



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΡΟΦΙΜΑ, ΔΙΑΤΡΟΦΗ & ΥΓΕΙΑ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Μελέτη των πτητικών συστατικών κρανιού (*Argyrosomus regius*)
κατά τη διάρκεια συντήρησης σε πάγο



Αναστασία Χ. Γκρέμου

Επιβλέπων καθηγητής:

Αθανάσιος Μαλλούχος, Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α.

**ΑΘΗΝΑ
2022**

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Μελέτη των πτητικών συστατικών κρανιού (*Argyrosomus regius*)
κατά τη διάρκεια συντήρησης σε πάγο

“Study of volatile constituents of meagre (*Argyrosomus regius*)
during storage on ice”

Αναστασία Χ. Γκρέμου

Εξεταστική Επιτροπή:

Αθανάσιος Μαλλούχος, Επίκουρος Καθηγητής ΓΠΑ (Επιβλέπων)

Ιωάννης Μποζιάρης, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Μαρία Καψοκεφάλου, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

Μελέτη των πτητικών συστατικών κρανιού (*Argyrosomus regius*) κατά τη διάρκεια συντήρησης σε πάγο

*ΠΜΣ Τρόφιμα, Διατροφή και Υγεία
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί η μελέτη των πτητικών συστατικών σε δείγματα κρανιού (*Argyrosomus regius*) κατά την συντήρησή τους σε πάγο με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών. Στόχος αποτελεί η εύρεση των πτητικών συστατικών που υπάρχουν στο δείγμα και των πτητικών συστατικών που παράγονται από διάφορους μηχανισμούς και αντιδράσεις κατά την συντήρησή του σε πάγο, αναγνωρίζοντας πιθανούς δείκτες αλλοίωσης - φρεσκότητας και τη συλλογή πληροφοριών σχετικά με το μηχανισμό αλλοίωσης του, καθώς επίσης και την διάρκεια ζωής του προϊόντος βάσει των χημικών πτητικών συστατικών που παράγονται.

Τα δείγματα κρανιού (*Argyrosomus regius*) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη χορηγήθηκαν από το Εργαστήριο Εμπορίας και Τεχνολογίας Αλιευτικών Προϊόντων και Τροφίμων του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στο οποίο πραγματοποιήθηκε η συντήρησή τους σε πάγο.

Αρχικά, αναπτύχθηκε κατάλληλη μεθοδολογία για την απομόνωση των πτητικών συστατικών με μικροεκχύλιση στερεής φάσης (solid phase microextraction) και προσδιορισμού με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μαζών. Στο πλαίσιο αυτό, κατασκευάστηκε βιβλιοθήκη με δεδομένα δεικτών κατακράτησης και φασμάτων μαζών προτύπων ουσιών.

Κατόπιν, η μέθοδος εφαρμόστηκε σε δείγματα ιχθύων (κρανιού) προκειμένου να προσδιοριστούν τα πτητικά συστατικά κατά τη διάρκεια της αλλοίωσης. Τα δεδομένα που προέκυψαν, υποβλήθηκαν σε προ-επεξεργασία με στόχο την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών. Έπειτα, τα δεδομένα υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία προκειμένου να μελετηθεί η εξέλιξη των πτητικών συστατικών κατά την διάρκεια συντήρησης του ιχθύος και η εξαγωγή πιθανών χημικών δεικτών αλλοίωσης ή/και φρεσκότητας.

Επιστημονική περιοχή : Πτητικά συστατικά

Λέξεις κλειδιά : Πτητικά συστατικά, κρανιός, *Argyrosomus regius*, συντήρηση σε πάγο

Study of volatile constituents of meagre (*Argyrosomus regius*) during storage on ice

MSc Food, Nutrition and Health

Department of Food Science & Human Nutrition

Laboratory of Food Chemistry and Analysis

ABSTRACT

The object of the present study is the study of volatile components in skull samples (*Argyrosomus regius*) during its storage - storage on ice with gas chromatography-mass spectrometry. The aim is to find the volatile components present in the sample and the volatile components produced by various mechanisms and reactions during ice storage, identifying possible indicators of deterioration - freshness and collecting information about its mechanism of deterioration, as well as product shelf life based on the volatile chemical components produced.

The kranios samples (*Argyrosomus regius*) used in the present study were donated by the Laboratory of Trade and Technology of Fishery Products and Food of the University of Thessaly, where they will have been stored on ice.

Initially, a suitable methodology was developed for the isolation of volatile components by solid phase micro extraction and determined by gas chromatography - mass spectrometry. In this context, a library was constructed with data on retention indices and mass spectra of standard substance substances.

The method was then applied to fish (kranios) samples to identify volatile components during lesion. The resulting data were pre-processed to identify and determine the volatile components. The data were then statistically processed to study the evolution of volatile components during fish conservation and the extraction of possible chemical indicators of deterioration and / or freshness. In addition, the correlation of these volatile components with microbiological data collected from the Laboratory of Marketing and Technology of Fishery Products and Food was studied.

Scientific area : Volatile constituents

Key words : Volatile constituents, meagre, *Argyrosomus regius*, storage on ice

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης τροφίμων του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο κύριος Μαλλούχος Αθανάσιος, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος για την πολύτιμη βοήθειά και την καθοδήγησή που μου έδωσε, καθώς επίσης και για την βοήθεια στην κατανόηση του τρόπου λειτουργίας του συστήματος αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών και την υπομονή που επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια του πειραματικού μέρους.

Επιθυμώ επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, κύριο Ιωάννη Μποζιάρη, για την χορήγηση των προς ανάλυση δειγμάτων και για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε για την ανάλυσή τους.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το προσωπικό του Εργαστηρίου Χημείας Τροφίμων για τα υλικά και τον εξοπλισμό που μου έδωσαν, καθώς και τους καθηγητές, τους υποψήφιους διδάκτορες και τους επιστημονικούς συνεργάτες για τη βοήθεια που μου προσέφεραν όταν προκύπταν ορισμένες φορές ζητήματα και απορίες κατά τη διάρκεια των αναλύσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τα φιλικά μου πρόσωπα για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση που μου προσέφεραν καθ' όλη την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

«Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της»

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
Εισαγωγικά στοιχεία	6
1.2 Διατροφική αξία των ιχθύων	6
1.3 Υδατοκαλλιέργεια	7
1.3.α Υδατοκαλλιέργεια σε παγκόσμιο επίπεδο.....	7
1.3.β Υδατοκαλλιέργεια στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	8
1.2. γ. Υδατοκαλλιέργεια στην Ελλάδα	10
1.4 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΙΧΘΥΩΝ.....	13
1.4.α. Γενική σύσταση	13
1.4.β Παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα των ιχθύων.....	14
1.4.γ Χημική Σύσταση.....	15
1.4.δ Μεταθανάτιες Μεταβολές - Αλλοίωση Ιχθύων.....	17
1.4.ε. Πτητικές Ενώσεις – δείκτες φρεσκότητας – αλλοίωσης και παραδείγματα.....	24
1.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ.....	29
1.6 ΚΡΑΝΙΟΣ (<i>Argyrosomus regius</i>)	31
1.6.α Ιστορικά στοιχεία	31
1.6.β Χημική σύσταση	34
1.9 ΣΚΟΠΟΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	36
Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
B.1. Δειγματοληψία.....	37
B.2. Υλικά & Σκεύη – Όργανα.....	37
B.3. Απομόνωση πτητικών συστατικών	38
B.1.δ Στατιστική Επεξεργασία δεδομένων	40
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	41
Γ.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	41
Γ.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ	57
Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	61
Ε. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	66

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εισαγωγικά στοιχεία

Το δικαίωμα στην τροφή είναι ένα θεμελιώδες και ανθρώπινο δικαίωμα. Επιβάλλεται λοιπόν, κάθε άτομο να είναι απαλλαγμένο από την επισιτιστική ανασφάλεια, την πείνα και τον υποσιτισμό. Από αυτό συνεπάγεται ότι για να εξασφαλιστεί το δικαίωμα όλων των ανθρώπων στην τροφή, θα πρέπει να υπάρχει επαρκής τροφή και να υπάρχουν μέσα πρόσβασης σε ασφαλή και θρεπτικά τρόφιμα, για μια υγιή ζωή.

Τα ψάρια και γενικότερα τα προϊόντα αλιείας, αποτελούν κύριες πηγές θρεπτικών συστατικών και προσφέρουν μοναδικά οφέλη για την διατροφή και την υγεία του ανθρώπου. Θεωρούνται βασικά στοιχεία μιας υγιεινής διατροφής ενώ πρωταγωνιστούν στο μοντέλο της μεσογειακής διατροφής καθώς βρίσκονται στην μέση της πυραμίδας της διατροφής, καταναλώνοντάς τα εβδομαδιαίως (5 – 6 μικρομερίδες).

1.2 Διατροφική αξία των ιχθύων

Τα ψάρια αποτελούν πηγή βασικών θρεπτικών συστατικών στη διατροφή μας, όχι μόνο πρωτεϊνών υψηλής βιολογικής αξίας, αλλά κυρίως ως μοναδικής πηγής μικροθρεπτικών συστατικών και μακράς αλυσίδας ωμέγα-3 λιπαρών οξέων, απαραίτητα για τη βέλτιστη ανάπτυξη του εγκεφάλου (FAO, 2016). Τα ω – 3 λιπαρά οξέα, βελτιώνουν την ελαστικότητα των αρτηριών και την ενδοθηλιακή δραστηριότητα (Cottin et al., 2011). Η λήψη των πολυακόρεστων DHA και EPA (ω – 3 λιπαρών οξέων), προλαμβάνει τα καρδιαγγειακά νοσήματα, τον αιφνίδιο καρδιακό θάνατο και συντελούν στη θεραπεία μετά από έμφραγμα του μυοκαρδίου. Επίσης, αποτελούν στη πράξη τη μόνη φυσική πηγή ιωδίου, στοιχείο που εξυπηρετεί πολλούς σκοπούς όπως η ενίσχυση λειτουργίας του θυροειδούς και για την ανάπτυξη του νευρικού συστήματος (Schacky & Harris, 2007). Ένα άλλο θρεπτικό συστατικό ζωτικής σημασίας για την πνευματική ανάπτυξη που εντοπίζεται στα ιχθυρά, είναι η βιταμίνη D, η οποία ρυθμίζει και την λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος και είναι απαραίτητη για την υγεία των οστών. Τέλος αποτελούν και πηγή πολλών μετάλλων όπως το ασβέστιο, ο

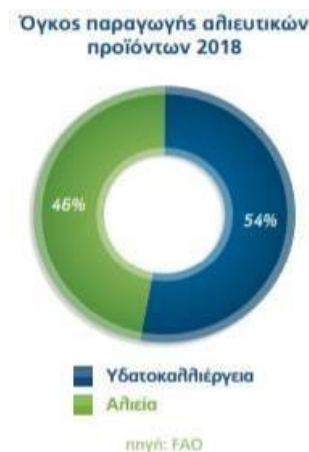
ψευδάργυρος, ο σίδηρος και άλλα μέταλλα, τα οποία ωφελούν τον ανθρώπινο οργανισμό (FAO,2016).

1.3 Υδατοκαλλιέργεια

1.3. α Υδατοκαλλιέργεια σε παγκόσμιο επίπεδο

Ο τομέας της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας επεκτάθηκε σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες και η συνολική παραγωγή, το εμπόριο και η κατανάλωση, σημείωσαν ρεκόρ το 2018 (FAO,2018).

Το 2018 επιβεβαιώθηκε για άλλη μια χρονιά η σημασία της υδατοκαλλιέργειας στην εξασφάλιση της επισιτιστικής ασφάλειας αλλά και την οικονομική και κοινωνική συνοχή πολλών αναπτυσσόμενων ή λιγότερο ανεπτυγμένων χωρών. Είναι γεγονός πως τα τελευταία 50 χρόνια η μέση ετήσια αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης ψαριών (3,2%) ξεπέρασε την αντίστοιχη αύξηση του πληθυσμού (1,6%) αλλά και εκείνη του κρέατος από όλα τα χερσαία ζώα μαζί (2,8%). Η κατά κεφαλήν κατανάλωση ψαριών αυξήθηκε από 9 κιλά το 1961 σε 20,5 κιλά το 2018. Το 2018 εκτιμάται πως τα ψάρια αντιπροσώπευαν περίπου το 17% της ζωικής πρωτεΐνης που καταναλώθηκε από τον παγκόσμιο πληθυσμό (FAO,2018).



Εικόνα 1-1. Όγκος παραγωγής αλιευτικών προϊόντων 2018

Η υδατοκαλλιέργεια αποτελεί λύση στην αντιμετώπιση της πρόκλησης συμβάλλοντας τόσο στην εξασφάλιση της επάρκειας τροφίμων όσο και στην οικονομική ευημερία μεγάλων πληθυσμιακών ομάδων, ιδίως σε αναπτυσσόμενες χώρες της Αφρικής και της

Ασίας. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του Παγκόσμιου Οργανισμού Τροφίμων (FAO) και της Παγκόσμιας Τράπεζας μέχρι το 2030 πάνω από το 65% των αλιευτικών προϊόντων θα προέρχεται από την υδατοκαλλιέργεια (FAO,2018).



Εικόνα 1-2. Εξέλιξη παραγωγής αλιείας & υδατοκαλλιέργειας 1950-2018

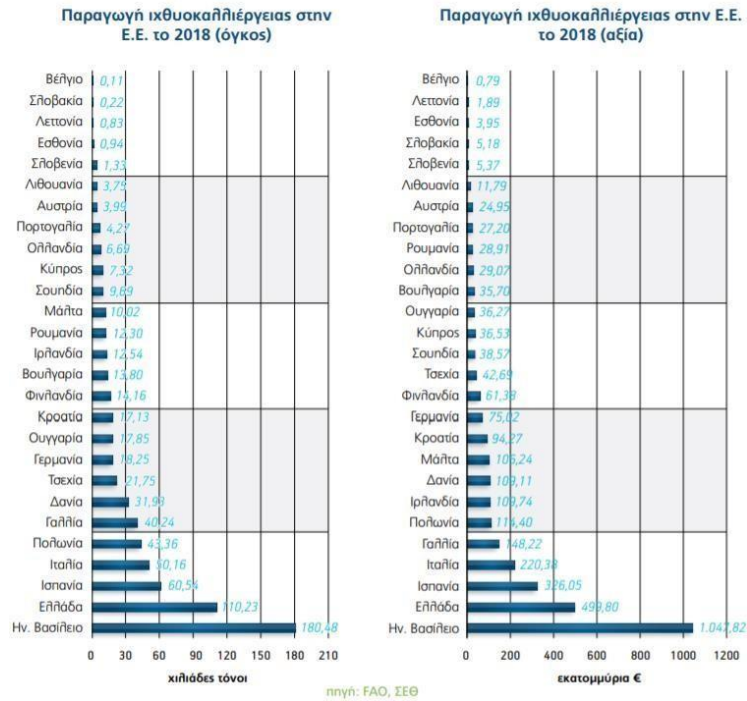
Από το 2013 η παραγωγή υδατοκαλλιέργειας παγκοσμίως έχει ξεπεράσει τον όγκο των αλιευμάτων από την ελεύθερη αλιεία, η οποία τα τελευταία δέκα χρόνια είχε σταθεροποιηθεί μεταξύ 90 – 93 εκ. τόνους (FAO,2018).

1.3.β Υδατοκαλλιέργεια στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Το 2018, παρήχθησαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση 695.885 τόνοι ψαριών υδατοκαλλιέργειας παρουσιάζοντας μείωση 4,8% σε σύγκριση με το 2017. Η συνολική αξία τους κατά την πρώτη πώληση ήταν περίπου 3,2 δισ. ευρώ, σημειώνοντας μείωση 0,3% σε σχέση με το 2017. Τα κυριότερα είδη των εκτρεφόμενων ψαριών που παρήχθησαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 2018 ήταν ο σολομός Ατλαντικού που με 179.314 τόνους παραγωγής παρουσιάζει μείωση 14,3% της παραγωγής και αντιπροσωπεύει το 25,7% των ψαριών που εκτρέφονται στην Ε.Ε.. Ακολουθεί η ιριδίζουσα πέστροφα όπου με 174.987 τόνους παραγωγή παρουσιάζει μείωση 5,5% σε σχέση με το προηγούμενο έτος και αντιπροσωπεύει σχεδόν το 25,1% των ψαριών που εκτρέφονται στην Ε.Ε.. Ως προς τον συνολικό όγκο παραγωγής υδατοκαλλιέργειας, στις τρεις πρώτες χώρες βρίσκονται η Ισπανία με 347.825 τόνους, το Ην. Βασίλειο με 197.618 τόνους και η Γαλλία με 185.650 τόνους.

Η Ελλάδα βρίσκεται στην 5η θέση με 132.392 τόνους συνολικής παραγωγής υδατοκαλλιέργειας παρουσιάζοντας αύξηση 5,47% σε σχέση με το προηγούμενο έτος. Ως προς την αξία παραγωγής, στις τρεις πρώτες χώρες κατατάσσεται το Ηνωμένο Βασίλειο πρώτο με 1.075,3 εκ. ευρώ, η Γαλλία με 677,9 εκ. ευρώ, και η Ελλάδα 6 με

509,4 εκ. ευρώ παρουσιάζοντας αύξηση 3,4% σε σχέση με το προηγούμενο έτος (FAO,2018).



Εικόνα 1-3. Παραγωγή ιχθυοκαλλιέργειας Ε.Ε. (2018) α. Όγκος, β. Αξία

Είδος	Επιστημονική ονομασία	Τόνοι	% ετήσιας αύξησης
Σολομός Ατλαντικού	<i>Salmo salar</i>	179.314,00	-14,28
Ιριδίζουσα πέστροφα	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	174.987,39	-5,56
Τσιπούρα	<i>Sparus aurata</i>	91.964,14	-3,53
Λαβράκι	<i>Dicentrarchus labrax</i>	84.399,95	7,04
Κοινός Κυπρίνος	<i>Cyprinus carpio</i>	75.347,76	1,73
Γαλαζοπτερυγός τόνος Ατλαντικού	<i>Thunnus thynnus</i>	11.181,00	69,00
Καϊκάνι	<i>Psetta maxima</i>	8.395,38	-29,55
Κρασιός	<i>Argyrosomus regius</i>	7.052,43	14,10
Ιχθύες	<i>Osteichthyes</i>	6.732,80	-19,82
Αφρικάνικο γατόψαρο	<i>Clarias gariepinus</i>	6.687,28	-24,19
Σύνολο 10 πρώτων ειδών		646.062,13	-5,64
Λοιπά είδη		49.823,05	6,27
Σύνολο στην Ε.Ε. (28)		695.885,18	-4,87

Εικόνα 1-4. Ψάρια ιχθυοκαλλιέργειας Ε.Ε.(2018)

Ως προς την αξία τους, στις τρεις πρώτες θέσεις είναι ο σολομός ατλαντικού με 1.106,3 εκ. ευρώ, η ιριδίζουσα πέστροφα με 573,8 εκ. ευρώ και το λαβράκι με 463 εκ.

ευρώ. Η τσιπούρα βρίσκεται στην 4η θέση με αξία πωλήσεων 434 εκ. ευρώ (FAO,2018).

Κύρια είδη ψαριών υδατοκαλλιέργειας στην Ε.Ε. το 2018 (αξία)

Είδος	Επιστημονική ονομασία	Αξία (χιλιάρδες €)	% ετήσιας αύξησης
Σολομός Ατλαντικού	<i>Salmo salar</i>	1.106.387,82	-8,39
Ιριδίζουσα Πέστροφα	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	573.872,99	-0,19
Λαβράκι	<i>Dicentrarchus labrax</i>	463.027,64	5,53
Τσιπούρα	<i>Sparus aurata</i>	434.085,30	-0,50
Κοινός Κυπρίνος	<i>Cyprinus carpio</i>	165.696,66	7,85
Γαλαζοπτερυγός τόνος Ατλαντικού	<i>Thunnus thynnus</i>	127.590,00	60,41
Καϊκάνι	<i>Psetta maxima</i>	59.744,53	-18,86
Ευρωπαϊκό χέλι	<i>Anguilla anguilla</i>	48.916,82	-11,01
Κρανιός	<i>Argyrosomus regius</i>	37.549,74	23,06
Ιχθύες	<i>Osteichthyes</i>	22.500,04	-17,37
Σύνολο 10 πρώτων ειδών		3.039.371,54	-1,23
Λοιπά είδη		201.912,58	15,02
Σύνολο στην Ε.Ε. (28)		3.241.284,12	-0,35

πηγή: FAO, ΊΕΘ

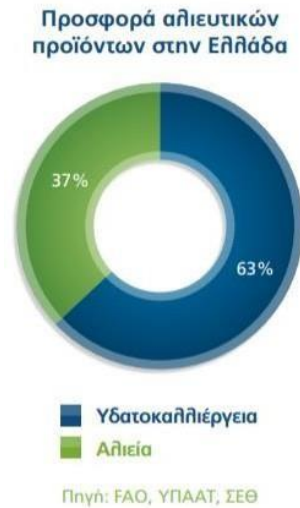
Εικόνα 1-5. Είδη ψαριών ιχθυοκαλλιέργειας (2018) (αξία)

Στην 1η θέση παραγωγής ψαριών στην Ε.Ε. βρίσκεται το Ηνωμένο Βασίλειο, που με 180.476 τόνους αξίας 1.047.819 εκ. ευρώ αντιπροσωπεύει το 26% του όγκου και το 32,3% της αξίας της ευρωπαϊκής παραγωγής ψαριών. Ακολουθεί η Ελλάδα, όπου με 110.226 τόνους ψαριών αξίας 499,8 εκ. ευρώ, αντιπροσωπεύει το 15,9% του όγκου και το 15,4% της αξίας της ευρωπαϊκής παραγωγής ψαριών. Τρίτη κατατάσσεται η Ισπανία, που με 60.535 τόνους αξίας 326 εκ. ευρώ αντιπροσωπεύει το 8,7% του όγκου και το 10% της αξίας της ευρωπαϊκής παραγωγής ψαριών (FAO,2018).

1.2.γ. Υδατοκαλλιέργεια στην Ελλάδα

Η υδατοκαλλιέργεια και κυρίως η ιχθυοκαλλιέργεια αποτελούν έναν από τους πιο σημαντικούς κλάδους του πρωτογενούς τομέα ζωικής παραγωγής, που έχει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της συμβολής της στην οικονομική ανάπτυξη και κοινωνική συνοχή της χώρας μας. Ενδεικτικά, αναφέρεται πως το 1980 μόλις το 2% της εγχώριας προσφοράς αλιευτικών προϊόντων προερχόταν από υδατοκαλλιέργεια (2.000 τόνοι) και το υπόλοιπο 98% από συλλεκτική αλιεία (105.651 τόνοι). Η αναλογία αυτή άρχισε να

μεταβάλλεται ταχύτατα από το 1980 και μετά και σύμφωνα με τα τελευταία διαθέσιμα στοιχεία εκτιμάται ότι το 63% της εγχώριας παραγωγής αλιευτικών προϊόντων προήλθε από την υδατοκαλλιέργεια και το υπόλοιπο 37% από τη συλλεκτική αλιεία (ΕΛΟΠΥ, 2021).



