. Οι απώλειες υγρασίας αυξάνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης υπό ψύξη πριν το μαγείρεμα και ψάρια που έχουν μέτριο ποσοστό λίπους χάνουν με αυτόν τον τρόπο περισσότερο βάρος και υγρασία από ψάρια που έχουν υψηλότερα ποσοστά λίπους (Aubourg, 2001).

Κατά το μαγείρεμα οι σημαντικότερες μεταβολές οφείλονται στην οξείδωση των λιπιδίων και τις περαιτέρω αντιδράσεις των οξειδωμένων λιπιδίων με άλλα συστατικά και κυρίως τις πρωτεΐνες. Οι πρωτεΐνες υφίστανται μετουσίωση με την θέρμανση και μετατρέπονται σε πιο δραστικά μόρια. Πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στις διακυμάνσεις σε περιεκτικότητα των PUFA οι οποίες και έδειξαν ότι δεν υπάρχουν διαφορές σε περιεκτικότητα σε PUFA ούτε όταν εφαρμόζονται διαφορετικές συνθήκες μαγειρέματος, αλλά ούτε και σε άλλους δείκτες οξείδωσης λιπιδίων, όπως δείκτες υπεροξειδίου και ιωδίου, παρά το ότι ο έλεγχος έγινε σε διαφορετικές ζώνες λευκών μυών του τόνου με διαφορετική περιεκτικότητα σε λιπίδια (Aubourg, 2001).

Ωστόσο παρατηρήθηκε λιπόλυση (δημιουργία ελεύθερων λιπαρών οξέων) και παραγωγή καρβονυλικών ενώσεων (τιμές TBA και καρβονυλίων) όταν συγκρίθηκαν ωμά με μαγειρεμένα δείγματα. Παρόλο που τα ουδέτερα λιπίδια δεν επηρεάστηκαν από το μαγείρεμα, κάποια φωσφολιπίδια (φωσφατιδυλοαιθανολαμίνη/phosphatidyl ethanolamine, συγκεκριμένα) έδειξαν σημαντική μείωση (Aubourg, 2001).

Τα PUFA στις σαρδέλες ήταν σταθερά κατά το μαγείρεμα αλλά ασταθή κατά την επακόλουθη διατήρησή τους υπό ψύξη οπότε και παρατηρήθηκε απότομη αύξηση των τιμών TBA όσο αυξανόταν ο χρόνος αποθήκευσης (Βλ. Σχήμα 2) (Aubourg, 2001).



**Σχήμα 2:** Ανάπτυξη αντιδραστικών ουσιών του θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA) σε μυς σαρδέλας με τη χρησιμοποίηση διαφορετικών συνθηκών θέρμανσης ακολουθούμενων από αποθήκευση ωμό με ψύξη (■), θέρμανση στους 100°C (▪) και θέρμανση στους 170°C (□) (Aubourg, 2001).

Στο μαγείρεμα της ρέγκας (*Clupea harengus*) παρατηρήθηκε θετική επίδραση του μαγειρέματος στην υδρόλυση των λιπιδίων και στην οξείδωσή τους κατά την ακόλουθη συντήρηση της υπό ψύξη. Η εξήγηση που δόθηκε για τη μείωση της βλάβης των λιπιδίων κατά την αποθήκευση υπό ψύξη ήταν ότι μπορεί να οφείλεται είτε στην μετουσίωση των ενζύμων ή στη μείωση της διαπερατότητας οξυγόνου στο μυϊκό ιστό. Η απενεργοποίηση της λιποξυγενάσης στον κορέγονο (*Coregonus artedii*, οικ. Salmonidae) επιτεύχθηκε με ήπιες θερμικές μεθόδους (για 5 λεπτά στους 80°C) (Aubourg, 2001).