Εικόνα 1-6. Προσφορά αλιευτικών προϊόντων στην Ελλάδα

Όπως φαίνεται και από τον παρακάτω πίνακα, την τελευταία δεκαετία υπήρξε μία επιβράδυνση στην ανάπτυξη και ελαφρά μείωση της παραγωγής. Το κλίμα όμως έχει ήδη αρχίσει να αντιστρέφεται και ο κλάδος ανακάμπτει και επανέρχεται σε τροχιά ανάπτυξης αφού η δραστηριότητα αυτή έχει αναδειχθεί σε μια από τις πλέον ανταγωνιστικές για την Ελλάδα, η οποία διατηρεί μια από τις ηγετικές θέσεις στην παραγωγή μεσογειακών ειδών σε ευρωπαϊκό αλλά και διεθνές επίπεδο. Αναλυτικότερα, στις ελληνικές θάλασσες εκτρέφονται μεσογειακά είδη κυρίως τσιπούρα και λαβράκι και σε ένα μικρότερο ποσοστό «νέα είδη» όπως μυτάκι, κρυνιός, συναγρίδα κ.α.. Η θαλάσσια ιχθυοκαλλιέργεια γνώρισε ραγδαία ανάπτυξη τη δεκαετία του '80 με τη χρήση πλωτών ιχθυοκλωβών, μιας μεθόδου που χρησιμοποιούταν ευρέως στη Νορβηγία για την εκτροφή σολομού. Ενδεικτικό της κατάστασης είναι ότι ενώ το 1985 υπήρχαν 12 μονάδες με συνολική παραγωγή περίπου 100 τόνους, σήμερα υπάρχουν πάνω από 300 μονάδες με παραγωγή που ξεπερνάει τους 100.000 τόνους. (ΥΠΑΑΤ, 2018)

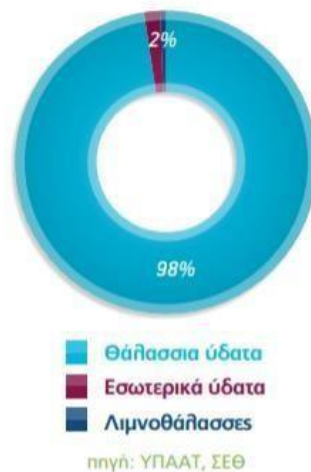


Πηγή: FAO, ΥΠΑΑΤ, ΣΕΘ

Εικόνα 1-7. Προσφορά αλιευτικών προϊόντων στην Ελλάδα 1950-2018

Η εκτροφή ψαριών σε θαλάσσια και εσωτερικά ύδατα, ανήλθε το 2019 συνολικά σε 127.055 τόνους αξίας 553,4 εκ. ευρώ (δεν περιλαμβάνονται οι εκμεταλλεύσεις σε λιμνοθάλασσες). Αξίζει να σημειωθεί πως τα ψάρια που εκτρέφονται σε θαλάσσια ύδατα αντιπροσωπεύουν το 98% του όγκου των ψαριών ιχθυοκαλλιέργειας ενώ μόλις το 2% προέρχεται από την ιχθυοκαλλιέργεια εσωτερικών υδάτων. (FAO,2018)

Παραγωγή ιχθυοκαλλιέργειας



πηγή: ΥΠΑΑΤ, ΣΕΘ

Εικόνα 1-8. Παραγωγή ιχθυοκαλλιέργειας (ΥΠΑΑΤ, 2018)

Όσον αφορά στις εκμεταλλεύσεις θαλάσσιας ιχθυοκαλλιέργειας, σε τρεις Αποκεντρωμένες Διοικήσεις είναι χωροθετημένο σχεδόν το 77% των μονάδων στις οποίες αντιστοιχεί το 81,5% των μισθωμένων εκτάσεων και εκτρέφεται το 82% της

ελληνικής παραγωγής. Αυτές είναι οι Αποκεντρωμένες Διοικήσεις Πελοποννήσου – Δυτ. Ελλάδας & Ιονίου, Θεσσαλίας - Στερεάς Ελλάδας και Αιγαίου. (ΥΠΑΑΤ, 2018)



Εικόνα 1- 9. Ιχθυοκαλλιέργειες ανά περιφερειακή ενότητα (ΥΠΑΑΤ, 2018)

Σε τοπικό επίπεδο, ο κλάδος έχει παρουσία στις 11 από τις 13 Περιφέρειες της χώρας δημιουργώντας χιλιάδες θέσεις εργασίας. Πρόκειται για τις Περιφερειακές Ενότητες Εύβοιας, Δωδεκανήσου, Αιτωλοακαρνανίας, Κεφαλονιάς, Φθιώτιδας, Θεσπρωτίας, Αττικής, Αργολίδας, Κορίνθου, Χίου και Πρέβεζας, καθώς λειτουργούν τοπικά πάνω από 10 μονάδες. Σε 14 ακόμη Περιφερειακές ενότητες είναι αδειοδοτημένες λιγότερες από 10 μονάδες. Ωστόσο υπάρχουν Περιφερειακές ενότητες όπου αν και οι αδειοδοτημένες μονάδες είναι λιγότερες από 10, ο όγκος παραγωγής είναι μεγάλος (π.χ. Φωκίδα, Μυτιλήνη, κλπ.). (FAO,2018)

1.4 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΙΧΘΥΩΝ

1.4.α. Γενική σύσταση

Το βρώσιμο μέρος του σώματος του ψαριού είναι μικρότερο από ότι στα θερμόαιμα ζώα. Η ολική φύρα μπορεί να πλησιάζει το 50%, ενώ μετά την απομάκρυνση του κεφαλιού το 10 – 15%. Το κρέας των ψαριών και των ζώων της ξηράς είναι εύπεπτο, αλλά τα ψάρια πέπτονται σημαντικά γρηγορότερα και επομένως έχουν πολύ μικρότερη διατροφική ικανότητα κορεσμού. Η βιολογική αξία των ιχθυο-πρωτεϊνών είναι αντίστοιχη με αυτή των ζώων ξηράς. Η συγκέντρωση της ακατέργαστης πρωτεΐνης

κυμαίνεται μεταξύ 17 και 20%, η συγκέντρωση σε νερό και λίπος ποικίλει. (Belitz et al., 2014)

1.4.β Παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα των ιχθύων

Η σύσταση του σώματος των ιχθύων διαφέρει σημαντικά από είδος σε είδος, από άτομο σε άτομο και σημαντικό ρόλο παίζουν η ηλικία, το περιβάλλον, η εποχή και το φύλο. Υπάρχουν πολλές αναφορές που δείχνουν ότι οι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν τις γενετικές διαφοροποιήσεις μεταξύ πληθυσμών λυθρινιών που ζουν στον Ατλαντικό, με αυτά που ζουν στη Μεσόγειο (Bargelloni et al., 2005). Ωστόσο, υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις πως ο παράγοντας ηλικία αποτελεί παράγοντα που καθορίζει την ικανότητά τους να συνθέτουν πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFAs), η οποία παρατηρείται ότι μειώνεται όσο αυξάνεται η ηλικία. (Belle et al., 2001).

Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα των ιχθύων είναι ο υδροβιότοπος ο οποίος ζουν (ψάρια γλυκού ή αλμυρού νερού), με τα ψάρια του αλμυρού νερού να παρατηρείται πως έχουν πιο ομοιόμορφη σύσταση πτητικών συστατικών από αυτά του γλυκού νερού, οι ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις και αλκοόλες των ψαριών του γλυκού νερού να χαρακτηρίζονται από ισχυρά αρώματα φυτών και πρασινάδας από αυτά των αλμυρών νερών. (Kawai, 1996). Η πρόσληψη τροφής, η ωοτοκία, καθώς και η μετανάστευση αποτελούν άλλους παράγοντες που μεταβάλλουν την χημική σύσταση των ιχθύων (π.χ. χρήση πρωτεϊνών για παραγωγή ενέργειας εκτός από τα λίπη). Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν, η χημική σύσταση διαφέρει σημαντικά στα ψάρια ιχθυοκαλλιέργειας από αυτά που ζουν “ελεύθερα”, λόγω της τροφής από την οποία τρέφονται, η οποία στα ψάρια ιχθυοκαλλιέργειας περιέχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιπίδια για παροχή ενέργειας και υψηλή ποσότητα πρωτεϊνών για τη σύνθεση των αμινοξέων και κατά συνέπεια την γρήγορη ανάπτυξή τους (Huss, 1995).

1.4. γ Χημική Σύσταση

Πρωτεΐνες

Το πρωτεϊνικό άζωτο του μυϊκού ιστού των ψαριών κυμαίνεται μεταξύ 2 – 3%. Από αυτό το ποσοστό, η σαρκοπλασματική πρωτεΐνη αποτελεί το 20 – 30% της ολικής πρωτεΐνης του μυϊκού ιστού, ο μηχανισμός συστολής αποτελεί το 65 – 75% της πρωτεΐνης. Οι επιμέρους πρωτεϊνικές ομάδες και λειτουργίες τους στο μυϊκό ιστό των θηλαστικών έχουν την ίδια αντιστοιχία και στα ψάρια. Ειδικότερα, οι πρωτεΐνες των ψαριών διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Σαρκοπλασματικές πρωτεΐνες

Αποτελούνται κυρίως από ένζυμα – αντίστοιχα με αυτά του μυϊκού ιστού των θηλαστικών και αποτελούν το 20 – 30 % του συνόλου των πρωτεϊνών. Στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν και οι χρωστικές των ψαριών (μυογλοβίνη, αιμογλοβίνη). Οι συγκεκριμένες πρωτεΐνες όταν διαχωριστούν ηλεκτροφορητικά, λαμβάνεται χαρακτηριστικό προφίλ για κάθε είδος ψαριού. Γι' αυτό και ο συγκεκριμένος τρόπος αποτελεί βασικό χημικό μέσο για την ταξινόμηση των ιχθύων. Στην ομάδα αυτή ανήκει και η μυοσφαιρίνη που αποτελεί την αποθήκη οξυγόνου του μυϊκού ιστού. Οι σαρκοπλασματικές πρωτεΐνες εμπλέκονται στις πολύπλοκες μεταθανάτιες βιοχημικές μεταβολές των ιστών (Belitz et al, 2009). Ειδικότερα, συμμετέχουν στο σχηματισμό ενώσεων οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη διαμόρφωση της οσμής, της γεύσης και του χρώματος της σάρκας του ψαριού. Μέσω του μηχανισμού της αυτόλυσης (υδρολυτικών μεταβολών), η σάρκα καθίσταται πιο μαλακή και μεταβάλλονται τα φυσικά της χαρακτηριστικά καθώς και το pH το οποίο κατ' επέκταση επηρεάζει την ικανότητα συγκράτησης νερού στους ιστούς (Λουγκοβόης, 1977^α).

- Συσταλτές πρωτεΐνες (μυοϊνώδεις)

Από το σύνολο των πρωτεϊνών των ψαριών, η αναλογία των μυοϊνιδικών πρωτεϊνών είναι υψηλότερη από ότι στο μυϊκό ιστό των θηλαστικών. Τέτοιες πρωτεΐνες είναι η ακτίνη, η μυοσίνη και η τροπομυοσίνη, ενώ αποτελούν το 70 – 80% του συνόλου. Η θερμική σταθερότητα των πρωτεϊνών των ψαριών είναι

μικρότερη από αυτή των θηλαστικών. Η μετουσίωση των πρωτεϊνών απαντάται πιο εύκολα (προκαλείται από την ουρία), ενώ η πρωτεϊνική υδρόλυση με θρυψίνη πραγματοποιείται γρηγορότερα.

- Πρωτεΐνες του συνδετικού ιστού

Αποτελούν το 1,3% του συνδετικού ιστού και είναι χαμηλότερη από ότι στα θηλαστικά. Κύριο συστατικό αποτελεί το κολλαγόνο με περιεκτικότητα κοντά στο 90%, ενώ το υπόλοιπο είναι η ελαστίνη. Το κολλαγόνο του ψαριού συρρικνώνεται σε θερμοκρασία $T_s \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ (πολύ χαμηλότερη από των θηλαστικών: 60 – 65 $^\circ\text{C}$), παράγοντας που καθιστά τη σάρκα των ψαριών πιο τρυφερή από τα θηλαστικά.

Μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ουσίες (NPN-Non protein Nitrogen)

Οι συγκεκριμένες ουσίες προέρχονται από το σαρκόπλασμα και σε αυτές ανήκουν τα ελεύθερα αμινοξέα, με κυρίαρχο αμινοξύ την ιστιδίνη και σχηματισμό εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας ισταμίνης. Άλλες μη πρωτεϊνικές ουσίες αποτελούν πεπτίδια, αμίνες, πουρινικές βάσεις (υποξανθίνη, ξανθίνη, αδενίνη, γουανίνη), ουρία, νουκλεοτίδια (ATP, ADP, AMP, IMP, CP) κ.α. (Arino et al., 2013; Belitz et al., 2009). Η υψηλή συγκέντρωση των ιχθύων σε οξείδιο της τριμεθυλαμίνης (TMAO) (40 – 120 mg/ kg), ρυθμίζει την ωσμωτική πίεση και παίζει καθοριστικά σημαντικό ρόλο στην αλλοίωσή τους, διότι μεταθανάτια και εξαιτίας των βακτηρίων που παράγονται, ανάγεται σε τριμεθυλαμίνη (TMA), δίνοντας την χαρακτηριστική οσμή “ψαρίλας”. Κατά την αποθήκευση του ψαριού, μέρος της τριμεθυλαμίνης διασπάται ενζυμικά προς διμεθυλαμίνη (DMA) και φορμαλδεΰδη. Εκτός της τριμεθυλαμίνης, το κλάσμα αμινών περιέχει διμεθυλο- και μεθυλοαμίνες, αμμωνία και άλλες βιογενείς αμίνες που προκύπτουν από αποκαρβοξυλίωση αμινοξέων. (Belitz et al, 2009)

Λιπαρά οξέα

Τα λιπαρά οξέα που κυριαρχούν στα ψάρια είναι όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFAs) και ιδίως τα $\omega - 3$, τα οποία παρέχουν πολλές ευεργετικές ιδιότητες για την υγεία μας.

Εξίσου σημαντικό ρόλο παίζει και ο λόγος $\omega - 6 / \omega - 3$ λιπαρά οξέα με όσο μικρότερη τιμή κλάσματος να σημαίνει και πιο ευνοϊκές για την υγεία μας τιμές (Kouba, 2011). Βιβλιογραφικά μάλιστα, αναφέρεται ότι η λήψη δύο πολυακόρεστων λιπαρών οξέων DHA (εικοσιδυαεξαενοϊκό οξύ, 0 – 28,5 %) και EPA (εικοσαπενταενοϊκό οξύ, 0 – 10,6%) (Mahanty et al., 2017) σε καθημερινή βάση, προλαμβάνει καρδιαγγειακά νοσήματα και τον αιφνίδιο καρδιακό θάνατο καθώς επίσης συντελεί στην θεραπεία μετά από έμφραγμα του μυοκαρδίου (Schacky & Harris, 2007). Τα λιπίδια απαντώνται κυρίως ως τριακυλογλυκερόλες, όπου είναι η κύρια μορφή αποθήκευσής τους και η εναπόθεσή τους γίνεται στους μυϊκούς ιστούς, στο συκώτι ή στα (Κουτελιδάκης, 2015). Δευτερευόντως, ως δομικά συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών απαντώνται τα φωσφολιπίδια και χοληστερόλη. Με την αποδόμηση των παραπάνω ενώσεων, προκύπτουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. (Mahanty et al., 2017).

Βιταμίνες, Ανόργανα συστατικά & Μέταλλα

Το κρέας των ιχθύων αποτελεί καλή πηγή βιταμινών Β [Β2 (ριβοφλαβίνη), Β6, Β3 (νιασίνη), και Β12], Α και D (Agiro et al., 2013). Επίσης εντοπίζονται και ποσότητες βιταμίνης Ε (α- τοκοφερόλη), βιταμίνη Κ και παντοθενικό οξύ. Σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχουν και η βιταμίνη C και το φολικό οξύ.

Όσον αφορά τα ανόργανα συστατικά και μέταλλα που εντοπίζονται είναι το ασβέστιο, ο φώσφορος, ο σίδηρος, ο χαλκός, το σελήνιο και το ιώδιο (Huss, 1995).

1.4.δ Μεταθανάτιες Μεταβολές - Αλλοίωση Ιχθύων

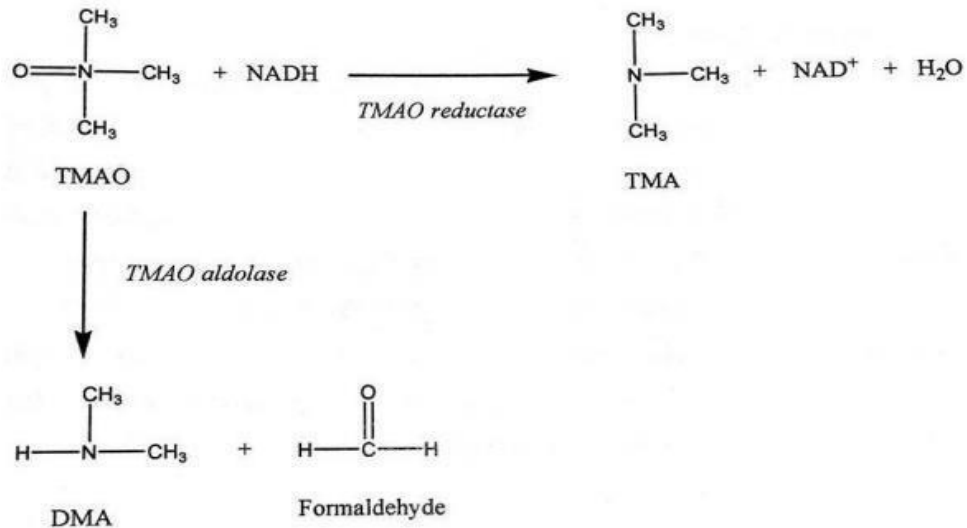
Μετά τον θάνατο των ιχθύων, όπως άλλωστε και σε κάθε οργανισμό στη φύση, παρατηρούνται αξιοσημείωτες αλλαγές. Κύρια αιτία αλλοίωσης των ιχθύων και των μεταβολών που υφίστανται αποτελούν οι αλλαγές στους ιστούς. Οι αλλαγές αυτές οφείλονται σε βιοχημικές αντιδράσεις (οξειδωση λιπαρών οξέων και αυτόλυση) και στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών που ήδη υπάρχουν στα ψάρια και σε αυτά που αναπτύσσονται και στις ουσίες που παράγονται εξαιτίας τους (Andrade, et al., 2014). Η πρώτη μεταβολή που εντοπίζουμε είναι η μικρή πτώση του pH (6,2) εξαιτίας

της μικρής περιεκτικότητας του μυός του ιχθύος σε γλυκογόνο. Ωστόσο, υπάρχουν πάρα πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό με τον οποίο αυξάνονται και επεκτείνονται οι μεταθανάτιες μεταβολές (π.χ. είδος ιχθύος, θερμοκρασία υδάτων, αλατότητα υδάτων, φυσιολογία ιχθύος κλπ.) (Rehbein & Oehlenschlager, 2009). Ως προς την αλλοίωση των ιχθύων, ευθύνονται μικροβιακές και χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα.

Μικροβιακές αλλοιώσεις

Τα ψάρια, είναι από τα πιο επιρρεπή στις μικροβιολογικές και όχι μόνο αλλοιώσεις, πράγμα που τα καθιστά από τα πιο ευπαθή προϊόντα. Η μικροβιακή αλλοίωση ξεκινά αφού επέλθει η νεκρική ακαμψία (post – rigor) στο ψάρι και το πρώτο πράγμα που εντοπίζεται, είναι οι μεταβολές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Στα ψάρια, επειδή συναντάμε μεγάλη ποικιλία στις θερμοκρασίες στις οποίες ζουν και αναπτύσσονται, επιτρέπεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών που έχουν μεγάλο εύρος ανάπτυξης σε διάφορες θερμοκρασίες. Όπως προαναφέρθηκε, τα ψάρια έχουν υψηλό pH (> 6), εξαιτίας του γλυκογόνου που βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση. Έτσι κατά τη γλυκόλυση, στο μεταθανάτιο στάδιο, παράγεται γαλακτικό οξύ και κατά συνέπεια το pH υφίσταται χαμηλή πτώση. Με αυτόν τον τρόπο, οι μικροοργανισμοί μπορούν να αναπτυχθούν σε αυτές τις τιμές pH (δηλαδή σε αυτούς που θα καταστρέφονταν από την αντιξοότητα του χαμηλού pH, σε άλλα τρόφιμα). Επίσης, οι αζωτούχες ενώσεις (μη πρωτεϊνικές) που περιέχονται στα ψάρια, σε συνδυασμό με την μικρή συγκέντρωση υδατανθράκων, γίνονται η “τροφή” των βακτηρίων και μεταβολίζονται παράγοντας διάφορες πτητικές και δύσοσμες ουσίες. Τα είδη μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στα ψάρια, έχουν τα κατάλληλα ένζυμα που καταλύουν αντιδράσεις πρωτεόλυσης, λιπόλυσης, αναγωγής του TMAO και αποδόμησης υδατανθράκων (Reay & Shewan, 1949). Στα ψάρια επικρατούν κυρίως ψυχρότροφα βακτήρια (άριστη θερμοκρασία αύξησης 25-30 °C και με ελάχιστη που φτάνει μέχρι τους – 5 °C), αρνητικά κατά Gram, ραβδόμορφα βακτήρια. Ανήκουν στα γένη *Pseudomonas*, *Shewanella*, *Aeromonas*, *Vibrio*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, *Photobacterium*. Δευτερευόντως, απαντώνται και θετικά κατά Gram βακτήρια όπως *Bacillus*, *Micrococcus*, *Clostridium*, *Lactobacillus* και *Corynebacterium* (Huss & Gram, 1996). Μετά τον θάνατο του ιχθύος, οι μικροοργανισμοί μπορούν να προκαλέσουν την αναγωγή του TMAO σε τριμεθυλαμίνη (TMA) που προσδίδει την δυσάρεστη οσμή «ψαρίλας». Κατά την συντήρηση υπό

ψύξη, όπου η μικροβιακή δράση αναστέλλεται, το TMAO μπορεί να διασπαστεί σε διμεθυλαμίνη (DMA) και φορμαλδεΐδη (FA) ως αποτέλεσμα της δράσης ενός ενδογενούς ενζύμου, στα είδη της οικογένειας Gadidae (Howgate, 2009; Jebsen & Riaz, 1977; Y. Özogul, 2010).



Εικόνα 1-10. Μεταβολές TMAO στα ψάρια

Πίνακας 1-1. Παραγωγή δυσάρεστων οσμών κατά την μικροβιακή αλλοίωση (Olassdottir & Jonsdottir, 2010)

Οσμή	Χημικές ενώσεις που την προκαλούν	Αιτία
Γλυκιά, ξινή και βυνώδης	Αιθανόλη	Διάσπαση υδατανθράκων
	Αλκοόλες με διακλαδισμένη αλυσίδα (2-μέθυλο-1-προπανόλη, 3-μέθυλο-1-βουτανόλη)	Αποικοδόμηση βαλίνης
	Αλδεΐδες με διακλαδισμένη αλυσίδα (3-μεθυλοβουτανάλη)	Αποικοδόμηση λευκίνης
	Κετόνες (κυρίων ακετοΐνη)	Διάσπαση υδατανθράκων μέσω πυροσταφυλικού οξέος ή του διακετυλίου

<i>Οσμή</i>	<i>Χημικές ενώσεις που την προκαλούν</i>	<i>Αιτία</i>
Οσμή «ψαρίλας», αμμωνίας και μπαγιάτικη	Τριμεθυλαμίνη (ΤΜΑΟ)	Οξειδωση ΤΜΑΟ
	Ολικό Βασικό Πτητικό Άζωτο	
Οσμή σάπιου (putrid), οσμή σάπιου αυγού	Θειούχες πτητικές ενώσεις (υδρόθειο, μεθανοθειόλη, διμεθυλοσουλφίδιο, διμεθυλοδισουλφίδιο)	Αποικοδόμηση θειούχων αμινοξέων (κυστεΐνη, μεθειονίνη)
	Αμίνες (ινδόλη, σκατόλη)	Αποικοδόμηση τρυπτοφάνης

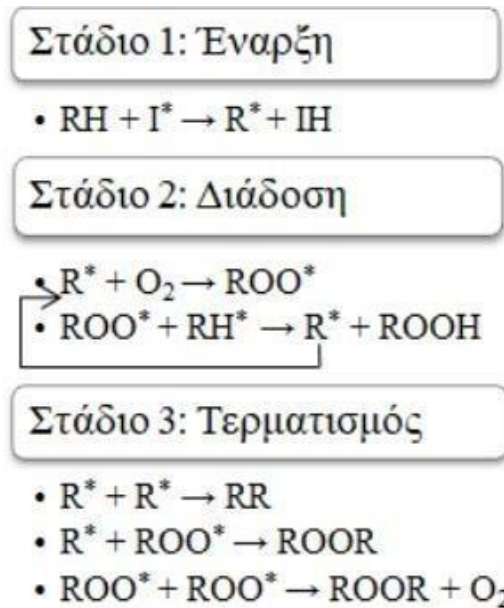
Χημικές αλλοιώσεις (οξειδωση – υδρόλυση λιπιδίων)

Οι αντιδράσεις που ευθύνονται για την παραγωγή αρκετών δυσάρεστων οσμών και γεύσεων, αλλαγές στην υφή των ιχθύων και κατ' επέκταση στην υποβάθμιση της ποιότητας είναι η υδρόλυση και η οξειδωση των λιπιδίων. Αυτό συμβαίνει διότι τα ψάρια όπως προαναφέρθηκε, έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και οι ενεργές αντιοξειδωτικές βιταμίνες (π.χ. τοκοφερόλες) είναι σε αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα, άρα οξειδώνονται πολύ εύκολα και γρήγορα.

Η οξειδωτική τάγγιση εξαρτάται κυρίως από την παρουσία οξυγόνου και τους ακόρεστους δεσμούς που περιέχουν οι μακριές αλυσίδες των λιπαρών οξέων (επιρρεπείς στις θέσεις τους για έναρξη και διάδοση της αυτοοξειδωσης). Ο ρυθμός οξειδωσης επίσης επηρεάζεται από τη σύσταση των λιπαρών οξέων, την παρουσία προοξειδωτικών (μέταλλα, φως – φωτόλυση), την παρουσία αντιοξειδωτικών, την μερική πίεση του οξυγόνου, τη θερμοκρασία, την υγρασία (γενικώς τις συνθήκες αποθήκευσης – συντήρησης) (Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, 2003).

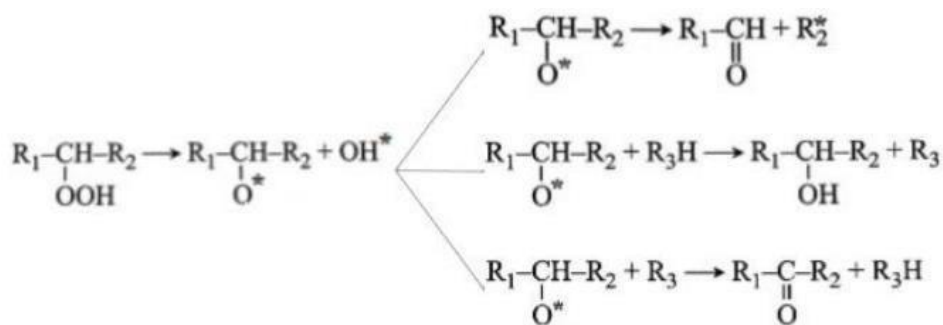
Ο μηχανισμός της αυτοοξειδωσης των λιπιδίων δίνεται περιληπτικά στην Εικόνα 1-11. Ο εκκινητής (I^*), αποσπά ένα μόριο υδρογόνου από ένα λιπαρό οξύ και έτσι προκύπτει η ελεύθερη ρίζα του λιπαρού οξέος (R^*). Οι ρίζες αυτές, παρουσία οξυγόνου μετατρέπονται σε υπεροξυ-ρίζες (ROO^*) και στην συνέχεια αντιδρούν με άλλα λιπαρά οξέα για να σχηματίσουν τελικά τα υδροϋπεροξειδία ($ROOH$) και μια ελεύθερη ρίζα. Όπως φαίνεται η αυτοοξειδωση των λιπιδίων είναι μια αυτοκαταλυόμενη αντίδραση και οι αντιδράσεις διάδοσης επαναλαμβάνονται ταχύτατα. Το στάδιο της διάδοσης

τερματίζεται με την αντίδραση μεταξύ δύο ριζών που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αδρανών προϊόντων.



Εικόνα 1-11. Μηχανισμός αυτοοξειδωσης λιπιδίων

Τα υδροϋπεροξειδία που παράγονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες κατά τη φάση της διάδοσης είναι άοσμα-άγευστα και αυτό δείχνει πως ο αριθμός των υπεροξειδίων δεν σχετίζεται καλά με τις μεταβολές των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Τα υδροϋπεροξειδία διασπώνται εύκολα με αντιδράσεις καταλυόμενες από ιόντα μετάλλων, σε δευτερογενή προϊόντα οξειδωσης (αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, αλκάνια) με ευρύ φάσμα οσμών και μερικές φορές έναν κίτρινο χρωματισμό. (Huss, 1995)



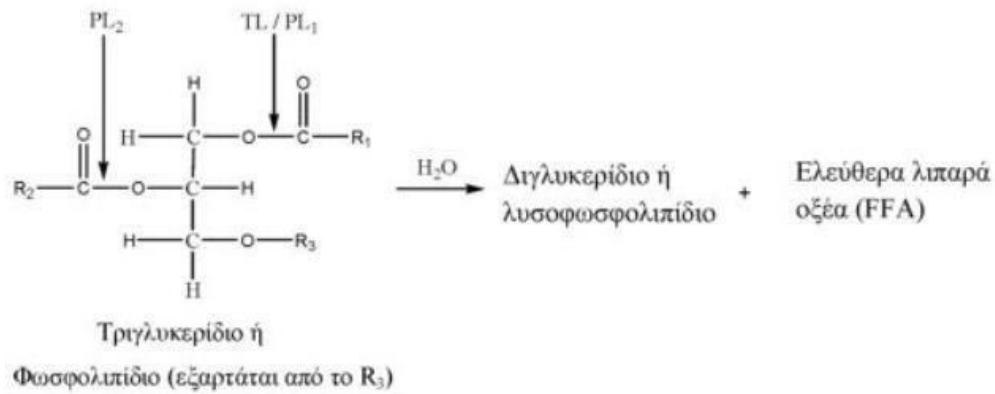
Εικόνα 1-12. Σχηματισμός αλδεϋδών και κετονών από υπεροξειδία (Βαφοπούλου – Μαστρογιαννάκη, 2003)

Η συσσώρευση αλδεϋδών όπως η 3-εξενάλη, *cis*-4-επτενάλη, 2,4-επταδιενάλη και 2,4,7-δεκατριενάλη συνεισφέρουν στην ανάπτυξη οσμής τάγγισης και βραστής πατάτας (Olafsdottir et al., 1997; Olafsdottir & Jonsdottir, 2010). Ακόμα ενώσεις όπως η εξανάλη, επτανάλη και δεκανάλη προσδίδουν στα ψάρια την χαρακτηριστική οσμή «ψαρίλας» δρώντας συνεργιστικά με άλλες καρβονυλικές ενώσεις, όπως 3-υδροξυ-2-βουτανόνη, 3-μεθυλοβουτανάλη, 2-βουτανόνη (Flick, Hong, & Knobl, 1992; Olafsdottir & Jonsdottir, 2010). Οι ελεύθερες ρίζες και τα υπεροξειδία που παράγονται κατά την οξείδωση των λιπιδίων στους ιχθύες, μπορούν επίσης να προκαλέσουν οξείδωση των βιταμινών Α, C και Ε. Τα υπεροξειδία αντιδρούν με τις πρωτεΐνες μειώνοντας έτσι την θρεπτική τους αξία και σκληραίνοντας της υφή της σάρκας και καταστρέφουν χρωστικές πρωτεϊνικής φύσεως και αμινοξέα (τυροσίνη, τρυπτοφάνη, ιστιδίνη) δημιουργώντας ανεπιθύμητες οσμές (Flick et al., 1992).

Εκτός από τα προαναφερθέντα, έχει αποδειχθεί πως και άλλες ενώσεις όπως αμινοξέα, παράγωγα αιμογλοβίνης, οργανικά οξέα και χρωστικές καταλύουν την αντίδραση οξείδωσης είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με ιόντα μετάλλων όπως Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} και αίμη. (Ashie et al., 1996).

Υδρόλυση

Συντηρώντας τα ψάρια, παράγονται μεγάλες ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA), μέσω μηχανισμών που προαναφέρθηκαν. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο εμφανές στα ψάρια που δεν έχουν εκσπλαχιστεί και πιθανόν αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι συμμετέχουν ένζυμα του πεπτικού συστήματος. Συγκεκριμένα ο μηχανισμός δρα μέσω της διάσπασης των τριακυλογλυκερολών από τις λιπάσες που προέρχονται από το πεπτικό σύστημα ή από μικροοργανισμούς. (Huss, 1995).



Εικόνα 1-13. Αρχικές υδρολυτικές αντιδράσεις των τριγλυκεριδίων και φωσφολιπιδίων

Κύριες κατηγορίες ενζύμων που προκαλούν επίσης αλλοιώσεις στους ιχθύες είναι οι πρωτεϊνάσες, οι ΑΤΡάσες, οι λιπάσες και οι υδρολάσες των πολικών λιπιδίων. Τα αυτολυτικά φαινόμενα που προκαλούνται από τα ένζυμα αυτά, ξεκινούν μεταθανάτια και περιλαμβάνουν κυρίως αντιδράσεις αποδόμησης των συστατικών της σάρκας που έχουν ως αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση των ιχθύων. Αποτελούν μια σημαντική κατηγορία αλλοίωσης καθώς κατά την αποθήκευση με ψύξη ή κατάψυξη οι ενζυμικές αντιδράσεις δεν σταματούν. (Belitz, et. al, 2009)

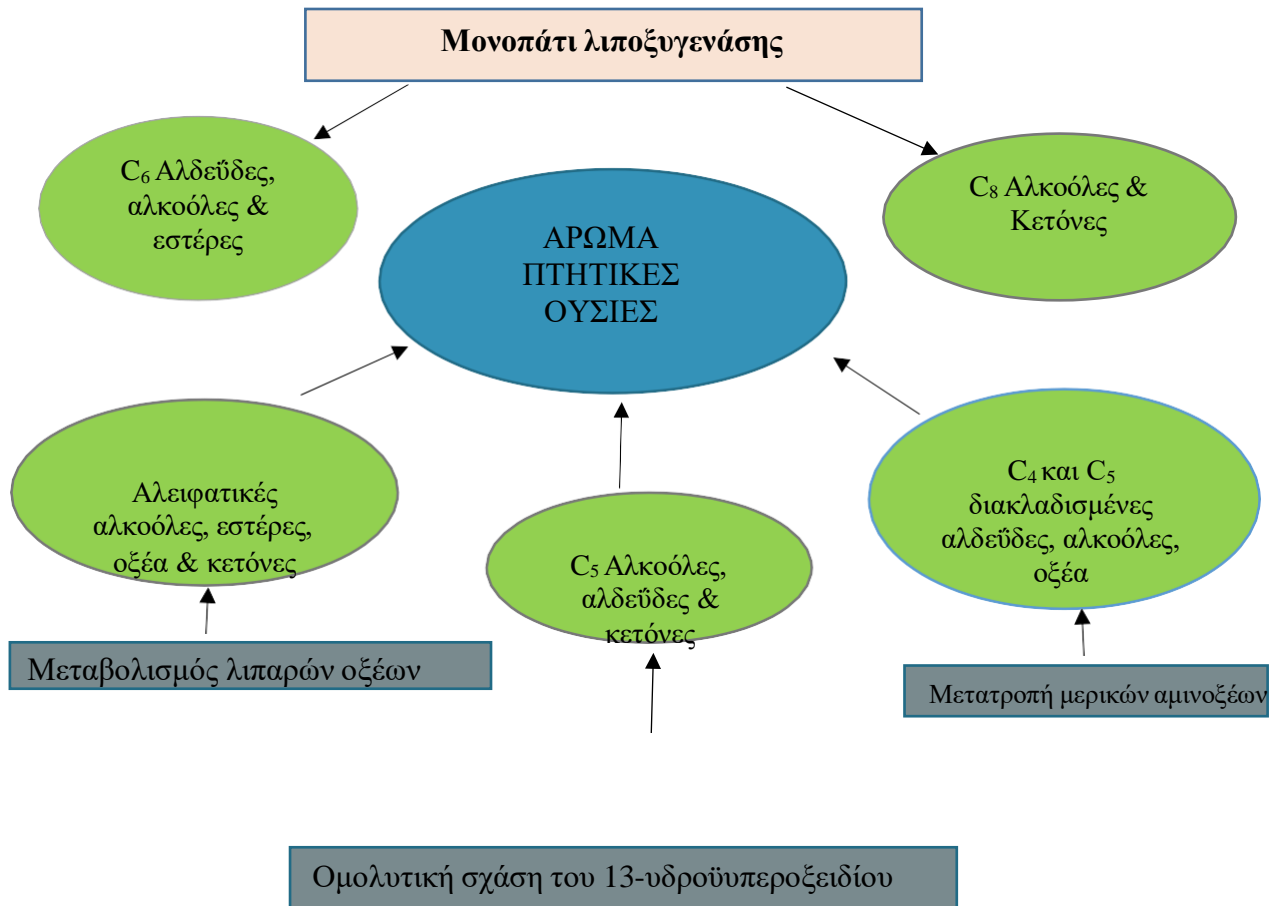
Επίσης, αποδόμηση των λιπαρών οξέων επιτυγχάνεται και μέσω της λιποξυγενάσης. Μέσω του συγκεκριμένου ενζύμου, το οποίο βρίσκεται στο δέρμα και στα βράγχια των ιχθύων, καταλύεται η οξειδωση, αποσυντίθενται τα λιπαρά οξέα και παράγονται ενώσεις που προσδίδουν την χαρακτηριστική άγουρη - μεταλλική - οσμή μανιταριών. Τέτοιες ενώσεις είναι οι: ακεταλδεΰδη, προπανάλη, 1 - οκτεν- 3 - όνη, 1,5 - οκταδιεν - 3 - όνη, 2,6 - εννεαδιενάλη, 3,6 - εννεαδιενάλη και η 2,4 - δεκαδιενάλη. (Belitz, et. al, 2009).

Μέσω των ΑΤΡασών μειώνεται η τριφωσφορική αδενοσίνη και με την παραγωγή του γαλακτικού οξέος σε συνδυασμό με την παραγωγή φωσφορικών ιόντων από την υδρόλυση του ΑΤΡ το pH της σάρκας μεταβάλλεται. Κατά συνέπεια, παράγονται άλλα νουκλεοτίδια, ριβόζη και πουρίνες. Σημαντικό ρόλο στην ποιοτική υποβάθμιση των ιχθύων παίζει η υποξανθίνη, η οποία προσδίδει πικρή γεύση σε αυτά (F. Özogul, Taylor, Quantick, & Özogul, 2000).

1.4.ε. Πτητικές Ενώσεις – δείκτες φρεσκότητας – αλλοίωσης και παραδείγματα

Τα ψάρια, όπως γνωρίζουμε είναι από τα πλέον ευπαθή τρόφιμα, τα οποία αλλοιώνονται ταχύτατα. Οι πτητικές ενώσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τις οργανοληπτικές ιδιότητες των ιχθύων, είναι αυτές που επηρεάζουν την εκτίμηση ποιότητας των ιχθύων και είναι αυτές οι οποίες γίνονται και αντιληπτές άμεσα από τους καταναλωτές και επηρεάζουν την προτίμησή τους. Όπως προαναφέρθηκε, κύρια πηγή αρώματος αποτελεί η οξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων – το άρωμα του φρέσκου ψαριού αποτελείται από πτητικές ενώσεις που προέρχονται από την ενζυμική οξείδωση των PUFAs, ενώ κατά τις συνθήκες συντήρησης σε ψύξη ο σχηματισμός πτητικών ενώσεων γίνεται με την χημική οξείδωση και την ενζυμική (Serot et al., 2002). Πολλά πτητικά προϊόντα οξείδωσης, παράγονται από την οξείδωση των $\omega - 3$ λιπαρών οξέων τα οποία αν και σε χαμηλές συγκεντρώσεις γίνονται αντιληπτά από τα ανθρώπινα αισθητήρια όργανα και είναι αρκετά επιβλαβή για την υγεία. Τα πλέον ευπαθή αμινοξέα είναι η τρυπτοφάνη, η ιστιδίνη, η λυσίνη, η κυστεΐνη, η βαλίνη, η σερίνη και η προλίνη (ευθύνονται οι δραστικές πλευρικές τους αλυσίδες).

Κυριότερη αιτία των οσμηρών προϊόντων αποτελούν τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης που προέρχονται από τα υπεροξειδία και είναι αλδεΰδες, κετόνες και αλκοόλες καθώς επίσης αλκάνια, οξέα, αλκένια και εστέρες (Serfet et. al, 2010; Schindler et al., 2010; Rustad, 2010; Veberga et al. 2006, Kawai, 1996). Κύριες αντιδράσεις σχηματισμού πτητικών ενώσεων φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1-1).



Σχήμα 1-1. Μονοπάτι λιποξυγενάσης

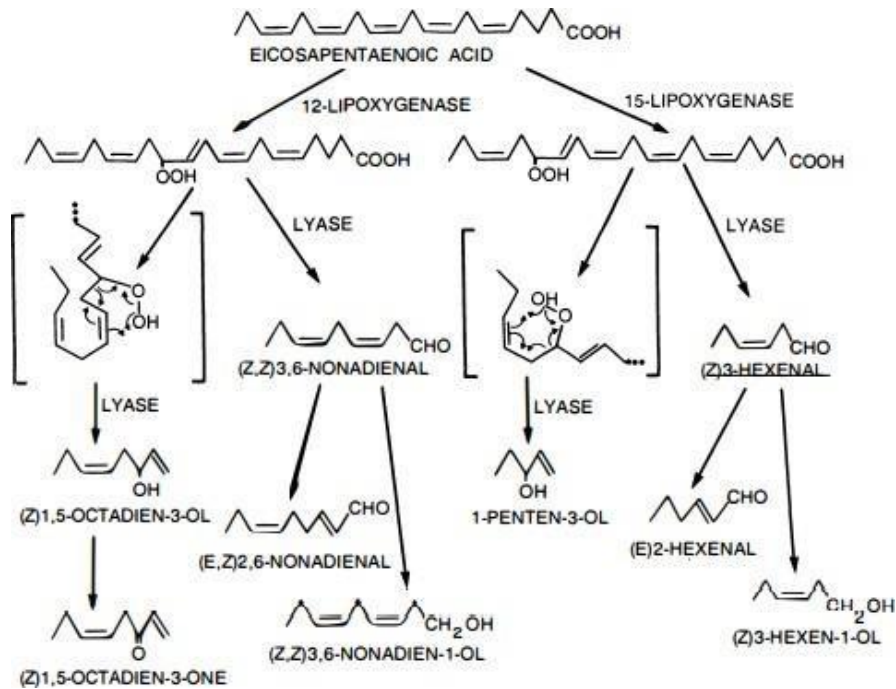
Ωστόσο, στα φρέσκα ψάρια η δραστηριότητα της λιποξυγενάσης προκαλεί το σχηματισμό των εύοσμων πτητικών ουσιών, δίνοντάς τους χαρακτηριστικό ευχάριστο άρωμα (Olafsdottir & Jonsdottir, 2010). Οι πτητικές ενώσεις που παράγονται από την ενδογενή λιποξυγενάση, είναι οι αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις και αλκοόλες, προσδίδοντας αρώματα φρέσκου ψαριού, πρασινάδας και πεπονιού αμέσως μετά την αλίευση. (Lindsay, 1990). Τέτοιες ακόρεστες αλκοόλες είναι 1-οκτεν-3-όλη, 1,5-οκταδιεν-3-όλη και 2,5-οκταδιεν-1-όλη (για αμυδρές οσμές), ενώ η 2,6-εννεαδιενάλη και παρόμοιες ουσίες δίνουν έντονες οσμές φρέσκου φυτού. Οι κυριότερες ενώσεις που σχετίζονται με οσμή φρέσκων ψαριών παρουσιάζονται στο πίνακα 1-2.

Πίνακας 1-2. Πτητικές ενώσεις που συνεισφέρουν στην οσμή των φρέσκων ψαριών

(Πηγές : Olafsdottir & Fleurence (1998), Lindsay (1990))

Κατηγορίες Χημικών Ενώσεων	Χαρακτηριστικές Ενώσεις	Περιγραφή Αρώματος	Κατώφλι Αντίληψης σε υδατικό διάλυμα (μg/kg)
C ₆ -C ₉ αλκοόλες & καρβονυλικές ενώσεις	Εξανάλη/ trans-2-εξανάλη, /1-οκτεν-3-όλη, /1-οκτεν-3-όνη, 1,5-οκταδιεν-3-όλη, 1,5-οκταδιεν-3-όνη, 2,6-εννεαδιενάλη, 3,6-εννεαδιενάλη	Γρασίδι, σαν αλδεΐδη, Μανιτάρι, Γήινο, μανιτάρι Γεράνι Αγγούρι Αγγούρι, πεπόνι	4,5 – 1,7 10 10 0,001 0,001 10
Βρωμοφαινόλες	2,6-διβρωμοφαινόλη 2,4,6-τριβρωμοφαινόλη 2-βρωμοφαινόλη	Ιώδιο, γαρίδες Θαλασσινά ψάρια, αλμύρα Θάλασσα	0,0005 0,6
Αζωτούχες κυκλικές ενώσεις	Πυρρολιδίνη, πιπεριδίνη	Γήινα αρώματα	

Στην εικόνα 1-13 παρουσιάζεται η βιοσύνθεση διαφόρων πτητικών ενώσεων που παράγονται από το EPA μέσω της δράσης της λιποξυγενάσης.



Εικόνα 1-14. Μηχανισμός για την ενζυμική βιοσύνθεση πτητικών ενώσεων από εικοσαπενταενοϊκό οξύ, σε φρέσκα θαλασσινά. (Kawai, 1996)

Στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1-3) συναντάμε κάποιες κύριες πτητικές ενώσεις που δεν έχουν χαρακτηριστεί, πτητικά παράγωγα λιπιδίων που αναγνωρίζονται σε φρέσκα και οξειδωμένα θαλασσινά.