Μελέτη που έγινε σχετικά με την περιεκτικότητα των ολικών ελεύθερων αμινοξέων (total free amino acid content) κατά το μαγείρεμα του τόνου έδειξε ότι δεν υπήρξαν σημαντικές αλλαγές μεταξύ ωμών και μαγειρεμένων δειγμάτων. Ωστόσο εντοπίστηκαν μερικές απώλειες της λυσίνης και σημαντικές απώλειες βιταμινών (θειαμίνη και ριβοφλαβίνη) και μετάλλων (K, Ca και Cu) (Aubourg, 2001)

**Πίνακας 3:** Μεταβολές στην περιεκτικότητα του λευκού τόνου (*Thunnus alalunga*) σε ολικά ελεύθερα αμινοξέα (TFAA) κατά τη θερμική επεξεργασία (Aubourg, 2001).

Fish Sample	TFAA* (mg/100 g, d.w.)
Raw	3606.6 c
Cooked	3528.6 c
Canned: 110 °C, 90 min	3070.5 b
Canned: 115 °C, 60 min	3188.6 b
Canned: 118 °C, 45 min	3301.7 bc
Canned: 115 °C, 100 min	2416.4 a

\*Mean values of four independent determinations. Values followed by different letters are significantly different ( $p < 0.05$ ).

Σε μελέτη της αποσύνθεσης του TMAO και του σχηματισμού αμινών μετά το μαγείρεμα του μακροπτερύγιου τόνου (albacore, *Thunnus alalunga*), παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση σε περιεκτικότητα TMA και TVB (Aubourg, 2001).

Ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης της ιστιδίνης τα επίπεδα ισταμίνης ήταν πολύ υψηλά (πάνω από 100 ppm), όταν σκουμπρί και σαφρίδι επεξεργάστηκαν υπερβολικά κατά τη θερμική επεξεργασία (Aubourg, 2001).

#### 4.4 Ποιοτικές αλλαγές κατά την αποστείρωση ιχθυηρών και κατά την αποθήκευση των κονσερβοποιημένων προϊόντων

Το στάδιο της αποστείρωσης είναι το πιο σημαντικό κατά την παρασκευή κονσερβοποιημένων ψαριών, καθώς προκαλεί την μικροβιακή αδρανοποίηση στην κονσέρβα. Πρέπει να τηρηθούν τρεις συνθήκες για να διασφαλιστεί η ποιότητα του ψαριού στην κονσέρβα. Πρώτον η κονσέρβα θα πρέπει να σφραγίσει ερμητικά, ώστε να διασφαλιστεί ότι το περιεχόμενο της θα παραμείνει στείρο. Δεύτερον, να γίνει επαρκής θερμική επεξεργασία για την εξασφάλιση της θνησιμότητας επικινδύνων θερμοάντοχων παθογόνων (συγκεκριμένα σπορίων του *Clostridium botulinum*) και τρίτον κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης και χειρισμού μετά το στάδιο της αποστείρωσης (Aubourg, 2001).

Για την επίτευξη επιθυμητών οργανοληπτικών αλλαγών (μεταβολές στην υφή και βέλτιστη γεύση) τα κονσερβοποιημένα ψάρια θα πρέπει να αποθηκεύονται για 3 με 4 μήνες. Οι υψηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης, πάνω από τους 35°C, θα πρέπει να αποφεύγονται για μην εκβλαστήσουν ανεπιθύμητα θερμοφιλα σπόρια που μπορεί να κατάφεραν να επιβιώσουν. Σημαντική είναι επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης εάν τα κονσερβοποιημένα μαρινάτα ψάρια (acid-marinated canned fish) αποθηκευτούν για μεγάλη χρονική περίοδο (για δύο χρόνια περίπου), λόγω της διαβρωτικής δράσης που έχουν στα υλικά της κονσέρβας (Aubourg, 2001).