Πίνακας 1-3. Πτητικά παράγωγα λιπιδίων και μηχανισμός οξείδωσης

<u>Πτητική αρωματική ένωση</u>	<u>Προέλευση ^α</u>	<u>Μηχανισμός</u>
Προπανάλη	ω-3 PUFA, 2,4-Επταδιενάλη	Αυτοξείδωση Αντίδραση ρετροαλδόλης
Εξανάλη	ω-6 PUFA, 2,4-Δεκαδιενάλη	Αυτοξείδωση Αντίδραση ρετροαλδόλης
(Z)-4-Επτανάλη ^γ	(E,Z)-2,6- Εννεαδιενάλη	Αντίδραση ρετροαλδόλης
(E,Z)-2,4-Επταδιενάλη	ω-3 PUFA	Αυτοξείδωση
(E,E)-2,4-Επταδιενάλη	ω-3 PUFA	Αυτοξείδωση
(E,Z)-3,5-Οκταδιεν-2-όνη	ω-3 PUFA	Αυτοξείδωση
(E,E)-3,5-Οκταδιεν-2-όνη	ω-3 PUFA	Αυτοξείδωση
(E,Z)-2,4-Δεκαδιενάλη	ω-6 PUFA	Αυτοξείδωση
(E,E)-2,4-Δεκαδιενάλη	ω-6 PUFA	Αυτοξείδωση
(E,Z,Z)-2,4,7-Δεκατριενάλη	ω-3 PUFA	Αυτοξείδωση
(E,Z,Z)-2,4,7-Δεκατριενάλη	ω-3 PUFA	Αυτοξείδωση

^α PUFA= Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

^β Η προπανάλη μπορεί να προέλθει από τη μεσολάβηση ύδατος, ρετροαλδόλης, υποβαθμίζοντας την 2-πεντανάλη, η οποία μπορεί να προέλθει από όμοιες υποβαθμίσεις της 2,4-επταδιενάλης από πανομοιότυπο μηχανισμό

Πίνακας 1-4. Πτητικές ενώσεις που παράγονται και προσδίδουν δυσάρεστη οσμή “ψαρίλας”, λόγω βακτηριακής αλλοίωσης, με τα αντίστοιχα υποστρώματα. (Huss, 1995)

Υπόστρωμα	Ενώσεις που παράγονται από βακτηριακή δράση
ΤΜΑΟ	Τριμεθυλαμίνη (TMA)
Κυστεΐνη	Υδρόθειο (H ₂ S)
Μεθειονίνη	Μεθυλο μερκαπτάνη (CH ₃ SH), Διμεθυλοσουλφίδιο (CH ₃) ₂ S
Υδατάνθρακες, γαλακτικό οξύ	Οξικό οξύ, CO ₂ , H ₂ O
Ινοσίνη, μονοφωσφορική ινοσίνη (IMP)	Υποξανθίνη
Αμινοξέα (Γλυκίνη, σερίνη, λευκίνη)	Εστέρες, κετόνες, αλδεΐδες
Αμινοξέα, Ουρία	Αμμωνία (NH ₃)

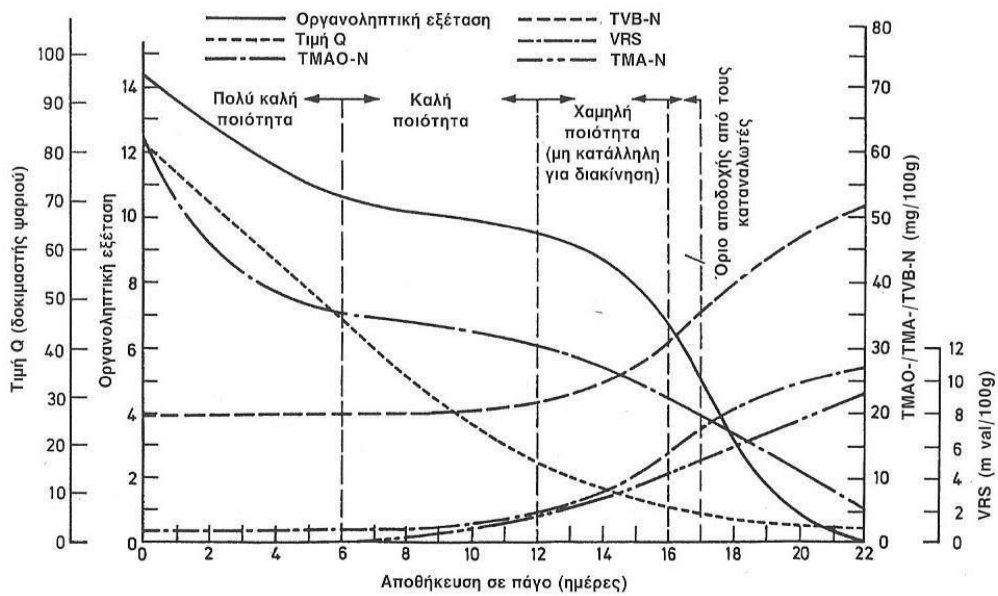
Πίνακας 1-5. Παραδείγματα άλλων πτητικών συστατικών και οσμών που παράγονται Olafsdottir & Fleurence (1998) και Lindsay (1990)

Κατηγορίες Χημικών Ενώσεων	Χαρακτηριστικές Ενώσεις	Περιγραφή Αρώματος	Κατώφλι Αντίληψης σε υδατικό διάλυμα (μg/kg)
Μικρές αλυσίδας αλκοόλες	Αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη, 3-μεθύλ-1-βουτανόλη	Οσμή διαλύτη	1 - 100
Αμίνες	Αμμωνία Τριμεθυλαμίνη (TMA) Διμεθυλαμίνη (DMA) Ισταμίνη Πουτρεσκίνη καδεβερίνη	Οσμή αμμωνίας, Ψαρίλα, οσμή Οσμή σήψης	110 30 0,6
Θειούχες ενώσεις	Υδρόθειο Μεθυλομερκαπτάνη Μεθυλοσουλφίδιο Διμεθυλοδισουλφίδιο Διμεθυλοτρισουλφίδιο διθειομεθυλενομεθάνιο θειοεστέρες	Θειώδες, βραστά αυγά Σάπιο λάχανο Σαν λάχανο Σάπιο, σαν κρεμμύδι Σάπιο, λάχανο Σαν σκόρδο	5 – 40 0,05 0,9 12 0,01 0,3

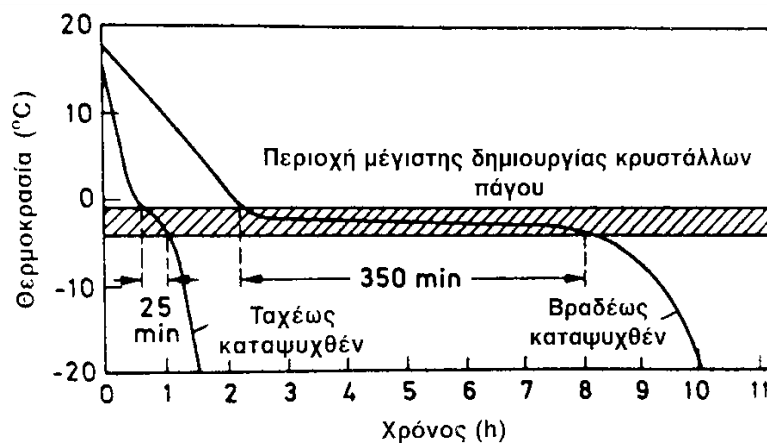
Κατηγορίες Χημικών Ενώσεων	Χαρακτηριστικές Ενώσεις	Περιγραφή Αρώματος	Κατώφλι Αντίληψης σε υδατικό διάλυμα (μg/kg)
Αρωματικές	Φαιαιθυλική αλκοόλη Φαινόλη π-κρεσόλη	Ξερά τριαντάφυλλα Σαν φαινόλη Οσμή στάβλου	2 300
Αζωτούχες κυκλικές ενώσεις	Ινδόλη σκατόλη	Οσμή κοπράνων	
Οξέα	Οξικό οξύ Βουτυρικό οξύ Ισοβουτυρικό οξύ	Ξινό, σάπιο, Φορεμένες κάλτσες	34,2 32,8
Κορεσμένες αλδεΐδες	εξανάλη	Γρασίδι, φυτικό	4,5
Ακόρεστες αλδεΐδες	4-επτενάλη 2,4-επταδιενάλη 2,4,7-δεκατριενάλη	Πατάτα, χαρτόνι Οξειδωμένες οσμές Ψαρίλα Καμμένο, ψαρίλα, μουρουνέλειαο	0,04

1.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ

Η διαδικασία της ψύξης ως μέθοδος συντήρησης τροφίμων είναι η πιο αποτελεσματική και πιο διαδεδομένη μέθοδος διότι διατηρούνται η νωπότητα των τροφίμων (των ιχθύων στη συγκεκριμένη περίπτωση), η γεύση και η διατροφική αξία. Συγκεκριμένα, τα ψάρια αλλοιώνονται ταχύτατα σε θερμοκρασία λίγο επάνω από τους 0 °C και αυτός είναι και ο κύριος λόγος που έπειτα από την αλίευσή τους συσκευάζονται σε πάγο. Ωστόσο, κατά την συντήρηση των ψαριών είναι δυνατόν να εμφανιστούν προβλήματα που σχετίζονται με την απώλεια οπού, αποχρωματισμό και τάγγισμα (υπεροξείδωση λίπους) και παρατηρείται απώλεια βάρους, κακή εμφάνιση και γεύση. Κάθε ψάρι, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του απαιτεί διαφορετικές συνθήκες ψύξης – συντήρησης. (Belitz, et. al, 2009).

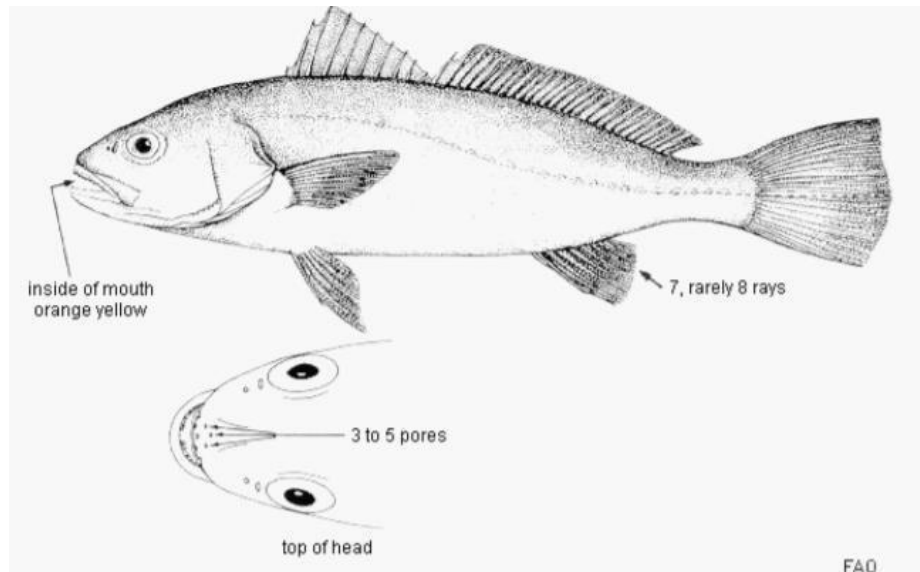


Εικόνα 1-15. Ποιοτικές μεταβολές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (σύμφωνα με τον Ludorff, 1973). Οργανοληπτική εκτίμηση: σε σύνολο 15 σημείων δίδονται 5 για οπτική εμφάνιση και 10 για οσμή, γεύση και υφή τιμή. Τιμή Q: ηλεκτρική αντίσταση του ιστού ψαριού όπως καταγράφεται με «δοκιμαστή ψαριού», Q40: ποιοτική τάξη S, Q = 30 – 40: A, Q = 20 – 30: B, Q20: C και χειρότερη, TMAO-N: τριμεθυλαμινοξείδιο του N, TVB-N: ολική πτητική βάση N, VRS: ολικές ανάγουσες ουσίες, TMA-N: τριμεθυλαμινο-N



Εικόνα 1-16. Μεταβολή θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια κατάψυξης φιλέτων ψαριού

Από την εικόνα 1-16, προκύπτει ότι το κρίσιμο εύρος θερμοκρασιών είναι $-0,5$ έως -5 °C, μπορεί να ξεπεραστεί εύκολα με ταχεία ψύξη (-30 με -40 °C) και αυτός είναι και ο σωστός που αμέσως μετά την αλίευση, συσκευάζονται σε πάγο (στο πλοίο), ενώ το μέσο ψύξης, ο πάγος, μπορεί να έχει ψεκαστεί και με αντιμικροβιακή ένωση. Ωστόσο, αυτό μπορεί να επιφέρει μεταβολές στα οργανοληπτικά και στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ψαριού. (Belitz, et. al, 2009).

1.6 ΚΡΑΝΙΟΣ (*Argyrosomus regius*)

Εικόνα 1-16. Μορφολογικά χαρακτηριστικά του κρανίου (Schneider, 1990)

1.6.α Ιστορικά στοιχεία

Η μεσογειακή βιομηχανία υδατοκαλλιέργειας βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά στην τσιπούρα (*Sparus aurata*) και στο ευρωπαϊκό λαβράκι (*Dicentrarchus labrax*) και η περαιτέρω ανάπτυξη της εξαρτάται εν μέρει από την αύξηση του αριθμού των εκτρεφόμενων ειδών (Basurco and Abellan, 1999). Ο κρανιός (*Argyrosomus regius*) θα μπορούσε να είναι κατάλληλο υποψήφιο είδος για τη διαφοροποίηση της υδατοκαλλιέργειας στην περιοχή της Μεσογείου και έχει βαθμολογηθεί στην όγδοη θέση σε σύνολο είκοσι επτά ειδών που αξιολογήθηκαν (Quémener et al., 2002). Ο κρανιός ανήκει στην οικογένεια Sciaenidae και είναι σαρκοφάγο είδος. Η ιστορία της καλλιέργειας του κρανιού (*Argyrosomus regius*), είναι αρκετά πρόσφατη. Ο κρανιός (ή Meagre – άλλη ονομασία που συναντάμε), καλλιεργείται στην Ευρώπη από τα τέλη της δεκαετίας του '90. Η δραστηριότητα ξεκίνησε στην Ευρώπη μάλλον ταυτόχρονα στη Γαλλία και στην Ιταλία με τα πρώτα ψάρια εμπορικού μεγέθους να εμπορεύονται στα τέλη της δεκαετίας του '90. Η Ισπανία εισήλθε στην παραγωγή το 2004, ακολουθούμενη το 2007 από την Ελλάδα και την Τουρκία.

Η αιγυπτιακή παραγωγή ξεκίνησε αργότερα. Η συνολική παραγωγή υδατοκαλλιέργειας εκτινάχθηκε από μερικούς τόνους το 2000 σε περίπου 4 000 τόνους το 2008 (FAO, 2010) και πάνω από 10 000 τόνους το 2010, υπογραμμίζοντας εμφάνιση ενός νέου καλλιεργούμενου είδους στην αγορά.

Οι πρώτες δοκιμές με γεννήτορες προερχόμενους από τη φύση έγιναν στη νότια Γαλλία. Στην περιοχή αυτή ήδη υπήρχε η πεποίθηση πως κάποια μέλη της οικογένειας Sciaenidae (σκιανιδών) μπορούν να έχουν καλές προοπτικές για εισαγωγή τους στην υδατοκαλλιέργεια. Στην Ελλάδα, σύμφωνα με στοιχεία του FAO, η παραγωγή κρانيού υπάρχει ήδη από το 1997. Μέχρι το 2001, η παραγωγή αυτή ήταν ιδιαίτερα μικρή (30-35 τόνοι), έπειτα όμως μπήκε σε μια φάση σημαντικής ανάπτυξης φτάνοντας το 2013, τους 1.700 τόνους, με μέγιστη παραγωγή το 2010-2011 τους 2.300 τόνους (Γκάνιας, 2015).



Εικόνα 1-17. Κύριες χώρες παραγωγής του *Argyrosomus regius* (FAO Fishery statistics, 2006)

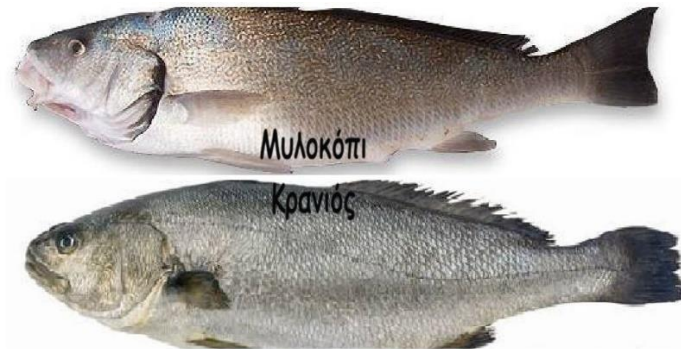
Πρόκειται για ένα ψάρι το οποίο μεγαλώνει πολύ, αφού το μήκος του είναι δυνατόν να φτάσει σε μήκος μέχρι και τα 2 μέτρα, ενώ το βάρος του μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 100 κιλά. Είναι ένα ψάρι του βυθού, το οποίο ζει συνήθως σε βαθιά νερά, μέχρι και τα 300 μέτρα συνήθως κοντά σε υφάλους ή ναυάγια. Συναντάται όμως συχνά και σε πολύ πιο ρηχά νερά, 15 έως 20 μέτρα, τα οποία έχουν βράχια, άμμο και φύκια, ενώ συναντάται ακόμα και σε υφάλμυρα νερά. (FAO Fishery statistics, 2006)



Εικόνα 1-18. *Argyrosomus regius* (κρανιός)

Είναι ψάρι το οποίο βρίσκεται σε όλη τη Μεσόγειο, στη Μαύρη θάλασσα, αλλά και στις ανατολικές ακτές του Ατλαντικού, αλλά ακόμα και την Ερυθρά θάλασσα.

Είναι ψάρι σαρκοφάγο, το οποίο τρέφεται κυρίως με μικρότερα ψάρια, αλλά και με οστρακόδερμα τα οποία κυνηγά στα μεσόνερα. Είναι ένα ψάρι το οποίο μοιάζει αρκετά με το λαβράκι, το σώμα του έχει χρώμα ασημί, ενώ γύρω από το στόμα το χρώμα είναι χρυσαφί στο στόμα. Ο κρανιός συχνά μπερδεύεται με το μυλοκόπι, το οποίο είναι συγγενές με αυτό είδος, αλλά είναι πολύ μικρότερο και έχει ένα “γενάκι” στο κάτω μέρος της γνάθου.



Εικόνα 1-19. Μυλοκόπι – Κρανιός

Το κρέας του είναι άσπρο και χυμώδες και αποτελεί μια σημαντική πηγή πρωτεϊνών αλλά και ω-3 λιπαρών. Ενδεικτικά, τα 100 g κρανιού αποδίδουν ενέργεια ίση με 140 Kcal, ενώ περιέχουν 19,8 g πρωτεΐνης και 6,8 g λίπους. Ακόμα περιέχουν 211,5 mg ω-3 λιπαρά και συνολικά 175 mg EPA και DHA. Πρόκειται για ένα ψάρι το οποίο καλλιεργείται σε ιχθυοκαλλιέργειες στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια, ενώ φαίνεται να αρχίζει να καταλαμβάνει σημαντικό μερίδιο στην αγορά από τα κύρια είδη, την τσιπούρα και το λαβράκι. Παρουσιάζεται μια αυξητική τάση, για την παραγωγή των

υπόλοιπων ψαριών, η οποία είναι σε θέση να προσφέρει στους καταναλωτές και άλλες εναλλακτικές διατροφικές λύσεις σε ψάρι, οι οποίες είναι και αυτές υψηλής θρεπτικής αξίας (ΣΕΘ, 2019).

Ο κρυνιός, είναι ένα είδος που είναι γνωστό στους καταναλωτές μόνο σε ορισμένες περιοχές. Στις περισσότερες χώρες έχει αρκετά τοπικά ονόματα όπως:

- Γαλλία: **maigre** (πιο κοινό όνομα), courbine, aigle ή grogneur.
- στην Ισπανία: **corvina**. Ωστόσο, το corvina αναφέρεται επίσης σε άλλα είδη της οικογένειας Sciaenidae.
- στην Πορτογαλία: **corvina**
- στη Μεγάλη Βρετανία: **meagre**, craoker και drum.
- στην Ιταλία: **ombrina bocca d'oro**, figao, figou, figaro στη Λιγουρία, ombra, ombreta, ombria, στην Βενετία και στο Friuli-Venezia Giulia, Bocca Gialla στην Τοσκάνη. ombrina σε

Marche, Abruzzo, Lazio, Sicilia; vocca d'oro στην Campania και την Puglia, umbrina di canale, στη Σαρδηνία. Το Ombrina αναφέρεται επίσης στο shi drum, Umbrina cirrosa (Tortonese, 1975).

1.6.β Χημική σύσταση

Παρόλο που οι βιβλιογραφικές αναφορές είναι περιορισμένες, σε μελέτες που έχουν γίνει, έχει άπαχη και υψηλής ποιότητας σάρκα του κάνει τον κρυνιό είδος με υψηλή θρεπτική αξία. Στο πίνακα 1-3, παρουσιάζεται η χημική σύσταση του κρυνιού.

Πίνακας 1-3. Χημική σύσταση καλλιεργημένου κρυνιού (*Argyrosomus regius*), διαφορετικού μεγέθους που συλλέγεται από ιταλικές φάρμες (από Orban et al., 2008)._Οι τιμές αναφέρονται σε 100 g βρώσιμου ιστού.

	min	max
	0,65	4,83
	43	84

	min	max
pH	6,37	6,67
Υγρασία (g)	72,69	76,1
Πρωτεΐνη (g)	19,14	21,71
Ολικά Λιπίδια (g)	1,68	4,18
Τέφρα	1,12	0,35
Μη πρωτεϊνικό άζωτο	0,31	1,36

	min	max
Ενεργειακή αξία	97	124
Χοληστερόλη	54,46	68,68
α- τοκοφερόλη	1,17	2
γ - τοκοφερόλη	0,02	0,12
Σκουαλένιο	0,83	2,31
Λιπαρά οξέα (% του συνόλου)		
Κορεσμένα	29,29	30,41
Μονοακόρεστα	26,28	30,82
Πολυακόρεστα	34,48	39,16
n - 3	20,7	26,72
Λιπαρά οξέα (% του συνόλου)		
	min	max
n - 6	11,71	13,79
n - 3 / n - 6	1,5	2,15

1.9 ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης, είναι η μελέτη των πτητικών συστατικών σε δείγματα κρανιού με αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μαζών, κατά την συντήρησή του σε πάγο. Στόχος αποτελεί η εύρεση των πτητικών συστατικών που παράγονται από διάφορους μηχανισμούς και αντιδράσεις κατά την συντήρησή, αναγνωρίζοντας πιθανούς δείκτες αλλοίωσης – φρεσκότητας καθώς επίσης και τη συλλογή πληροφοριών σχετικά με το μηχανισμό αλλοίωσης του και την διάρκεια ζωής του προϊόντος. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο είδος ιχθύος διότι έχει εισέλθει δυναμικά στους τομείς υδατοκαλλιέργειας και αποτελεί μια αξιόλογη πηγή θρεπτικών συστατικών και λιπαρών οξέων απαραίτητων για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ως εκ τούτου, η προτεινόμενη μελέτη στοχεύει στην ανάπτυξη νέας βάσης δεδομένων-αναγνώρισης συστατικών για το συγκεκριμένο ψάρι, την αξιοποίησή της περαιτέρω για δείκτες ποιότητας, καθώς και τους παράγοντες που επιδρούν στην μεταβολή των πτητικών συστατικών του εν λόγω προϊόντος είτε λόγω της αποθήκευσής του, είτε λόγω της περιόδου αλίευσής του.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1. Δειγματοληψία

Για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δείγματα κρانيού (*Argyrosomus regius*) τα οποία λήφθηκαν από ολόκληρα ψάρια (2 kg έκαστο) που είχαν συντηρηθεί σε πάγο από το Εργαστήριο Εμπορίας και Τεχνολογίας Αλιευτικών Προϊόντων και Τροφίμων του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Τα ψάρια προέρχονταν από δύο διαφορετικές παρτίδες, οι οποίες είχαν συλλεχθεί τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο του έτους 2020, αντιστοίχως. Σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (ημέρα συντήρησης 3η, 6η, 12η, 15η) λαμβάνονταν τρία ολόκληρα ψάρια ανά παρτίδα από τα οποία λαμβάνονταν μέρη του μυϊκού ιστού σε φιαλίδια τύπου falcon 50 mL και αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυσή τους.

B.2. Υλικά & Σκεύη – Όργανα

- Μύλος άλεσης
- Ιγδίο και ράβδος
- Σπάτουλα
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Γυάλινα φιαλίδια όγκου 20 mL, με διάτρητα πώματα που φέρουν παρεμβύσματα τεφλόν
- Ίνα SPME DVB/CAR/PDMS, length 2 cm, Sigma Aldrich, Germany)



Εικόνα 1-20. Φιαλίδια (Vials): με πώμα διάτρητο και παρέμβυσμα από τεφλόν



Εικόνα 1-21. Συσκευή SPME (Agilent Technologies) με ίνα SPME

- Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Θερμοστατούμενο Υδατόλουτρο
- Αέριος χρωματογράφος – Φασματόμετρο μαζών GC/MS, QP2010 Ultra (Shimadzu Inc., Japan)



Εικόνα 1-22. Αέριος χρωματογράφος – Φασματόμετρο μαζών (GC/MS - Shimadzu)

B.3. Απομόνωση και προσδιορισμός των πτητικών συστατικών

Μικροεγκύλιση στερεάς φάσης στον υπερκείμενο χώρο

Η απόψυξη των δειγμάτων της εκάστοτε ημέρας ανάλυσης γινόταν από την προηγούμενη με την τοποθέτησή τους στο θάλαμο συντήρησης οικιακού ψυγείου. Ζυγίζονταν περίπου 5 g δείγματος και ομογενοποιούνταν με μύλο άλεσης. Στη συνέχεια, μεταφέρονταν 2 g (με ακρίβεια 0,1 mg) αλεσμένου δείγματος σε ιγδίο πορσελάνης, γινόταν προσθήκη 2 g θεικού αμμωνίου, ομογενοποίηση για 1 min και ποσοτική μεταφορά του δείγματος σε φιαλίδιο των 20 mL, το οποίο έφερε διάτρητο πώμα με ελαστικό παρέμβυσμα τεφλόν.

Το φιαλίδιο τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο στους 40°C για 15 min προς εξισορρόπηση του υπερκείμενου χώρου. Κατόπιν, εκτέθηκε η ίνα SPME στον υπερκείμενο χώρο υπό τις ίδιες συνθήκες επί 30 min προς απομόνωση των πτητικών συστατικών.

Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία μαζών (GC/MS)

Η εκρόφιση των πτητικών συστατικών από την ίνα πραγματοποιήθηκε στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου στους 240 °C για 5 min, σε λειτουργία διαμοιρασμού (split ratio). Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών έγινε με τη βοήθεια του συστήματος αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας Shimadzu GCMS – QP2010 Ultra. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He) με σταθερή γραμμική ταχύτητα (36 cm/ s). Ο διαχωρισμός των ενώσεων έγινε σε τριχοειδή στήλη DB – WAX (30 m x 0,25 mm, d.f. 0,25 μm) με το ακόλουθο θερμοκρασιακό πρόγραμμα:

	Τιμή	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής (min)
0	-	40	5
1	5	180	0
2	30	240	5

Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων και του συστήματος σύζευξης (interface) ήταν 230 °C και 240 °C αντίστοιχα. Ο τρόπος λειτουργίας του φασματομέτρου μαζών ήταν ιοντισμός ηλεκτρονίων (electron ionization, EI), με την ενέργεια ορισμένη στα 70 eV και εύρος σάρωσης μαζών 40 – 300 amu (m/z). Το λογισμικό καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων ήταν το GCMS Solution Version 4.30 (Shimadzu). Η αποσυνέλιξη φασμάτων και η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό AMDIS (ver. 2.72, NIST), συγκρίνοντας τους δείκτες κατακράτησης (RI) και τα δεδομένα φασματομετρίας μαζών από τη βιβλιοθήκη NIST14. Η αξιοπιστία ταυτοποίησης ορίστηκε σε τρία επίπεδα:

(Α) Ταύτιση του δείκτη κατακράτησης (RI) και του φάσματος μαζών με το αντίστοιχο πρότυπης ουσίας

(Β) Διαφορά (RI)_{αγνώστου} – (RI)_{βιβλιογραφίας} < 20 και ταυτόχρονα ο βαθμός ομοιότητας φάσματος μαζών αγνώστου με το φάσμα της βιβλιοθήκης > 900

(Γ) φάσμα μαζών με βαθμό ομοιότητας < 900 ή τουλάχιστον ΔRI < 20.

Υπολογίστηκε το κανονικοποιημένο εμβαδό κορυφής κάθε συστατικού ανά δείγμα και χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω στατιστική ανάλυση.

B.1.δ Στατιστική Επεξεργασία δεδομένων

Τα δεδομένα των πτητικών συστατικών υποβλήθηκαν σε μονομεταβλητή (Spearman's rank correlation testing) και πολυμεταβλητή ανάλυση (OPLS-DA, orthogonal partial least squares-discriminant analysis) σύμφωνα με τους Thévenot et al. , 2015· Wiklund et al., 2008 στη διαδικτυακή πλατφόρμα Metaboanalyst (Xia et al., 2009). Πριν την στατιστική ανάλυση οι μεταβλητές αυτοκλιμακώθηκαν (autoscaled).

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γ.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στους Πίνακες Γ.1 και Γ.2 παρουσιάζονται οι πτητικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε συνολικά 24 δείγματα κρανιού κατά τη συντήρησή του σε πάγο για το μήνα Ιανουάριο και Ιούλιο, αντιστοίχως, του ίδιου έτους.

Πίνακας Γ.1. Σχετική περιεκτικότητα (%) των πτητικών ενώσεων ολόκληρου κρανιού της παρτίδας Α (Ιανουάριος 2020) κατά την διάρκεια συντήρησης σε πάγο. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν την μέση τιμή (\pm τυπική απόκλιση) τριών βιολογικών επαναλήψεων.

Χημική ένωση	Παρτίδα Α: Ιανουάριος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
Αιθανόλη	18.45	1.19	8.32	0.69	13.25	0.31	13.60	2.30
1-Προπανόλη	0.06	0.02	0.07	0.04	0.04	0.01	0.09	0.01
1-Μεθοξυ-2-προπανόλη	0.16	0.04	0.15	0.06	0.08	0.06	0.11	0.03
1-Βουτανόλη	0.25	0.04	0.21	0.05	0.11	0.01	0.13	0.01
1-Πεντεν-3-όλη	27.42	4.72	39.29	5.50	45.19	2.75	34.09	7.34
3-Πεντεν-2-όλη	0.10	0.03	0.33	0.17	0.32	0.05	0.19	0.11
3-Μεθυλο-1-βουτανόλη	0.05	0.01	0.06	0.00	0.07	0.01	0.12	0.04
1-Πεντανόλη	0.47	0.07	0.34	0.04	0.29	0.01	0.25	0.02
(E)-2-Πεντεν-1-όλη	0.19	0.07	0.49	0.20	0.51	0.07	0.27	0.11
(Z)-2-Πεντεν-1-όλη	3.46	1.42	8.16	3.48	9.72	1.48	4.15	1.69
3,4-Εξαδιενόλη	0.56	0.04	0.33	0.17	0.26	0.04	0.43	0.06
(Z)-3-Εξεν-1-όλη	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.02	0.01
2-Βουτόξυ-αιθανόλη	0.37	0.05	0.27	0.01	0.28	0.03	0.23	0.05
1-Οκτεν-3-όλη	0.74	0.20	0.76	0.19	0.75	0.12	1.20	0.14
1-Επτανόλη	0.10	0.01	0.09	0.01	0.08	0.01	0.05	0.01
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	2.48	0.03	1.83	0.17	1.58	0.29	1.09	0.21
1-Οκτανόλη	0.05	0.00	0.04	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01
2,7-Οκταδιεν-1-όλη	0.28	0.13	0.39	0.01	0.38	0.02	0.31	0.03
Βενζυλική αλκοόλη	0.04	0.00	0.03	0.00	0.08	0.01	0.04	0.01
Σύνολο Αλκοολών	55.22	5.08	61.16	6.56	73.08	3.16	56.39	7.88
Ακεταλδεΐδη	5.65	1.04	4.46	1.26	3.95	0.47	4.79	0.71
Προπανάλη	3.33	0.45	4.00	2.33	2.17	0.17	2.63	0.73
Βουτανάλη	0.40	0.04	0.48	0.21	0.31	0.01	0.40	0.05
2-Μεθυλο-βουτανάλη	0.07	0.01	0.07	0.02	0.05	0.01	0.18	0.05
3-Μεθυλο-βουτανάλη	0.10	0.02	0.12	0.02	0.09	0.02	0.33	0.10
Πεντανάλη	0.38	0.12	0.39	0.11	0.27	0.01	0.31	0.02
Εξανάλη	1.80	0.37	1.80	0.74	1.08	0.04	1.53	0.21
(E)-2-Πεντανάλη	0.05	0.02	0.09	0.01	0.06	0.01	0.06	0.01
Επτανάλη	0.21	0.01	0.12	0.02	0.09	0.01	0.11	0.00
(E)-2-Εξενάλη	0.04	0.01	0.06	0.02	0.04	0.00	0.05	0.00
Οκτανάλη	0.17	0.01	0.11	0.01	0.09	0.01	0.08	0.01
Εννεανάλη	0.09	0.01	0.09	0.00	0.09	0.01	0.07	0.01
2,4-Επταδιενάλη_ισομερές 1	0.26	0.15	0.23	0.09	0.17	0.04	0.19	0.05
2,4-Επταδιενάλη_ισομερές 2	0.14	0.09	0.16	0.04	0.13	0.04	0.11	0.01
Βενζαλδεΐδη	0.46	0.01	0.30	0.03	0.22	0.01	0.21	0.01
Σύνολο Αλδεϋδών	13.13	1.21	12.48	2.77	8.82	0.50	11.05	1.05

Χημική ένωση	Παρτίδα Α: Ιανουάριος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
Ακετόνη	8.95	3.43	12.36	0.83	4.51	0.26	4.90	0.93
2-Βουτανόνη	0.32	0.20	0.26	0.02	0.08	0.01	0.11	0.02
2,3-Βουτανοδιόνη	0.22	0.02	0.17	0.05	0.13	0.00	0.23	0.02
2,3-Πεντανοδιόνη	0.91	0.35	1.25	0.66	0.51	0.02	0.60	0.15
2,3-Εξανοδιόνη	0.12	0.04	0.15	0.04	0.08	0.01	0.08	0.02
Ακετοΐνη	4.01	0.90	0.78	0.38	0.92	0.19	1.39	0.12
2,3-Οκτανοδιόνη	0.04	0.02	0.06	0.02	0.04	0.01	0.03	0.00
6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνη	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00
3,5-Οκταδιεν-2- όνη_ισομερές 1	0.17	0.05	0.26	0.11	0.17	0.03	0.32	0.05
3,5-Οκταδιεν-2- όνη_ισομερές 2	0.04	0.01	0.06	0.01	0.05	0.01	0.08	0.01
Ακετοφαινόνη	0.12	0.01	0.09	0.01	0.10	0.01	0.11	0.02
Σύνολο κετονών	14.93	3.57	15.46	1.13	6.62	0.33	7.88	0.96
Εξάνιο	0.13	0.07	0.09	0.04	0.06	0.01	0.09	0.03
Οκτάνιο	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01
2,4-Διμεθυλοεπτάνιο	0.60	0.24	0.35	0.31	0.06	0.01	0.46	0.15
2,4-Οκταδιένιο_ισομερές 1	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02
2,4-Οκταδιένιο_ισομερές 2	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01
2,2,4,6,6- Πενταμεθυλοεπτάνιο	1.11	0.36	0.63	0.48	0.17	0.03	0.89	0.12
Δεκάνιο	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01
Αλκάνιο_1011	0.34	0.04	0.22	0.08	0.10	0.02	0.19	0.03
Αλκάνιο_1036	0.75	0.08	0.39	0.04	0.20	0.03	0.29	0.05
Αλκάνιο_1041	0.31	0.03	0.15	0.02	0.07	0.01	0.09	0.01
Αλκάνιο_1083	0.38	0.02	0.21	0.01	0.14	0.02	0.13	0.01
Αλκάνιο_1088	0.19	0.01	0.11	0.00	0.06	0.01	0.06	0.01
Εντεκάνιο	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Δωδεκάνιο	0.51	0.07	0.34	0.06	0.39	0.06	0.58	0.05
Αλκάνιο_1250	0.11	0.01	0.10	0.02	0.08	0.02	0.05	0.01
Δεκατριάνιο	0.10	0.02	0.08	0.01	0.08	0.01	0.08	0.01
Δεκατετράνιο	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.00	0.04	0.01
Αλκάνιο_1490	2.01	0.66	2.07	0.35	2.38	0.25	2.90	0.27
Δεκαπεντάνιο	0.13	0.03	0.11	0.02	0.12	0.01	0.12	0.02
2,6,10,14- τετραμεθυλοδεκαπεντάνιο	1.31	0.15	0.97	0.17	1.68	0.09	1.15	0.08
Δεκαεπτάνιο	0.38	0.06	0.33	0.05	0.38	0.03	0.35	0.05
Σύνολο Αλειφατικών Υδρογονανθράκων	8.48	0.82	6.24	0.70	6.03	0.28	7.62	0.36
Βενζόλιο	0.17	0.02	0.09	0.04	0.09	0.01	0.62	0.12
Τολουόλιο	0.88	0.08	0.20	0.09	0.21	0.05	0.27	0.06
Αιθυλοβενζόλιο	0.28	0.02	0.08	0.03	0.07	0.01	0.13	0.02
π-Ξυλόλιο	0.12	0.01	0.04	0.02	0.03	0.01	0.06	0.01
μ-Ξυλόλιο	0.39	0.03	0.12	0.05	0.11	0.02	0.18	0.03
ο-Ξυλόλιο	0.22	0.02	0.07	0.02	0.06	0.01	0.10	0.02
Στυρόλιο	0.14	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00
Ναφθαλίλιο	0.08	0.01	0.05	0.00	0.04	0.01	0.04	0.01
Σύνολο Αρωματικών Υδρογονανθράκων	2.28	0.09	0.67	0.12	0.64	0.06	1.44	0.14
Αιθανικός μεθυλεστέρας (οξικός μεθυλεστέρας)	0.09	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01
Αιθανικός αιθυλεστέρας	2.03	0.74	0.60	0.06	0.56	0.10	0.52	0.16
3-Οξικός Μεθυλοβουτυλεστέρας	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.10	0.01

Χημική ένωση	Παρτίδα Α: Ιανουάριος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
2-Υδροξυπροπανοϊκός αιθυλεστέρας	0.27	0.02	0.18	0.00	0.26	0.01	0.28	0.09
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03	0.01
Σύνολο εστέρων	2.45	0.74	0.83	0.06	0.87	0.10	0.96	0.19
Αιθανικό οξύ	0.31	0.14	0.14	0.00	0.15	0.05	0.39	0.25
Προπανοϊκό οξύ	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03	0.01
Βουτανοϊκό οξύ	0.13	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01	0.27	0.14
3-Μεθυλοβουτανικό οξύ	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.11	0.02
Εξανοϊκό οξύ	0.08	0.03	0.06	0.02	0.05	0.00	0.12	0.04
Οκτανοϊκό οξύ	0.03	0.03	0.02	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00
Εννεανοϊκό οξύ (πελαργονικό οξύ)	0.06	0.05	0.03	0.00	0.09	0.06	0.03	0.00
Σύνολο οξέων	0.67	0.16	0.37	0.03	0.42	0.08	0.99	0.29
α-Πινένιο	0.66	0.21	0.38	0.32	0.13	0.01	0.58	0.18
β-Πινένιο	0.06	0.01	0.03	0.02	0.01	0.00	0.04	0.01
Θουγια-2,4(10)-διένιο	0.08	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01
3-Καρένιο	0.05	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03	0.01
β-Μυρσένιο	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.04	0.01
δ-Λιμονένιο	0.70	0.21	0.61	0.06	0.50	0.06	0.60	0.12
γ-Τερπινένιο	0.12	0.04	0.09	0.07	0.04	0.01	0.15	0.05
π-Κυμένιο	0.42	0.08	0.32	0.23	0.18	0.03	0.51	0.17
Τερπενική αλκοόλη_1476	0.03	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.06	0.02
β-Γκουρτζουνένιο	0.14	0.02	0.09	0.01	0.09	0.01	0.10	0.01
Καλαμενένιο	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00
Σύνολο Τερπενοϊδών	2.32	0.31	1.64	0.41	1.05	0.07	2.16	0.28
Τριμεθυλαμίνη	0.27	0.29	0.92	1.26	2.29	2.44	11.35	3.90
Διμεθυλοσουλφίδιο (Διμεθυλοθειαιθέρας)	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
2-Αιθυλοφουράνιο	0.09	0.04	0.11	0.05	0.05	0.01	0.09	0.02
2-Πεντυλοφουράνιο	0.09	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.04	0.01
2,4,6-Τριμεθυλοπυριδίνη	0.06	0.01	0.07	0.05	0.09	0.07	0.04	0.03
Σύνολο Διαφόρων Ουσιών	0.53	0.29	1.16	1.26	2.47	2.44	11.52	3.90

Πίνακας Γ2. Σχετική περιεκτικότητα (%) των πτητικών ενώσεων ολόκληρου κρανίου της παρτίδας Α (Ιούλιος 2020) κατά την διάρκεια συντήρησης σε πάγο. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν την μέση τιμή (\pm τυπική απόκλιση) τριών βιολογικών επαναλήψεων.

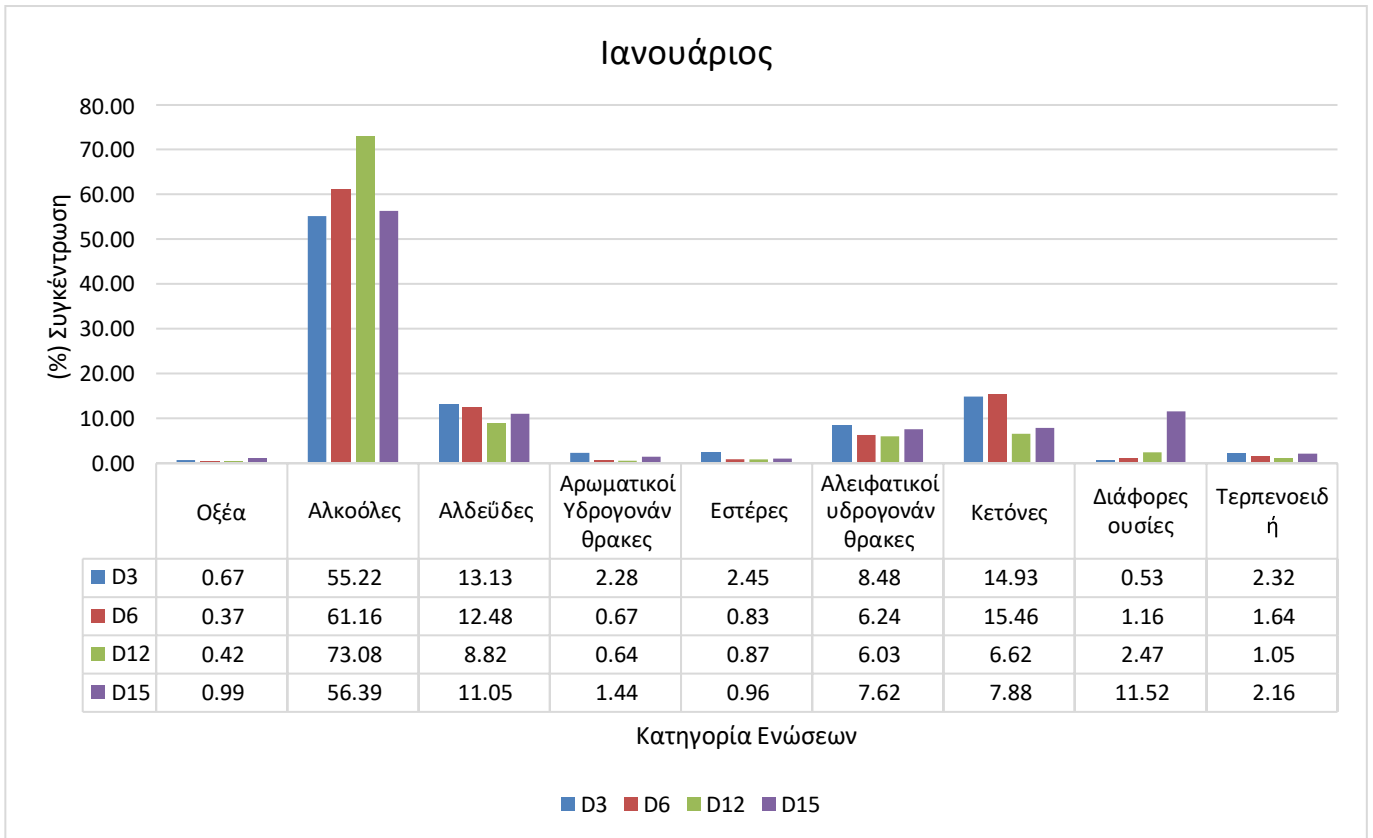
Χημική ένωση	Ιούλιος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
Αιθανόλη	7.95	0.40	8.53	4.28	12.51	3.35	12.20	2.56
1-Προπανόλη	0.04	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00
1-Μεθοξυ-2-προπανόλη	0.30	0.10	0.18	0.02	0.21	0.03	0.14	0.01
1-Βουτανόλη	0.37	0.08	0.15	0.03	0.20	0.02	0.14	0.02
1-Πεντεν-3-όλη	21.43	3.78	15.61	2.33	24.19	2.67	33.45	2.89
3-Πεντεν-2-όλη	0.07	0.01	0.05	0.01	0.10	0.02	0.17	0.01
3-Μέθυλ-1-βουτανόλη	0.08	0.02	0.06	0.01	0.07	0.01	0.09	0.02
1-Πεντανόλη	0.60	0.04	0.41	0.05	0.44	0.06	0.36	0.04
(E)-2-Πεντεν-1-όλη	0.17	0.03	0.12	0.03	0.18	0.02	0.22	0.02
(Z)-2-Πεντεν-1-όλη	2.61	0.56	1.61	0.48	2.93	0.58	4.15	0.90
3,4-Εξαδιενόλη	0.52	0.09	0.24	0.16	0.19	0.07	0.22	0.06

Χημική ένωση	Ιούλιος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
(Ζ)-3-Εξεν-1-όλη	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
2-Βουτόξυ-αιθανόλη	0.67	0.14	0.52	0.04	0.41	0.02	0.41	0.06
1-Οκτεν-3-όλη	0.67	0.09	0.60	0.25	0.61	0.19	0.70	0.12
1-Επτανόλη	0.15	0.02	0.13	0.02	0.11	0.01	0.10	0.01
2-Αιθυλ-1-εξανόλη	3.98	0.69	3.51	0.48	2.65	0.20	2.59	0.43
1-Οκτανόλη	0.07	0.01	0.07	0.01	0.06	0.00	0.06	0.01
2,7-Οκταδιεν-1-όλη	0.27	0.04	0.21	0.06	0.23	0.05	0.28	0.05
Βενζυλική αλκοόλη	0.06	0.01	0.05	0.01	0.05	0.00	0.05	0.01
Σύνολο Αλκοολών	40.02	3.91	32.10	4.93	45.20	4.33	55.40	4.00
Ακεταλδεϋδη	3.93	0.15	2.71	0.69	3.21	0.24	2.65	0.99
Προπανάλη	4.11	0.80	3.36	0.16	3.62	0.37	2.53	0.66
Βουτανάλη	0.34	0.05	0.33	0.04	0.41	0.03	0.30	0.09
2-Μεθυλ-βουτανάλη	0.13	0.03	0.10	0.01	0.13	0.03	0.10	0.00
3-Μεθυλ-βουτανάλη	0.17	0.02	0.14	0.01	0.19	0.04	0.16	0.00
Πεντανάλη	0.21	0.01	0.19	0.02	0.28	0.02	0.22	0.06
Εξανάλη	1.77	0.22	1.59	0.16	1.66	0.26	1.29	0.17
(Ε)-2-Πεντενάλη	0.04	0.00	0.03	0.01	0.04	0.00	0.03	0.00
Επτανάλη	0.32	0.02	0.15	0.01	0.13	0.01	0.10	0.02
(Ε)-2-Εξενάλη	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00
Οκτανάλη	0.26	0.02	0.17	0.02	0.14	0.01	0.13	0.02
Εννεαναλδεϋδη	0.14	0.02	0.16	0.03	0.15	0.02	0.14	0.02
2,4-Επταδιενάλη_ισομερές 1	0.13	0.04	0.09	0.05	0.11	0.02	0.10	0.02
2,4-Επταδιενάλη_ισομερές 2	0.11	0.04	0.08	0.04	0.09	0.02	0.09	0.02
Βενζαλδεϋδη	0.70	0.07	0.35	0.03	0.30	0.01	0.27	0.02
Σύνολο Αλδεϋδών	12.40	0.85	9.48	0.73	10.49	0.51	8.14	1.21
		3.02		2.79		1.21		0.14
Ακετόνη (προπανόνη)	15.26		40.04		20.13		10.04	
2-Βουτανόνη	0.20	0.02	0.16	0.05	0.23	0.02	0.23	0.02
2,3-Βουτανοδιόνη	0.18	0.01	0.13	0.01	0.15	0.02	0.19	0.01
2,3-Πεντανοδιόνη	0.76	0.16	0.65	0.09	0.71	0.07	0.56	0.06
2,3-Εξανοδιόνη	0.08	0.01	0.07	0.01	0.08	0.01	0.07	0.01
Ακετοΐνη	3.58	0.62	1.39	0.46	1.16	0.23	1.94	0.56
2,3-Οκτανοδιόνη	0.06	0.01	0.06	0.01	0.05	0.02	0.05	0.01
5-Επτεν-2-όνη, 6-μέθυλ-	0.03	0.00	0.04	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01
3,5-Οκταδιεν-2-όνη_ισομερές 1	0.12	0.03	0.11	0.05	0.11	0.05	0.11	0.03
3,5-Οκταδιεν-2-όνη_ισομερές 2	0.04	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01
Ακετοφαινόνη	0.19	0.02	0.21	0.06	0.16	0.01	0.18	0.04
Σύνολο κετονών	20.50	3.09	42.89	2.83	22.88	1.23	13.45	0.58
Εξάνιο	0.21	0.03	0.17	0.05	0.14	0.02	0.15	0.03
Οκτάνιο	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Επταν-, 2,4-διμέθυλ-	0.67	0.25	0.05	0.01	0.21	0.05	0.11	0.05
2,4-Οκταδιένιο_ισομερές 1	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
2,4-Οκταδιένιο_ισομερές 2	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Επτάνιο, 2,2,4,6,6-πενταμέθυλ-	1.70	0.30	0.74	0.12	1.30	0.31	0.81	0.14
Χημική ένωση	Ιούλιος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
Δεκάνιο	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
Αλκάνιο_1011	0.40	0.12	0.14	0.01	0.19	0.02	0.15	0.04
Αλκάνιο_1036	1.00	0.24	0.41	0.06	0.35	0.07	0.30	0.08
Αλκάνιο_1041	0.40	0.10	0.15	0.02	0.14	0.02	0.11	0.02

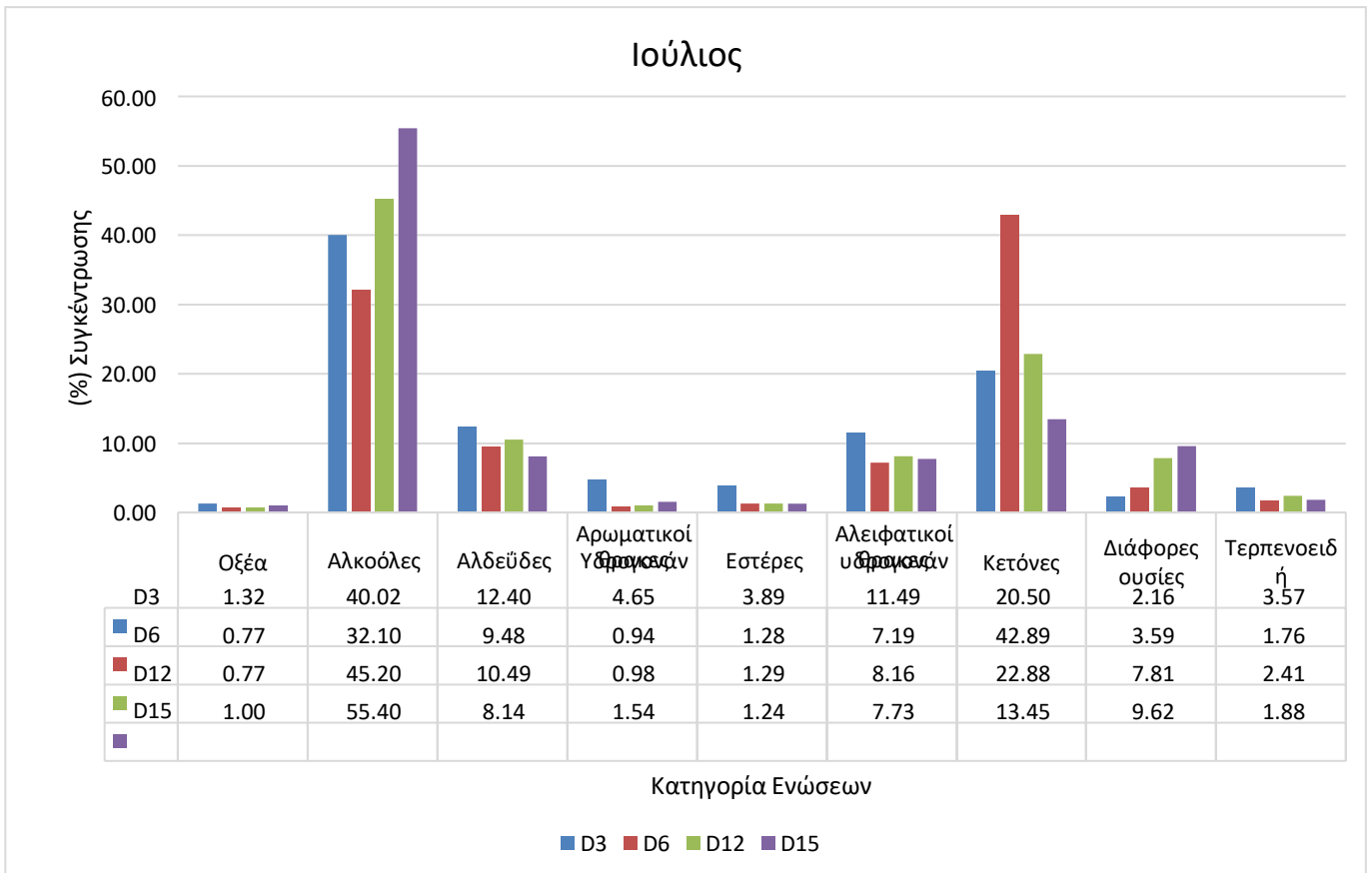
Χημική ένωση	Ιούλιος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
Αλκάνιο_1083	0.57	0.10	0.29	0.04	0.24	0.03	0.21	0.04
Αλκάνιο_1088	0.27	0.04	0.14	0.03	0.12	0.01	0.10	0.02
Εντεκάνιο	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Δωδεκάνιο	1.14	0.27	0.56	0.03	0.80	0.13	0.66	0.17
Αλκάνιο_1250	0.14	0.05	0.14	0.01	0.10	0.01	0.11	0.02
Δεκατριάνιο	0.19	0.04	0.11	0.02	0.13	0.02	0.14	0.03
Δεκατετράνιο	0.08	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01
Αλκάνιο_1490	1.45	0.20	1.17	0.47	1.21	0.36	1.51	0.27
Δεκαπεντάνιο	0.48	0.15	0.25	0.08	0.33	0.04	0.30	0.07
Δεκαπεντάνιο, 2,6,10,14-τετραμέθυλ-	2.02	0.42	2.11	0.62	2.13	0.25	2.32	0.46
Δεκαεπτάνιο	0.67	0.17	0.69	0.22	0.65	0.08	0.64	0.09
Σύνολο Αλειφατικών Υδρογονανθράκων	11.49	0.77	7.19	0.83	8.16	0.57	7.73	0.60
Βενζόλιο	0.33	0.07	0.09	0.00	0.09	0.01	0.61	0.53
Τολουόλιο	1.67	0.33	0.25	0.02	0.26	0.03	0.26	0.06
Αιθυλοβενζόλιο	0.60	0.09	0.13	0.01	0.14	0.02	0.16	0.03
π-Ξυλόλιο	0.27	0.05	0.05	0.00	0.06	0.01	0.06	0.01
μ-Ξυλόλιο	0.88	0.15	0.17	0.01	0.19	0.02	0.19	0.03
ο-Ξυλόλιο	0.48	0.07	0.10	0.01	0.11	0.01	0.12	0.02
Στυρόλιο	0.30	0.05	0.07	0.01	0.05	0.01	0.08	0.02
Ναφθαλίλιο	0.11	0.01	0.08	0.02	0.08	0.01	0.07	0.01
Σύνολο Αρωματικών Υδρογονανθράκων	4.65	0.39	0.94	0.03	0.98	0.05	1.54	0.54
Αιθανικός μεθυλεστέρας (οξικός μεθυλεστέρας)	0.13	0.03	0.02	0.01	0.03	0.00	0.05	0.03
Αιθανικός αιθυλεστέρας	3.44	0.68	0.94	0.27	0.99	0.05	0.93	0.06
3-Οξικός Μεθυλβουτυλεστέρας (οξικός ισοαμυλεστέρας)	0.04	0.00	0.04	0.01	0.04	0.00	0.05	0.04
2-Υδροξυπροπανοϊκός αιθυλεστέρας	0.27	0.01	0.27	0.05	0.24	0.01	0.21	0.03
Δεκανοϊκός αιθυλεστέρας	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Σύνολο εστέρων	3.89	0.68	1.28	0.28	1.29	0.05	1.24	0.08
Αιθανικό οξύ	0.59	0.24	0.30	0.03	0.41	0.11	0.43	0.09
Προπανοϊκό οξύ	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00
Βουτανοϊκό οξύ	0.43	0.19	0.20	0.07	0.16	0.06	0.18	0.06
3-Μεθυλοβουτανικό οξύ	0.02	0.00	0.02	0.01	0.03	0.01	0.13	0.04
Εξανοϊκό οξύ	0.14	0.03	0.14	0.05	0.08	0.02	0.13	0.05
Οκτανοϊκό οξύ	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.05	0.02
Εννεανοϊκό οξύ (πελαργονικό οξύ)	0.06	0.00	0.05	0.01	0.04	0.00	0.07	0.03
Σύνολο οξέων	1.32	0.31	0.77	0.10	0.77	0.13	1.00	0.13
α-Πινένιο	0.83	0.09	0.24	0.03	0.44	0.10	0.24	0.05
β-Πινένιο	0.11	0.01	0.03	0.00	0.04	0.01	0.03	0.01
Θουγια-2,4(10)-διένιο	0.12	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
3-Καρένιο	0.09	0.01	0.03	0.00	0.04	0.00	0.03	0.01
β-Μυρσένιο	0.07	0.01	0.03	0.00	0.05	0.01	0.04	0.01
δ-Λιμονένιο	1.00	0.13	0.89	0.19	1.06	0.05	0.85	0.13
γ-Τερπινένιο	0.16	0.02	0.04	0.01	0.09	0.02	0.06	0.01
π-Κυμένιο	0.84	0.10	0.21	0.04	0.38	0.09	0.31	0.08
Τερπενική_αλκοόλη_1476	0.04	0.00	0.05	0.01	0.05	0.01	0.08	0.05
β-Γκουρτζουνένιο	0.25	0.04	0.17	0.04	0.20	0.03	0.18	0.03
Καλαμενένιο	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.00
Σύνολο Τερπενοειδών	3.57	0.19	1.76	0.20	2.41	0.15	1.88	0.17
Τριμεθυλαμίνη	1.77	2.26	3.24	0.92	7.53	0.76	9.42	2.92

Χημική ένωση	Ιούλιος							
	Ημέρα 3		Ημέρα 6		Ημέρα 12		Ημέρα 15	
Διμεθυλοσουλφίδιο (Διμεθυλοθειαιθέρας)	0.08	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01
2-Αιθυλοφουράνιο	0.09	0.01	0.07	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01
2-Πεντυλοφουράνιο	0.17	0.02	0.04	0.00	0.04	0.00	0.03	0.01
2,4,6-Τριμεθυλοπυριδίνη	0.06	0.05	0.20	0.02	0.13	0.01	0.06	0.02
Σύνολο Διαφόρων Ουσιών	2.16	2.26	3.59	0.92	7.81	0.76	9.62	2.92

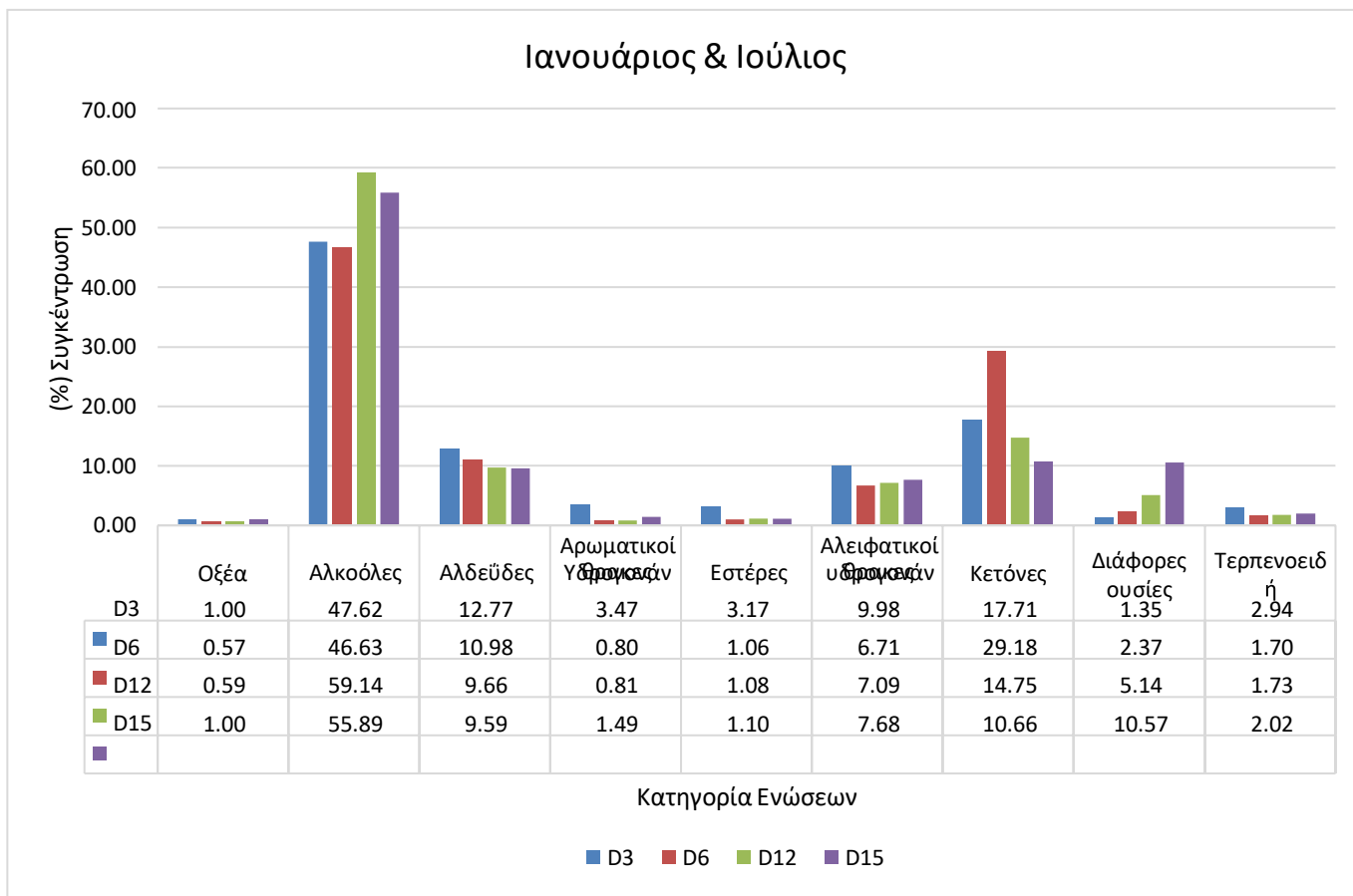
Συνολικά ανιχνεύθηκαν 102 πτητικές ενώσεις κατά την συντήρηση του κρανιού σε πάγο. Σε αυτές τις ενώσεις, περιλαμβάνονταν κυρίως καρβονυλικές ενώσεις (15 αλδεΐδες, 11 κετόνες), υδρογονάνθρακες (21 αλειφατικοί, 8 αρωματικοί) και αλκοόλες (συνολικά 19). Σε ένα μικρότερο αριθμό εντοπίστηκαν εστέρες (5), οξέα (7), τερπενοειδή (11) και διάφορες άλλες ενώσεις (5). Από το πτητικό προφίλ των δειγμάτων, προέκυψε ότι οι αλκοόλες ήταν οι κυρίαρχες ενώσεις. Τα υψηλότερα ποσοστά παρατηρήθηκαν στο δείγμα D12 (73.1%) Ιανουαρίου (Διάγραμμα Γ-1). Η αιθανόλη και η 1-πεντεν-3-όλη, ήταν οι μεγαλύτερες σε αφθονία αλκοόλες, με το περιεχόμενό τους να φτάνει έως το 50% της συνολικής περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά. Συγκεκριμένα, η 1-πεντεν-3-όλη, στο δείγμα D12 Ιανουαρίου, βρίσκεται στα υψηλότερα της επίπεδα (45,2%), καθιστώντας την και την ουσία υψηλότερης περιεκτικότητας των δειγμάτων Ιανουαρίου και Ιουλίου. Ουσίες που βρίσκονται σε μεγάλη περιεκτικότητα, μετά τις αλκοόλες, αποτελούν οι καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΐδες, κετόνες) και ακολουθούν οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες. Από τις καρβονυλικές ενώσεις, σε υψηλότερα επίπεδα εμφανίζονται η ακεταλδεΐδη, η προπανάλη, η ακετόνη και η ακετοΐνη. Η περιεκτικότητα των υπόλοιπων ουσιών που ανιχνεύθηκαν, δηλαδή αρωματικοί υδρογονάνθρακες, εστέρες, οξέα και τερπενοειδή, παρέμεινε σταθερή και σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (<5%), κατά την περίοδο συντήρησης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το συνολικό περιεχόμενο των διάφορων ενώσεων παρουσιάζει αυξητική τάση κατά την συντήρηση και αυτό οφείλεται αποκλειστικά στην τριμεθυλαμίνη.



Διάγραμμα Γ-1. Μέση σχετική περιεκτικότητα (%) των πτητικών συστατικών ανά κατηγορία ενώσεων και ημέρα δειγματοληψίας (D3, D6, D12, D15) της παρτίδας Α (Ιανουαρίου).



Διάγραμμα Γ-2. Μέση σχετική περιεκτικότητα (%) των πτητικών συστατικών ανά κατηγορία ενώσεων και ημέρα δειγματοληψίας (D3, D6, D12, D15) της παρτίδας (Ιουλίου).



Διάγραμμα Γ-3 Μέση σχετική περιεκτικότητα (%) των πτητικών συστατικών ανά κατηγορία ενώσεων και ημέρα δειγματοληψίας (D3, D6, D12, D15) της παρτίδας Α και Β (Ιανουαρίου και Ιουλίου)

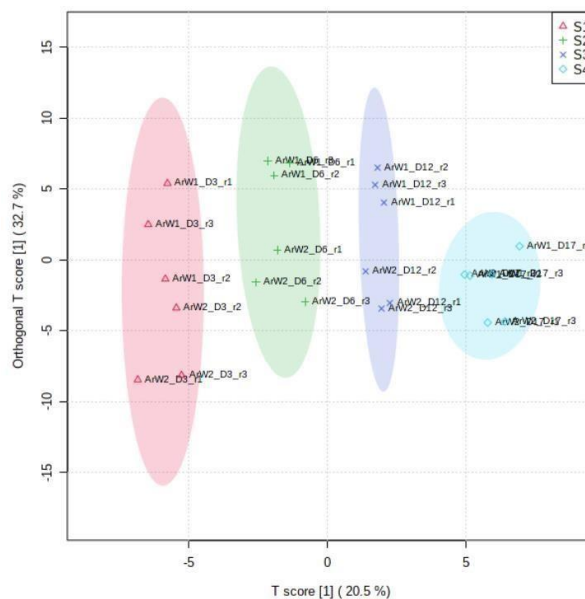
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων με στόχο να εντοπιστούν και να μελετηθούν οι ενώσεις που εμφανίζουν σημαντικές διαφορές κατά τη διάρκεια της συντήρησης των δειγμάτων σε πάγο. Αναπτύχθηκαν δύο στατιστικά μοντέλα με τη μέθοδο OPLS-DA. Το πρώτο μοντέλο εστίασε στην επίδραση του χρόνου συντήρησης στα πτητικά συστατικά ενώ το δεύτερο μοντέλο εστίασε στην επίδραση της εποχικής διακύμανσης των πτητικών συστατικών μεταξύ των δύο παρτίδων αλίευσης (Ιανουάριος, Ιούλιος).

Η μέθοδος OPLS-DA, που αποτελεί επέκταση της διακριτικής ανάλυσης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS-DA), εισάγει ένα ορθογώνιο φίλτρο διόρθωσης σήματος, με αποτέλεσμα να μπορούν να διακριθούν οι παραλλαγές των δεδομένων που είναι σημαντικές για την πρόβλεψη της ποσοτικής απόκρισης, από τις αντίστοιχες που είναι

ορθογώνιες στην πρόβλεψη. Η OPLS-DA καθιστά ευκολότερη την ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Boccard & Rutledge, 2013; Ruiz-Perez, Guan, Madhivanan, Mathee & Narasimhan, 2018; Szymanska, Saccenti, Smilde & Westerhuis, 2012).

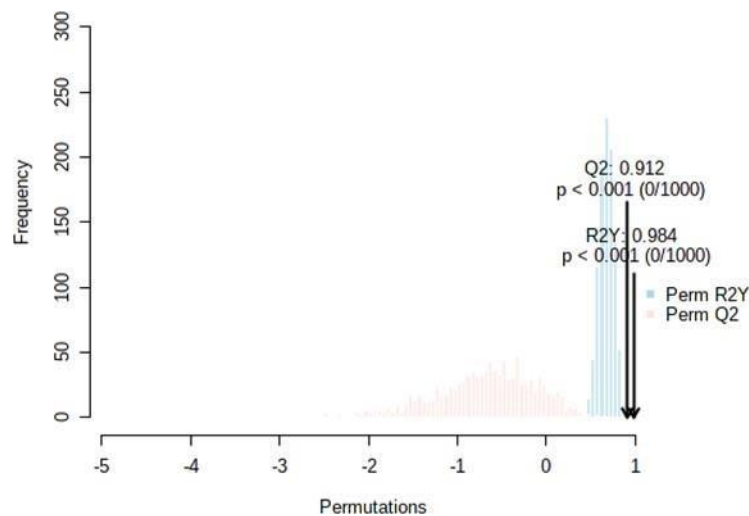
Επίδραση του χρόνου συντήρησης στα πτητικά συστατικά

Εφαρμόστηκε η μέθοδος πολυμεταβλητής ανάλυσης OPLS-DA χρησιμοποιώντας τα δεδομένα και των δύο παρτίδων με στόχο την εύρεση σημαντικών διακυμάνσεων στις σχετικές συγκεντρώσεις των πτητικών συστατικών κατά τη διάρκεια της συντήρησης (ημέρες D3, D6, D12, D15) του κρανιού σε πάγο. Σύμφωνα με το Διάγραμμα Γ-4, το μοντέλο κατάφερε να διαχωρίσει αποτελεσματικά τις 4 κλάσεις (S1, S2, S3, S4) που αντιστοιχούν στα σημεία δειγματοληψίας. Τα δείγματα που είχαν συντηρηθεί τις λιγότερες ημέρες στον πάγο εντοπίζονται στο αριστερό τμήμα του διαγράμματος, ενώ εκείνα που συντηρήθηκαν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα εντοπίζονται στο δεξιό τμήμα του διαγράμματος. Είναι εμφανές ότι ο άξονας χ περιγράφει το χρόνο συντήρησης των ιχθύων σε πάγο και ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθεί ότι ενσωματώνει την πληροφορία, σε μοριακό επίπεδο, της αλλοίωσης του κρανιού. Επίσης, το πρώτο ορθογώνιο συστατικό (άξονας ψ) υποδεικνύει δύο υποομάδες μέσα σε κάθε κλάση, οι οποίες αντιστοιχούν στα ψάρια που αλιεύθηκαν τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο. Επομένως, η μεταβλητότητα που διακρίνεται στην ορθογώνια συνιστώσα φαίνεται να οφείλεται στην εποχική διακύμανση του πτητικού προφίλ του κρανιού.



Διάγραμμα Γ-4. Γράφημα των κύριων συνιστωσών του μοντέλου OPLS-DA βάσει των πτητικών ενώσεων κατά την συντήρηση σε πάγο ολόκληρου ψαριού κρανιού (ArW) που αλιεύθηκε τον Ιανουάριο (1) και τον Ιούλιο (2). Το ποσοστό της εξεξηγημένης διακύμανσης υποδεικνύεται σε παρένθεση. Οι χρωματιστές ελλείψεις αντιστοιχούν στις περιοχές εμπιστοσύνης 95% κάθε κλάσης (όπου S1,S2,S3,S4 τα σημεία δειγματοληψίας που αντιστοιχούν σε D3, D6, D12, D17 ημέρες συντήρησης).

Το μοντέλο αποτελείται από ένα συστατικό πρόβλεψης και τρία ορθογώνια συστατικά, τα οποία βρέθηκαν να είναι στατιστικώς σημαντικά έπειτα από σύγκριση με άλλα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με τυχαία μετάθεση των κλάσεων (δοκιμή μεταστοιχείωσης, permutation test) (Διάγραμμα Γ-5). Η διασταυρούμενη ικανότητα πρόβλεψης (Q2), διακύμανση του συστατικού πρόβλεψης (R2X) και η διακύμανση της απόκρισης (R2Y) που επεξηγεί το μοντέλο βρέθηκαν ίσες με 91%, 75% και 98%, αντιστοίχως.