Η αποστείρωση και αποθήκευση σε κονσέρβα μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά συστατικών από το ψάρι στο μέσο πλήρωσης. Όταν χρησιμοποιείται ως μέσο πλήρωσης ένα υδατικό μέσο, διάφορα συστατικά όπως αμινοξέα, υδρόφιλες βιταμίνες και ανόργανα άλατα διαρρέουν στο υγρό της κονσέρβας και αυτό έχει ως συνέπεια την απώλεια θρεπτικών συστατικών εάν το υγρό δεν καταναλωθεί μαζί με το ψάρι (Aubourg, 2001).

Αν το μέσο πλήρωσης στο κονσερβοποιημένο προϊόν είναι το λάδι, τότε μπορεί να χαθούν από τον μυ του ψαριού συστατικά όπως πρωτεΐνες, βιταμίνες και μέταλλα. Οι πρωτεΐνες με την θερμική επεξεργασία μετουσιώνονται σε σημείο που απελευθερώνουν μεγάλη ποσότητα νερού στο headspace της κονσέρβας. Οι απώλειες νερού κυμαίνονται μεταξύ 9–28 % ανάλογα με την αποστείρωση, το μαγείρεμα, το pH, το είδος του ψαριού και άλλους φυσιολογικούς παράγοντες. Λιπαρά ψάρια

επηρεάζονται λιγότερο λόγω της περιοριστικής επίδρασης των λιπιδίων στη μετανάστευση του νερού.

Επίσης συμβαίνουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των λιπαρών οξέων του λαδιού και του λιπιδικού κλάσματος των μυών του ψαριού. Στα λιπίδια της σάρκας παρατηρείται μια απότομη αύξηση της σχετικής αναλογίας των λιπαρών οξέων τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στο μέσο πλήρωσης. Αυτή η αλληλεπίδραση, μεταξύ των δυο ειδών λιπιδικού υλικού, αυξάνεται με την μακροχρόνια αποθήκευση των κονσερβών. Η χρήση ενός μέσου πλήρωσης που περιέχει υψηλές περιεκτικότητες σε PUFA έχει ως συνέπεια να διατηρηθούν τα θετικά οφέλη των  $\omega 3$ -PUFA που βρίσκονται στα θαλασσινά προϊόντα (Aubourg, 2001).

Στον κονσερβοποιημένο τόνο παρατηρούνται κάποιες απώλειες μετάλλων (Na, K, Mg, Cu, P, Ca) από την σάρκα στο υγρό πλήρωσης. Επίσης παρατηρήθηκε ότι σάρκα με μεγαλύτερο ποσοστό λίπους είχε μικρότερες απώλειες μετάλλων, δείχνοντας με αυτόν τον τρόπο την αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο τύπων συστατικών. Ένα από τα πλεονεκτήματα των κονσερβοποιημένων ψαριών είναι ότι τα οστά τους αποκτούν μαλακή υφή με αποτέλεσμα να καθίστανται φαγώσιμα και επομένως παρέχουν μια σημαντική πηγή ασβεστίου (Aubourg, 2001).

Κατά την διαδικασία της αποστείρωσης τα συστατικά που καταστρέφονται περισσότερο είναι οι θερμοευαίσθητες βιταμίνες θειαμίνη, νιασίνη, ριβοφλαβίνη, παντοθενικό οξύ και πυριδοξίνη, ωστόσο οι πιο άφθονες βιταμίνες, A και D, διατηρούνται σε αποδεκτά επίπεδα (Aubourg, 2001).

Το TMAO κατά την θερμική επεξεργασία μπορεί να αποικοδομηθεί σε TMA και DMA. Οι Gallardo et al. (1990) έδειξαν ότι υπάρχει αύξηση σε TVB και σε μεμονωμένες αμίνες με την ακόλουθη σειρά: ωμό < μαγειρεμένο < κονσερβοποιημένο προϊόν. Το TMAO έδειξε την ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά. Παρατηρήθηκε επίσης ότι άμα η ωμή πρώτη ύλη είναι σε καλή κατάσταση (25–30 mg TVB/100 g μυϊκής μάζας) και εφαρμοστεί κατάλληλη διαδικασία αποστείρωσης ( $F_0=7$  min), τότε τα κονσερβοποιημένα προϊόντα θα είναι εντός του αποδεκτού εύρους τιμών (40–45 mg TVB/100 g μυϊκής μάζας) (Aubourg, 2001).

Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε φρέσκα και κονσερβοποιημένα δείγματα όσο αφορά τα επίπεδα ισταμίνης και βιογενών αμινών, όταν η ωμή ύλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε καλή κατάσταση (Aubourg, 2001).

Η ινοσίνη, η υποξανθίνη και η μονοφωσφορική ινοσίνη έχουν μετρηθεί σε διάφορα στάδια της διαδικασίας κονσερβοποίησης. Καμία από τις παραπάνω ενώσεις δεν



δημιουργείται από τη θερμική επεξεργασία και επίσης η περιεκτικότητα τους δεν μειώνεται με το μαγείρεμα, ούτε με την αποστείρωση, επομένως αυτές οι ουσίες μπορεί να αποτελέσουν δείκτες ποιότητας για να διασφαλίσουν την ποιότητα του ωμού ψαριού. Οι Rodríguez et al. (1996) ωστόσο ανέφεραν ότι όταν εφαρμόζονται έντονες διαδικασίες μόνο η υποξανθίνη παρέμεινε σταθερή σε όλη την διαδικασία κονσερβοποίησης των ψαριών (από Aubourg, 2001).

Η ισχυρή θερμική διαδικασία και η παρουσία κάποιων καταλυτών στους μυς των ψαριών μπορεί να ευνοήσει την μη ενζυμική οξειδωση αλλά και την υδρόλυση των λιπιδίων, με αποτέλεσμα να προκύψουν άσχημες γεύσεις και να υπάρξουν απώλειες διάφορων θρεπτικών συστατικών (Aubourg, 2001).

Ο μηχανισμός και έκταση της υδρόλυσης δεν σχετίζεται με το μέσο πλήρωσης της κονσέρβας, είτε είναι λάδι είτε άλμη. Μια σύγκριση διαφορετικών χρόνων-θερμοκρασιών (σε όλες τις περιπτώσεις όμως  $F_0 = 7$  min), έδειξε ότι επεξεργασίες με μικρότερους χρόνους αλλά υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλότερων ποσοστών υδρόλυσης (Aubourg, 2001).

Οι μελέτες όσον αφορά την οξειδωση των λιπιδίων έχουν επικεντρωθεί στη σύσταση των PUFA. Δεν υπήρξαν σημαντικές αλλαγές στη σύσταση τους με την θερμική επεξεργασία στα σφραγισμένα κονσερβοκούτια για τις σαρδέλες, ρέγκες, σκουμπριά και στο καβούρι. Όμως, αποδείχθηκε ότι τα μόρια τύπου πλασμαλογόνου (plasmalogen-type) είναι πολύ ευαίσθητα και παρατηρήθηκε μεγάλη μείωσή τους από μια τυπική επεξεργασία αποστείρωσης ( $F_0 = 7$  min), τόσο όταν χρησιμοποιήθηκε ως μέσο πλήρωσης άλμη όσο και λάδι (Aubourg, 2001).

Η θερμική μετουσίωση των πρωτεϊνών δεν σημαίνει αναγκαστικά και μείωση της θρεπτικής αξίας. Είναι γνωστό όμως ότι οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες γίνονται πιο δραστικές και αλληλοεπιδρώντας με τα υπόλοιπα συστατικά μπορούν να καταστραφούν εύκολα. Η συνολική περιεκτικότητα σε ολικά ελεύθερα αμινοξέα μειώνεται κατά την κονσερβοποίηση του τόνου, ειδικά αν είχε εφαρμοστεί περισσότερη επεξεργασία απ' ό,τι έπρεπε. Θεωρείται ότι ο λόγος αυτής της απώλειας είναι η εκχύλιση των ελεύθερων αμινοξέων από το μέσο πλήρωσης ή διάφορες αντιδράσεις αλληλεπίδρασης με τα οξειδωμένα λιπίδια. Ως αποτέλεσμα αυτής της παρατήρησης η μέτρηση των ολικών ελεύθερων αμινοξέων αναγνωρίστηκε ως ένα πιθανό χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της έκτασης της θερμικής επεξεργασίας κατά το στάδιο της αποστείρωσης (Aubourg, 2001).