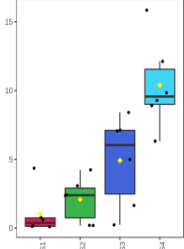
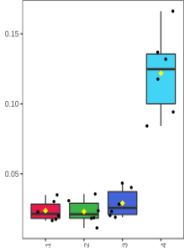
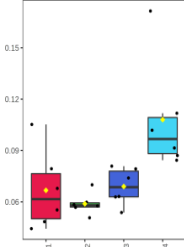


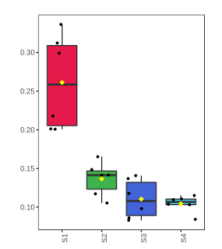
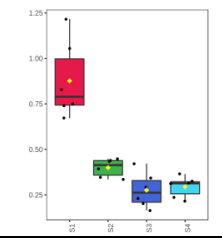
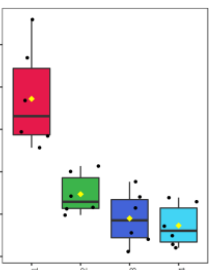
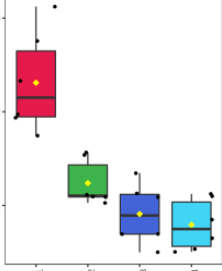
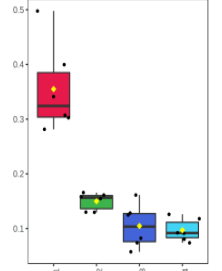
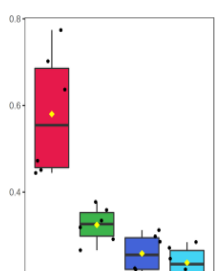
Διάγραμμα Γ-5: Δοκιμή μεταστοιχείωσης του μοντέλου OPLS-DA. Παρουσιάζονται οι παράμετροι Q2 (ικανότητα πρόβλεψης) και R2Y (διακύμανση του συστατικού πρόβλεψης). Η επίδοση των μοντέλων έγινε με χρήση του λόγου B/W (sum of squares between/sum of squares within). Οι λόγοι αυτοί παριστάνονται γραφικά σε ιστόγραμμα. Όσο πιο μακριά (δεξιά) βρίσκεται ο λόγος B/W του «πραγματικού» μοντέλου (υποδεικνύεται με βέλος), τόσο πιο σημαντική η διάκριση από τα «τεχνητά» μοντέλα και επομένως οι διαφορές των κλάσεων του πραγματικού μοντέλου είναι στατιστικώς σημαντικές.

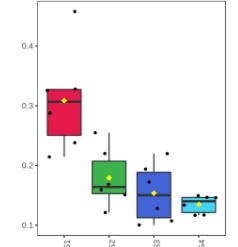
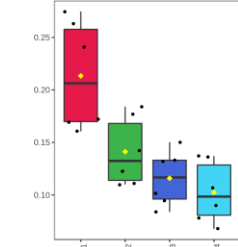
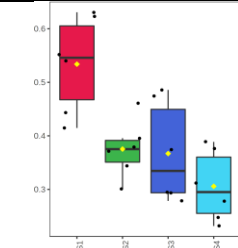
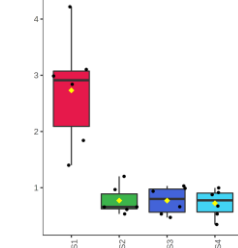
Για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων που παρουσιάζουν μεγαλύτερο βιολογικό ενδιαφέρον και μεταβλητότητα κατά τη διάρκεια συντήρησης του κρανού, χρησιμοποιήσαμε έναν συνδυασμό πολυμεταβλητών (VIP, variable in projection) και μονομεταβλητών μετρήσεων (pFDR, δηλ. οι τιμές p διορθώθηκαν για πολλαπλές δοκιμές) που προέκυψαν από την ανάλυση OPLS-DA και τη δοκιμή κατάταξης Spearman, αντίστοιχα, και σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Thevenot et al. Αρχικώς για κάθε μεταβλητή υπολογίστηκαν οι τιμές p από τον μη παραμετρικό έλεγχο της συσχέτισης με την περίοδο συντήρησης. Βρέθηκαν συνολικά 13 πτητικές ενώσεις, οι οποίες ήταν στατιστικώς σημαντικές (pFDR < 0,05). Έπειτα, από αυτές οι ενώσεις, όσες είχαν τιμή VIP <1 αφαιρέθηκαν από την επιλογή. Με αυτόν τον τρόπο προέκυψε η τελική λίστα με τις βιοχημικώς ενδιαφέρουσες ενώσεις (Πίνακας

Γ3). Δύο ομάδες ενώσεων μπορούν να διακριθούν. Η μία ομάδα αποτελείται από ενώσεις των οποίων η σχετική περιεκτικότητα αυξάνεται κατά την συντήρηση κρυνιού ενώ η δεύτερη ομάδα αποτελείται από ενώσεις των οποίων η περιεκτικότητα μειώνεται είτε σταδιακά κατά την αποθήκευση είτε μετά από 3 μέρες αποθήκευσης (1^ο σημείο δειγματοληψίας S1).

Πίνακας Γ3. Πτητικά συστατικά που παρουσίασαν σημαντική συσχέτιση με την περίοδο συντήρησης του κρυνιού σε πάγο.

Πτητική ένωση	AT ²	RI ³	Spearman's <i>p</i>	VIP	Θηκόγραμμα ⁴
Τριμεθυλαμίνη	A	598	0.81	1.76	
3-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ	B	1674	0.70	1.66	
3-Μεθυλο-1-βουτανόλη	A	1219	0.61	1.29	

Πτητική ένωση	AT ²	RI ³	Spearman's ρ	VIP	Θηκόγραμμα ⁴
Βενζαλδεΐδη	A	1522	-0.86	1.75	
Αλκάνιο_1041	-	1041	-0.85	1.81	
Επτανάλη	B	1186	-0.82	1.71	
Αλκάνιο_1036	-	1036	-0.81	1.74	
Αλκάνιο_1083	-	1083	-0.78	1.71	
Αλκάνιο_1088	-	1088	-0.77	1.77	

Πτητική ένωση	AT ²	RI ³	Spearman's <i>p</i>	VIP	Θηκόγραμμα ⁴
1-Βουτανόλη	A	1157	-0.74	1.60	
Οκτανάλη	A	1290	-0.74	1.62	
1-Πεντανόλη	A	1261	-0.69	1.56	
Αιθανικός αιθυλεστέρας	A	884	-0.60	1.53	

¹ Οι συσχετίσεις θεωρήθηκαν σημαντικές όταν $pFDR < 0,05$ και $VIP > 1$ σύμφωνα με τους Thévenot et al. Οι πτητικές ενώσεις ταξινομήθηκαν κατά φθίνουσα σειρά των θετικών τιμών Spearman's ρ και στη συνέχεια κατά αύξουσα σειρά των αρνητικών τιμών Spearman's ρ .

² AT: Αξιοπιστία ταυτοποίησης (βλ. πειραματικό μέρος).

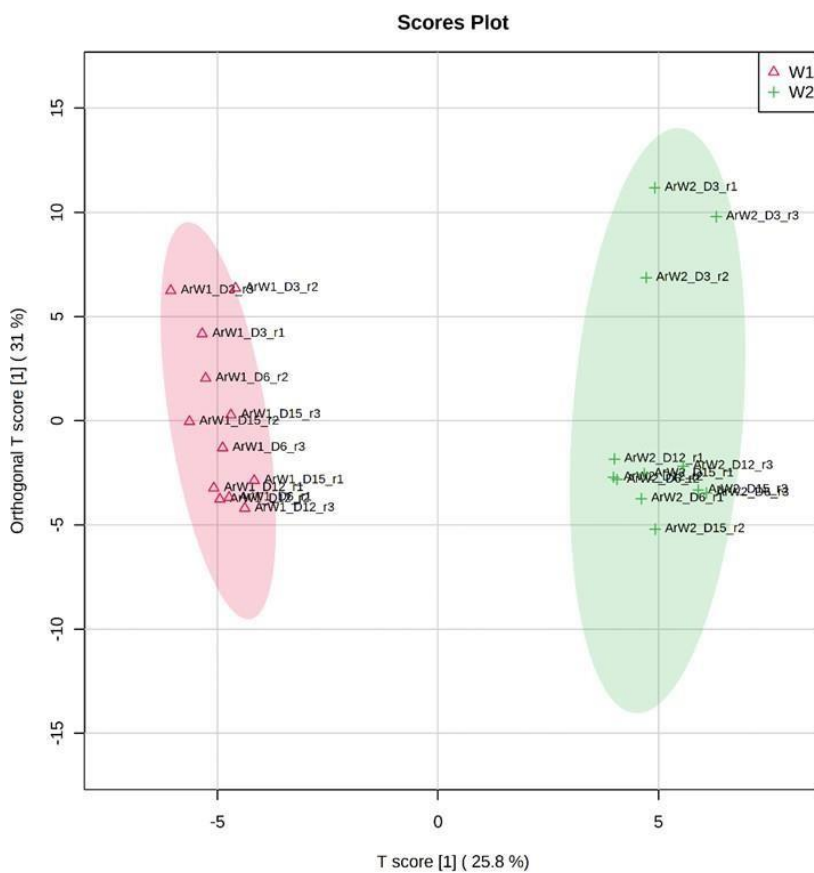
³ Πειραματικός δείκτης κατακράτησης στη στήλη DB-WAX

⁴ Ο άξονας x δείχνει τα 4 σημεία δειγματοληψίας (S1, S2, S3, S4) που ισοδυναμούν με τις ημέρες συντήρησης του κρασιού σε πάγο (3, 6, 12, 17). Ο άξονας y δείχνει % σχετικό περιεχόμενο κάθε ένωσης.

Επίδραση της εποχικής διακύμανσης στα πτητικά συστατικά

Προκειμένου να ελεγχθεί διεξοδικότερα η επίδραση της εποχής αλίευσης στο πτητικό προφίλ του κρανίου, αναπτύχθηκε ένα δεύτερο μοντέλο OPLS-DA χρησιμοποιώντας ως κλάσεις τους δύο μήνες αλίευσης των παρτίδων (Ιανουάριος, Ιούλιος).

Σύμφωνα με το διάγραμμα Γ-5, παρατηρείται σαφής διαχωρισμός των δύο παρτίδων του κρανίου. Ως εκ τούτου, μπορεί να θεωρηθεί ότι η περίοδος αλίευσης αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες, οι οποίοι συμβάλλουν στη διαμόρφωση του πτητικού προφίλ του κρανίου.

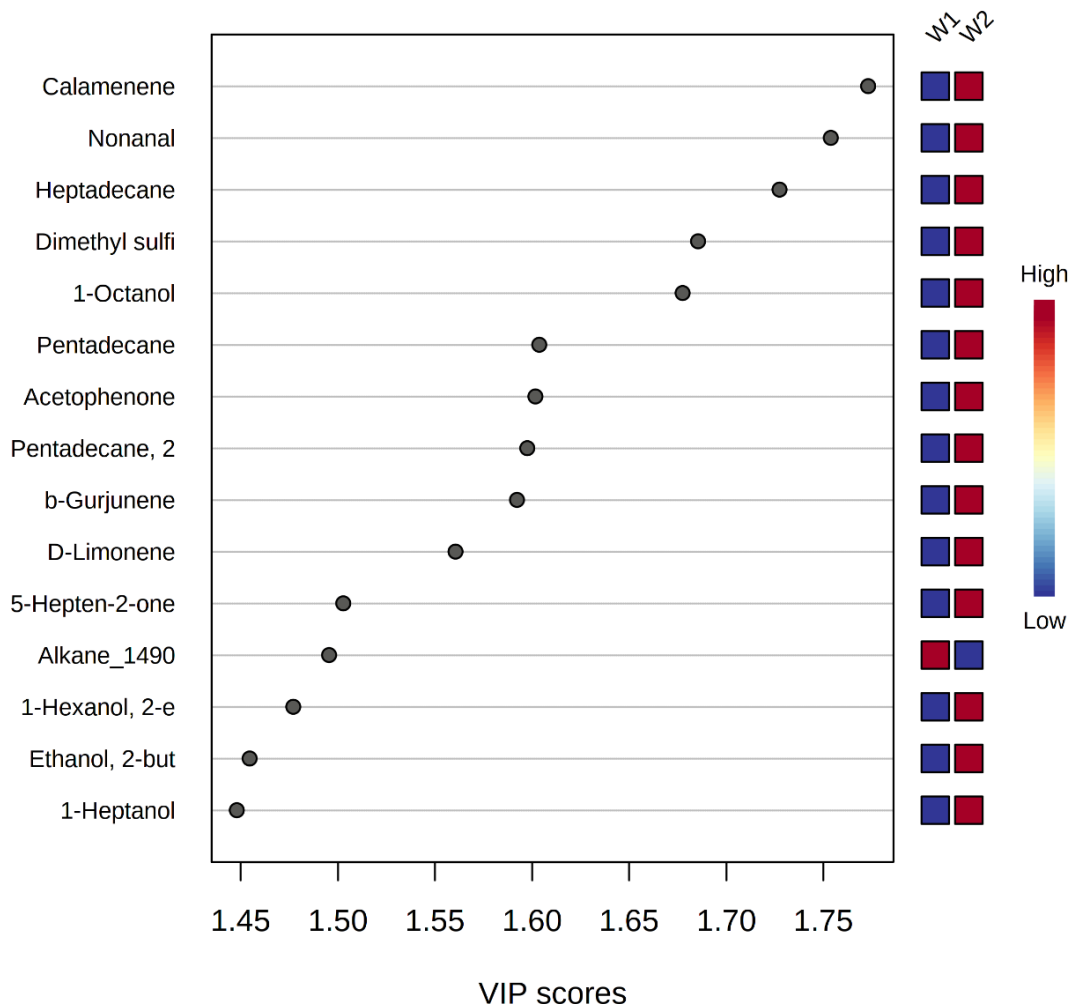


Διάγραμμα Γ-6. Επίδραση της εποχικής διακύμανσης στις πτητικές ενώσεις του κρανίου που αλιεύτηκαν τον μήνα Ιανουάριο (ArW1) και Ιούλιο (ArW2) του ίδιου έτους. Στη παρένθεση αναφέρεται το ποσοστό της επεξηγημένης διακύμανσης της απόκρισης. Οι χρωματισμένες ελλείψεις, αντιστοιχούν στις περιοχές εμπιστοσύνης 95% κάθε κλάσης.

Το μοντέλο OPLS-DA που αναπτύχθηκε αποτελείται από ένα συστατικό πρόγνωσης και τέσσερα ορθογώνια συστατικά και βρέθηκε στατιστικώς σημαντικό έπειτα από

δοκιμή μεταστοιχείωσης. Η διασταυρούμενη προγνωστική ικανότητα (Q²Y), η προγνωστική διακύμανση (R²X) και η διακύμανση απόκρισης (R²Y) που εξηγούνται από το πλήρες μοντέλο αντιστοιχούν σε ποσοστά 89%, 81% και 98%.

Στο Διάγραμμα Γ-7 παρουσιάζονται οι τιμές VIP scores των 15 πιο σημαντικών ενώσεων που συμβάλλουν στη διαμόρφωση του μοντέλου.



Διάγραμμα Γ-7. Οι 15 σημαντικότερες πτητικές ενώσεις που συνεισφέρουν στο μοντέλο OPLS-DA. Τα τετραγωνίδια στη δεξιά στήλη υποδεικνύουν το σχετικό περιεχόμενο κάθε συστατικού για κάθε παρτίδα αλίευσης (W1: Ιανουάριος, W2: Ιούλιος).

Γ.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα ψάρια όπως αναφέραμε αποτελούν μία πολύ σημαντική ομάδα τροφίμων η οποία δεν πρέπει να λείπει από την διατροφή των ανθρώπων. Όπως διαπιστώνουμε, τα ψάρια ιχθυοτροφείου αποτελούν μια εφαρμόσιμη εναλλακτική, η οποία μπορεί να καλύψει τις διαιτητικές συστάσεις για κατανάλωση περισσότερων ψαριών.

Οι παραγωγοί, οι μεταποιητές και οι διανομείς ψαριών εργάζονται για την προμήθεια προϊόντων αλιείας και υδατοκαλλιέργειας, για να καλύψουν τις απαιτήσεις των καταναλωτών. Οι πληροφορίες που παρέχει η παρούσα μελέτη, μας δείχνει την ποιότητα και την διάρκειά της στο χρόνο, κατά την αποθήκευση του ψαριού κρυνιού, σε ψύξη, από ελληνική υδατοκαλλιέργεια και επισημαίνεται για πρώτη φορά. Αυτό θα βοηθήσει τους ενδιαφερόμενους φορείς να παρέχουν προϊόντα υψηλού επιπέδου στο εθνικό και στο διεθνές εμπόριο. Στην Ελλάδα, τη δεδομένη στιγμή, υπάρχουν ακόμα δύο μελέτες σχετικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των κρυνιών, όπως τα σωματομετρικά, τα χημικά χαρακτηριστικά, κλπ. π.χ. προφίλ λιπαρών οξέων και πτητικές οργανικές ενώσεις, με αυτές τις πληροφορίες να αφορούν μόνο τα ωμά ψάρια, δηλαδή μόνο αμέσως μετά τη συγκομιδή, έχοντας άγνοια για την ποιότητα του ψαριού κατά την συντήρησή του (όταν απευθύνεται στους καταναλωτές). Αυτοί οι ερευνητές, απέδειξαν ότι ο κρυνός αποτελεί ένα είδος ψαριού, το οποίο περιέχει λίπος υψηλής διατροφικής αξίας. Όλα αυτά τα ευρήματα, ενισχύουν το ενδιαφέρον των παραγωγών, ώστε να παράγουν μεγάλες ποσότητες του συγκεκριμένου είδους ψαριών, ώστε να προμηθεύουν στο εμπόριο τρόφιμα υψηλής ποιότητας.

Στην μεσογειακή υδατοκαλλιέργεια, η διάρκεια ζωής των φρέσκων ψαριών όπως η τσιπούρα, το λαβράκι κυμαίνεται από 12-14 ημέρες για ολόκληρο το ψάρι σε πάγο. Για τον κρυνό, έχει εντοπιστεί ότι η διάρκεια ζωής είναι 9 ημέρες για ολόκληρο το ψάρι, σε συντήρηση σε πάγο. Ωστόσο, στη παρούσα μελέτη, διαπιστώσαμε ότι ολόκληρο το ψάρι συντηρήθηκε και ήταν αποδεκτό για ανθρώπινη κατανάλωση μέχρι τις 12 και 15 ημέρες μετά την αλίευση, αναλόγως την εποχή της συγκομιδής.

Όπως προαναφέραμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η διάρκεια ζωής των ψαριών εξαρτάται από την εποχή, αφού η μέση θερμοκρασία νερού στην Ελλάδα διαφέρει περίπου 10 ή περισσότερους βαθμούς Κελσίου, μεταξύ Ιανουαρίου και Ιουλίου. Η θερμοκρασία του νερού γνωρίζουμε ότι μπορεί να επηρεάσει το πληθυσμό και τη σύνθεση των βακτηρίων που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό και στα ψάρια. Εξάλλου, οι συνθήκες που παραμένουν τα ψάρια μετά την αλίευση (θερμοκρασία

εγκαταστάσεων υδατοκαλλιέργειας, μέχρι τη συσκευασία σε πάγο) διαφέρουν έντονα μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού στον ελλαδικό χώρο.

Βιβλιογραφικά, οι ενώσεις που εντοπίζονται και προσδιορίζονται και έχουν αναφερθεί ως βακτηριακοί μεταβολίτες αύξηση παρουσιάζει η τριμεθυλαμίνη, η ακετοΐνη, η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, η 3- και 2-μεθυλοβουτανάλη, η 1-προπανόλη, η 2-βουτανόνη, το οξικό οξύ και οι εστέρες (αποτελούν βακτηριακούς μεταβολίτες) του γένους *Pseudomonas*, *Shewanella*, *LAB*, *Enterobacteriaceae*, *Brochothrix thermosphacta*, *Photobacterium phosphoreum* (αποτελούν και δείκτες ποιότητας στα ψάρια). Άλλες ενώσεις όπως π.χ. 1-οκτεν-3όλη, η 1-πεντεν-3-όλη, η εξανάλη, η εννεανάλη, η επτανάλη, προσδιορίζονται ως προϊόντα χημικής οξειδωσης λιπαρών οξέων ή χημικών αντιδράσεων. Άλλες μελέτες έδειξαν ότι ορισμένοι βακτηριακοί μεταβολίτες π.χ. αιθανόλη, οξικό οξύ, υδροξυ-2-βουτανόνη, 2-βουτανόνη και οι αιθυλεστέρες βρέθηκαν να αυξάνονται κατά τη διάρκεια αποθήκευσης ψαριών, λόγω της δραστηριότητας αρκετών μικροοργανισμών. Στη παρούσα μελέτη, οι περισσότερες ενδιαφέρουσες ενώσεις (οι ενώσεις με υψηλό Spearman's ρ και VIP) όπως η τριμεθυλαμίνη, το 3-μεθυλοβουτανοϊκό οξύ και η μεθυλ-1-βουτανόλη βρέθηκε να αυξάνονται κατά την αποθήκευση σε ψύξη των κρانيών.

Όσον αφορά τις ενώσεις που σχετίζονται με τη χημική δραστηριότητα, δεν βρέθηκαν πτητικές οργανικές ενώσεις να αυξάνονται στο σύνολό τους. Από την άλλη πλευρά, οι ενώσεις με πτωτική τάση, όπως τα αλκάνια, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες υποβάθμισης της φρεσκότητας.

Πιο συγκεκριμένα, εντοπίστηκαν πτητικές ενώσεις που εντοπίζονται μετά την αλίευση σε όλα τα ψάρια (πίνακες 1-1, 1-3, 1-4 και 1-5, του θεωρητικού μέρους). Συνολικά, παρατηρήσαμε 13 πτητικές ενώσεις (στατιστικώς σημαντικές) που εμφάνισαν αύξηση και μείωση στην ποσοστιαία περιεκτικότητά τους. Οι ενώσεις που παρουσίασαν μεγαλύτερο ενδιαφέρον με την αύξησή τους ήταν η τριμεθυλαμίνη, το 3-Μεθυλοβοτανοϊκό οξύ και η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη. Εξίσου μεγάλο ενδιαφέρον σημείωσαν και οι ενώσεις που παρουσίασαν μείωση με τη πάροδο του χρόνου. Αυτές οι ενώσεις ήταν η βενζαλδεΐδη, η επτανάλη, η 1 – βουτανόλη, η οκτανάλη, η 1 – πεντανόλη και ο αιθανικός αιθυλεστέρας.

Από τα διαγράμματα και τη πολυμεταβλητή ανάλυση, προέκυψε ότι το πτητικό προφίλ των δύο παρτίδων, εμφανίζει σημαντικές διαφορές. Η χημική σύσταση και τα πτητικά συστατικά, αποδείχθηκε ότι επηρεάζονται άμεσα από την εποχή αλίευσής τους

και πιο συγκεκριμένα ενώσεις που συμβάλλουν περισσότερο στο άρωμα των ψαριών (κετόνες, αλδεΐδες και αλκοόλες) εμφάνισαν διαφορές στις συγκεντρώσεις τους στις δύο παρτίδες (αυτές οι 3 κατηγορίες ενώσεων αποτελούσαν τη πλειοψηφία των παραγόμενων πτητικών συστατικών που ανιχνεύτηκαν). Το Ιανουάριο, οι αλκοόλες εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τον Ιούλιο, ενώ τον Ιούλιο, οι κετόνες εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τον Ιανουάριο. Τον Ιούλιο, επίσης, παρατηρήθηκε και αύξηση των αλειφατικών και των αρωματικών υδρογονανθράκων (δείκτες αλλοίωσης) και παρατηρήθηκαν και διαφορές στα τερπενοειδή, για τις οποίες πιθανότατα οφείλετε η διατροφή των ιχθυρών.

Συμπερασματικά, κατά τη συντήρηση σε ψύξη, παρατηρήθηκαν αρκετές μεταβολές στο πτητικό προφίλ και στις 2 παρτίδες ψαριών. Από την 3^η ημέρα συντήρησης ξεκίνησαν οι μεταβολές είτε αύξηση, είτε μείωση πτητικών συστατικών και του αρωματικού προφίλ γενικότερα, λόγω της βακτηριακής ανάπτυξης. Αυτές οι μεταβολές αποτελούν σημαντικά στοιχεία για την επίδραση της εποχής αλίευσης στην αλλοίωση – ποιότητα των ψαριών και κατ' επέκταση αποτελούν κάποια στοιχεία για τη διάρκεια ζωής τους. Το ίδιο προέκυψε και από την στατιστική ανάλυση (διαχωρίστηκαν ξεκάθαρα οι 2 παρτίδες και εντοπίστηκαν σημαντικές διαφορές στο πτητικό προφίλ).

Στην παρούσα μελέτη η ανάλυση του προφίλ των πτητικών συστατικών του κρανιού, όπως προκύπτει με την χρήση GC/MS, αποδείχθηκε ένα ισχυρό εργαλείο για την ανίχνευση των μεταβολών που συμβαίνουν κατά την διάρκεια της συντήρησης τους σε πάγο. Έτσι, αναπτύχθηκαν επιτυχώς αξιόπιστα μαθηματικά μοντέλα μιας πρώτης εικόνας ποιότητας των ιχθύων και των μεταθανάτιων ουσιών που παράγονται, εξαιτίας όλων των ενζυμικών και χημικών μεταβολών. Αυτά αποτελούν μια αρκετά αντιπροσωπευτική εικόνα των αλλοιώσεων που προκύπτουν και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατανόηση της διάρκειας ζωής του κρανιού σε συνθήκες ψύξης.