Έχουν γίνει διάφορες μελέτες για τις αλλαγές που συμβαίνουν σε διάφορα αμινοξέα κατά την θέρμανση. Εντοπίστηκαν μερικές απώλειες σημαντικών αμινοξέων, εκτός από τα αμινοξέα που περιέχουν θείο και την ιστιδίνη. Στον κονσερβοποιημένο τόνο υπήρξε διατήρηση λυσίνης σε ποσοστό 80–85% και η θερμική αποικοδόμηση του μυός βρέθηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως ενώ με την υπερβολική επεξεργασία βρέθηκε να μειώνεται η περιεκτικότητα της κονσέρβας τόνου σε λυσίνη. Είναι γενικά αποδεκτό ότι αν χρησιμοποιούνται οι τυποποιημένες διαδικασίες αποστείρωσης, οι πρωτεΐνες των κονσερβοποιημένων ψαριών παραμένουν μετά τη διαδικασία (Aubourg, 2001).

## Βιβλιογραφία :

1. Aubourg S.P., (2001). “Review: Loss of Quality during the Manufacture of Canned Fish Products”, *Food Science and Technology International*, 7(3): pp. 199–215.
2. Bindu J., Mallick A. K. and Gopal T. K. S., (2014). “Thermal processing of Fishery Products in Flexible and Rigid Containers”, *Fishery Technology*, 51: pp. 137 - 148
3. Featherstone S., (2016). “A Complete Course in Canning and Related Processes”, 14th ed. Cambridge: Woodhead Publishing
4. Kontominas, M.G., Badeka, A.V., Kosma, I.S. and Nathanailides, C.I., (2021). “Recent Developments in Seafood Packaging Technologies”, *Foods* 2021, 10, 940.
5. Moslemi M., Naderi T., (2022). “Effect of gamma rays on microbial quality of salmon fish during storage in refrigerator at 4 °C”. *Central Asian Journal of Environmental Science and Technology Innovation* 3(2): 75-80
6. Patil, A.R., Chogale , N.D. ,Pagarkar, A. U. , Koli, J. M. , Bhosale, B. P. , Sharangdhar,S. T., Gaikwad, B.V., and Kulkarni,G. N., (2020) . “Vacuum packing is a tool for shelf life extension of fish product: a review”, *J. Exp. Zool. India* (Vol. 23), pp. 807-810.
7. Slattery S., (2010). “Packaging and the Shelf Life of Fish”. In *Food Packaging and Shelf Life*, ed. G.L. Robertson, pp. 279-295. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL.
8. Otwell S.W., Kristinsson, Hordur G., Balaban, Murat O., (2006). “Modified Atmospheric Processing and Packaging of Fish Filtered Smokes”. *Food Science & Human Nutrition Department, University of Florida, Gainesville, FL, USA: Wiley Blackwell*
9. Umarawa P., Munekatab P.E.S. , Vermaa A.K. , Barbac F.J. , Singha V.P. , P. Kumard , J.M. Lorenzo , (2020) . “Edible films/coating with tailored properties for active packaging of meat, fish and derived products”, *Trends in Food Science & Technology* 98 : pp. 10-24 . <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.032>
10. Λουγκοβόης Β., (2023). “Επιστήμη και Τεχνολογία Αλιευτικών Προϊόντων”, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.