Εντοπίστηκαν όλα τα πτητικά παράγωγα που προκύπτουν από μεταθανάτιες μεταβολές και διαπιστώσαμε πως επιβραδύνεται σε σημαντικό βαθμό η αλλοίωση των ιχθύων κατά την αποθήκευση και συντήρησή τους σε πάγο. Οι ορθές πρακτικές αποθήκευσης και συντήρησης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο, ιδίως σε ευπαθή προϊόντα όπως είναι τα ψάρια και είναι ο μόνος “σύμμαχος” των βιομηχανιών αλιευμάτων, έτσι ώστε το προϊόν να φτάσει στον καταναλωτή με την λιγότερο δυνατή αλλοίωση των οργανοληπτικών και όχι μόνο χαρακτηριστικών του.

Μελετώντας τα πτητικά συστατικά τους, που αποτελούν και δείκτη φρεσκότητάς

προσδιορίσαμε και εντοπίσαμε διάφορους μηχανισμούς και ουσίες που προκύπτουν από πτητικά συστατικά και συστατικά που αρχικά δεν είναι πτητικά να μετατρέπονται σε πτητικά συστατικά. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσουμε να “προβλέψουμε” την διάρκεια ζωής του κρανίου, που οι βιβλιογραφικές αναφορές στον τομέα της συντήρησής του και στο προφίλ των πτητικών συστατικών του είναι περιορισμένες. Το συγκεκριμένο ψάρι αποτελεί μια μεγάλη πηγή θρεπτικών συστατικών και λιπαρών οξέων απαραίτητων για τον ανθρώπινο οργανισμό και η υδατοκαλλιέργειά του είναι αρκετά διαδεδομένη πλέον στον ελλαδικό χώρο.

Ως εκ τούτου, με την παρούσα μελέτη αποκτήσαμε παραπάνω γνώσεις σχετικά με τον εντοπισμό και την αναγνώριση των πτητικών συστατικών του κρανίου σε συντήρησή του σε πάγο, την ανάπτυξη νέας βάσης δεδομένων – αναγνώρισης συστατικών για το συγκεκριμένο ψάρι και την αξιοποίησή της περαιτέρω για δείκτες ποιότητας.

Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Abellan E., B. Basurci (Eds.), Marine Finfish Diversification: Current Situation and Prospects in Mediterranean Aquaculture, vol. 24B (1999), pp. 9-25 Cah. Option Mediterranenes, FAO
- Andrade, S. D. C. S., Mársico, E. T., Godoy, R. L. de O., Franco, R. M., & Conte Junior, C. A. (2014). Chemical Quality Indices for Freshness Evaluation of Fish. *Journal of Food Studies*
<https://www.macrothink.org/journal/index.php/jfs/article/view/6301/5246>
- Angerosa F., 2002, Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels, *European Journal of Lipid Sciences and Technology*
- Arino, A., Beltran, J., Herrera, A., & Roncales, P. (2013). FISH AND SEAFOOD Nutritional Value. *Encyclopedia of Human Nutrition*, 2, 254–261
- Ashie I.N.A., Smith J.P., Simpson B.K., (1996), Spoilage and Self – life Extension of fresh fish and Shellfish. *Critical reviews in food Science and Nutrition*, 36, 87-121
- Bargelloni L., Alacron J.A., Alvarez M.C., Penzo E., Magoulas A., Palma J. , (2005), The Atlantic-Mediterranean transition: Discordant genetic patterns in two seabream species Patarnello species, *Diplodus puntazzo* (Cetti) and *diplodus sargus* (L.). *Molecular, Phylogenetics and evolution*, 3, 523-535
- Basurco B., E. Abellan (1999): Marine Finifish Diversification: Current situation and prospects in Mediterranean Aquaculture: Finfish diversification in the context of Mediterranean marine fish farming development
- Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. ,2014, *Aroma Compounds, Food Chemistry*
- Bell I.N.K., Cowely D.P., Whitfield K.A., 2001, Seasonality in Frequency of Marine Access to an Intermittently Open Estuary Q Implications for Requitment Strategies. *Estuarine, Coastal and Self Science*
- Boccard, J. & Rutledge, D. N. (2013). A consensus orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) strategy for multiblock Omics data fusion. *Analytica Chimica Acta*, 769, 30-39.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.01.022>
- Cottin, S.C., T.A. Sanders & W.L. Hall, 2011. The differential effects of EPA and DHA on cardiovascular risk factors. *Proc of the Nutr.Soc.*

Cuevas – Glory L.F., Pino J.A., Santiago L.S., Sauri – Duch E., 2007, A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey, Food Chemistry

FAO, 2015, Fisheries and aquaculture software. FishStatJ - software for fishery statistical time series. In: FAO Fisheries and Aquaculture Department [online]. Rome. Διαθέσιμο: <http://www.fao.org/fishery/statistics/software/fishstatj/en>

Feng, T., Sun, M., Song, S., Zhuang H. & Yao L., (2019). Gas Chromatography for Food Quality Evaluation. Evaluation Technologies for Food Quality, 219-265

Flick, G. J., Hong, G., & Knobl, G. M. (1992). Lipid Oxidation of Seafood During Storage. In Lipid oxidation in Food

Huss H., H., Quality and quality changes in fresh fish. FAO Fisheries Technical Paper – 348 . Technological Laboratory, Ministry of Agriculture and Fisheries, Denmark. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

Huss, H. H., & Gram, L. (1996). Microbiological spoilage of fish and fish products. International Journal of Food Microbiology

Howgate, P. (2009). Chapter 2: Traditional methods. In H. Rehbein & J. Oehlenschläger (Eds.), Fishery products: Quality, safety and authenticity

Jebsen, J. W., & Riaz, M. (1977). Breakdown Products of Trimethylamine Oxide in Air dried Stockfish. Means of Enhancing the Formation of Formaldehyde and Dimethylamine. Fish Dir. Skr., Ser. Ernoering

Kawai, 1996, T. Fish Flavor. Critical Reviews in Food Science and Nutrition

Kritikos, A., Aska I., Ekonomou, S., Mallouchos, A., Parlapani, F. F., Haroutounian, S. A. & Boziaris, I. S. (2020). Volatilome of chill-stored european seabass (*Dicentrarchus labrax*) fillets and atlantic salmon (*Salmo salar*) slices under modified atmosphere packaging. *Molecules*, 25(8), 1981. <https://doi.org/10.3390/molecules25081981>

Lindsay R.C., 1990, Fish flavors. Food reviews International Special Issue: Seafoods : Quality and Evaluation

Mahanty, P. B., Mahanty, A., Ganguly, S., Mitra, T., Karunakaran, D., & Anandan, R. (2017). Nutritional composition of food fishes and their importance in providing food and nutritional security. *Food Chemistry*, (August 2016), 0–1

McGill, A. S., R. Hardy, and J. R. Burt, (1974), Hept-cis-4-enal and its contribution to the off-flavor in cold stored cod, *J. Sci. Food Agric.*, 25: 1477-1489

McMaster, M., C., (2005), GC/MS. A practical user' s guide. John Wiley and sons, Hoboken, NJ, USA, 34-42

- Monfort, M.C., (2010), Present market situation and prospects of meagre (*Argyrosomus regius*), as an emerging species in Mediterranean aquaculture
- Olafsdottir, G., Jonsdottir, R. (2010). Chapter 8: Volatile Aroma Compounds in Fish. In L. M. L. Nollet & F. Toldra (Eds.), *Handbook of Seafood and Seafood Products Analysis*
- Olafsdottir, G., Martinsdottir, E., Oehlenschlager, J., Dalgaard, P., Jensen, B., Undeland, I., Nilsen, H. (1997). Methods to evaluate fish freshness in research and industry. *Trends in Food Science and Technology*
- Orban, E., Navigato T., Di Lena G, Masci M., Casini I., Caproni M. 2008. Ricerche di supporto alla innovazione di prodotto e processo della acquacoltura Toscana: opportunità competitive della ombrina (*Argyrosomus regius*) e Solea solea in mercati di nicchia. Project funded by ARSIA Toscana 2007–2009. Research Project Report.
- Özogul, Y. (2010). Chapter 13: Methods for Freshness Quality and Deterioration. In L. M. L. Nollet & F. Toldrá (Eds.), *Handbook of Seafood and Seafood Products Analysis*
- Özogul, F., Taylor, K. D. A., Quantick, P. C., & Özogul, Y. (2000). A rapid HPLC- determination of ATP-related compounds and its application to herring stored under modified atmosphere. *International Journal of Food Science & Technology*
- Pawliszyn J. (1997), *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley – VCH, New York, Chapter 1 – 5
- Pillonel, J. L., Bossetw O. & Tobacchi R. (2002), Rapid preconcentration and enrichment techniques for the analysis of food volatile, a review. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, 35, 1 – 14
- Quéméner L., M. Suquet, D. Mero, J.-L. Gaignon (2002): Selection method of new candidates for finfish aquaculture: the case of the French Atlantic, the Channel and the North Sea coasts *Aquatic Living Resources*, 15 (2002), pp. 293-302
- Reay, G. A., & Shewan, J. M. (1949). *The Spoilage of Fish and Its Preservation by Chilling*
- Rehbein, H., & Oehlenschlager, J. (2009). Chapter 1: Basic Facts and Figures. In H. Rehbein & J. Oehlenschlager (Eds.), *Fishery products: Quality, safety and authenticity*
- Ruiz-Perez, D., Guan, H., Madhivanan, P., Mathee, K. & Narasimhan G. (2020). So you think you can PLS-DA?. *BMC Bioinformatics*, 21. <https://doi.org/10.1186/s12859-019-3310-7>

Rustad T., (2010), Lipid Oxidation 1st ed. In : Handbook of seafood and seafood product analysis

Schacky C.V., W.S. Harris, 2007, Cardiovascular benefits of omega – 3 fatty acids.

Schindler S., Krings U., Berger R.G., Orlien V. (2010), Aroma development in high pressure treated beef and chicken meat compared to raw and heat treated. Meat Science

Schneider, W. 1990. FAO species identification sheets for fishery purposes. Field guide to the commercial marine resources of the Gulf of Guinea. Prepared and published with the support of the FAO Regional Office for Africa. FAO, Rome. 268p.

Serfet Y., Drusch S., Schwartz K., 2010, Sensory odour profiling

Serot T., Regost C., Arzel J., 2002, Identification of odour – active compounds in muscle of brown trout (*Salmo trutta*) as affected by dietary lipid sources. Journal of the science of food and agriculture

Stauffer E., Dolan J. A. & Newman R., (2008). Gas Chromatography and Gas Chromatography – Mass Spectrometry. Fire Debris Analysis, 235-293

Tortonese, E. 1975. Fauna d'Italia, Osteichthyes, parte seconda. Edizioni Calderini, Bologna, Italy. 636p (in Italian).

Veberga A., Vogta G., Woldab J.P., (2006), Fluorescence in aldehyde model systems related to lipid oxidation. LWT – Food Science and Technology

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, Α. (2003). Βιοχημεία Τροφίμων. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη

Βουδούρης Ε. & Κοντομηνάς Μ. (2004). Ανάλυση Τροφίμων: Θεωρία και Εφαρμογές. Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα, σ. 57-73

Γιογιός Ιωάννης, 2015, Διδακτορική διατριβή : Διατροφική αξία και ποιότητα εκτρεφόμενων ιχθύων με έμφαση στα νέα είδη μεσογειακών υδατοκαλλιέργειών, Αθήνα.

Γκάνιας Κ., (2015), Καλλιέργεια ιχθύων: Παραδείγματα και εφαρμογές από την ελληνική ιχθυοκαλλιέργεια.
https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5085/1/02_Chapter_2.pdf

Κουτελιδάκης, Α. (2015). Λειτουργικά Τρόφιμα: Ο ρόλος τους στην προαγωγή της υγείας. (Ε. ΖΗΤΗ, Ed.). Θεσσαλονίκη

Λουγκοβόης Β., 1997b, Σημειώσεις Εργαστηριακών ασκήσεων Ποιοτικού ελέγχου Αλευμάτων, Σχολή Τεχνολογίας και Διατροφής, ΤΕΙ Αθήνας

Ταραντίλης Π., Παππάς Χ. (2015), Σημειώσεις Ενόργανη Χημική Ανάλυση

Διαδίκτυο

ΣΕΘ (2019). Ελληνική Υδατοκαλλιέργεια 2019. Αθήνα: ΣΕΘ

ΥΠΑΑΤ (2018). Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων

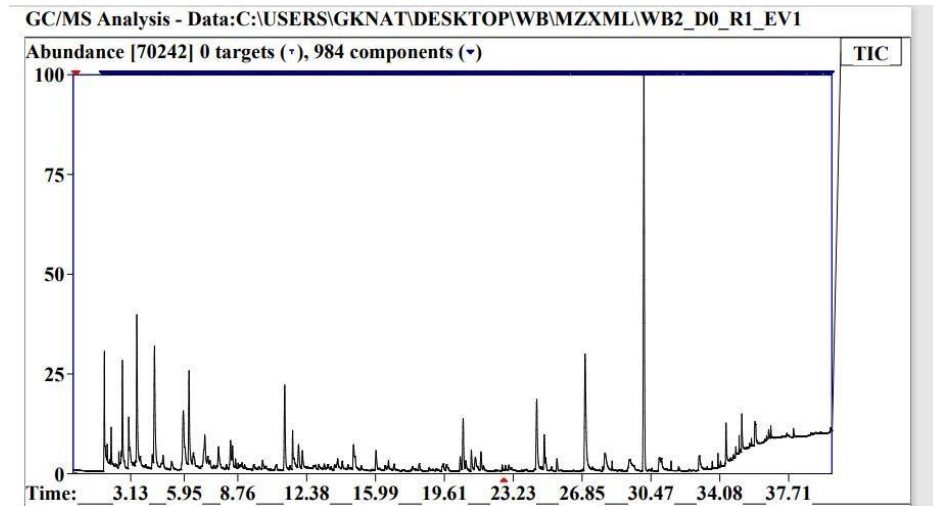
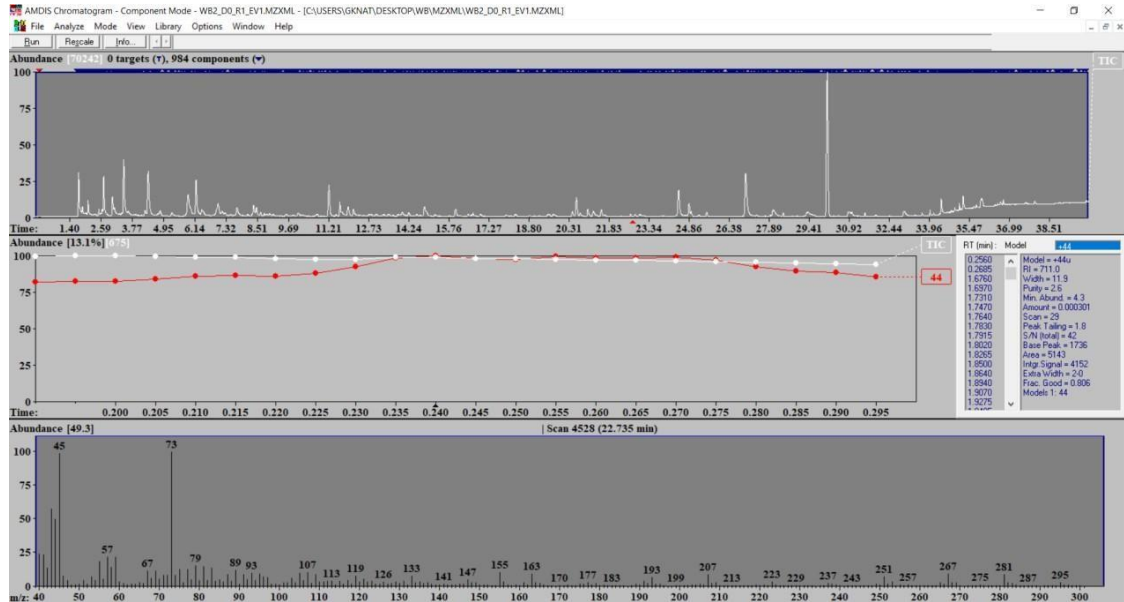
Metaboanalyst 5.0. (2022). Ανακτήθηκε από <https://www.metaboanalyst.ca/faces/ModuleView.xhtml>

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2018, <https://www.fao.org/documents/card/en/c/I9540EN/>

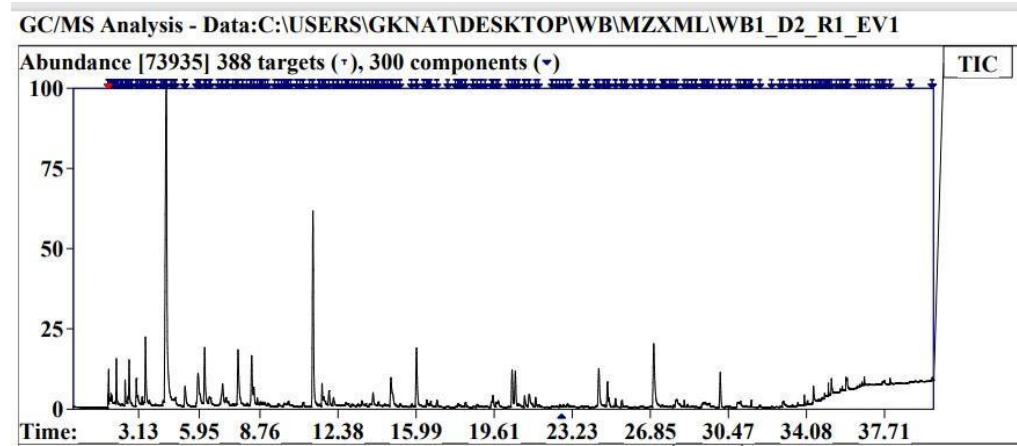
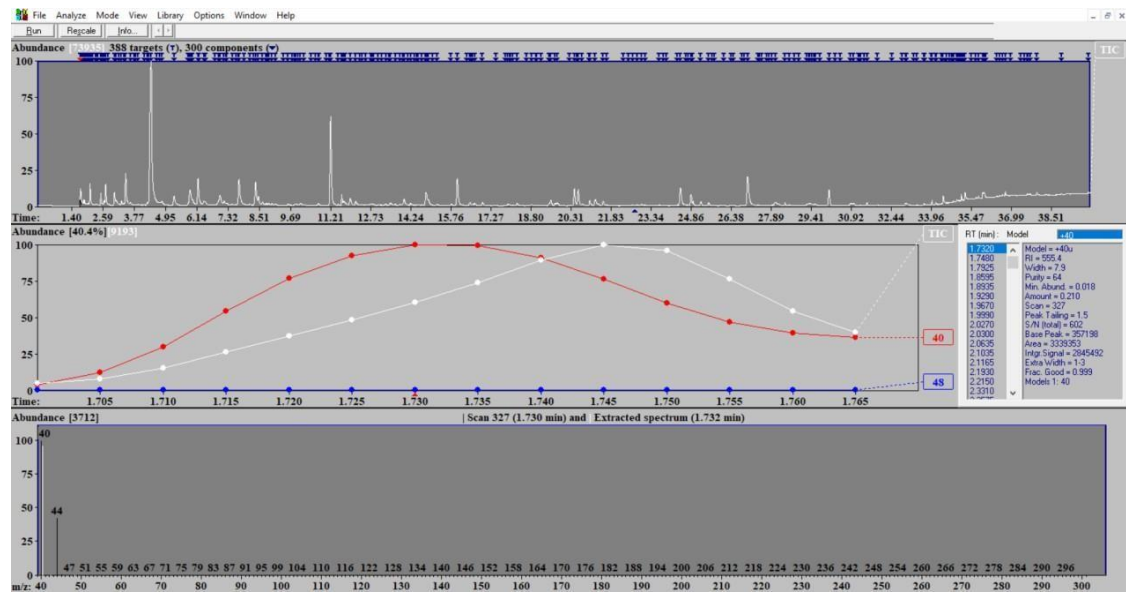
Ε. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ε.1. Παραδείγματα Χρωματογραφημάτων

α) Δείγμα WB2_D0_R1_EV1



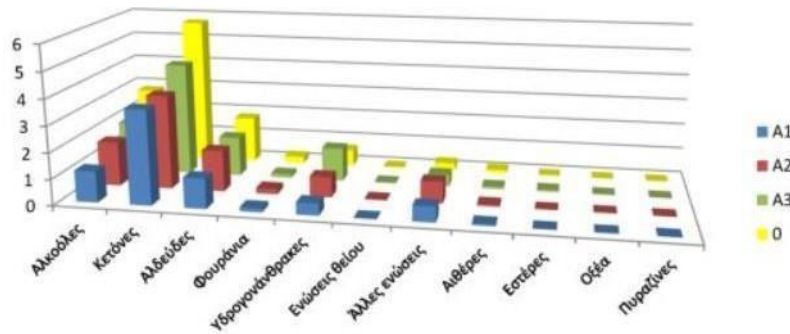
β) Δείγμα WB1_D2_R1_EV1



Ε.2 ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

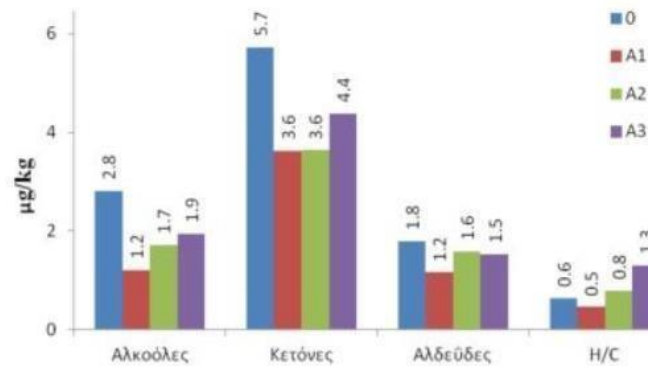
Από βιβλιογραφικές και ερευνητικές μελέτες έχουν προκύψει τα παρακάτω γραφήματα και πίνακες για δείγματα κρανιού.

A)



Τάξεις πτητικών ουσιών (μg/ kg νεπού βάρους) σε φιλέτα κρανιών που τράφηκαν με σιτηρέσια διαφορετικής λιποπεριεκτικότητας (A1,A2,A3) και στον αρχικό πληθυσμό (0)

B)



Συγκεντρώσεις των κυριότερων κατηγοριών πτητικών ουσιών (μg/kg νεπού βάρους) που χαρακτηρίζουν τις τρεις ομάδες κρανιού (A1,A2,A3) και τον αρχικό πληθυσμό (0).

Γ) Πτητικές ενώσεις οι οποίες προέρχονται κυρίως από οξείδωση λιπαρών οξέων ή αμινοξέων

Πτητική ουσία	Μητρική Ένωση	Κατώφλι Ανίχνευσης	Περιγραφή Αρώματος
1-Πεντεν-3-όλη	EPA (3), ω3 PUFAs (1)	400 (ng/g) (12)	
1- Πεντεν-3-όνη	ω3 PUFAs (1)	50 (ng/g) (12)	Γρασιόδι (12)
Προπανάλη	Λινολενικό (18:3ω3) (3,4,11), EPA (3,4)		
Βουτανάλη	Ελαιικό, Λινελαϊκό (18:2 ω6) (11)		
Πεντανάλη	ω6 PUFAs (11)	240(ng/g) (12)	Ξυλώδες, πικρό, ελαιώδες (12)
Εξανάλη	ω6 PUFAs (1,5) Λινελαϊκό (18:2 ω6) (1,2,3,11), ARA (11), 2,4-δεκαδιενάλη (3), 2-οκτενάλη (3)	4,5-5(μg/L) (2)	Ποώδες, οξειδωμένο (2,5,7), γρασιόδι, γλιωρό (5)
Επτανάλη	Ελαιικό - Λινελαϊκό (18:2 ω6) (2), ω6 PUFAs (5)	0,3 ng/g (5)	
Οκτανάλη	Ελαιικό (2,11), Λινελαϊκό (18:2 ω6) (2)	0,7 μg/L (2)	Μαγειρεμένη πατάτα, λιπόδες, κηρώδες, εσπεριδοειδή (2,5), πορτοκάλι (5)
Εννεανάλη	Ελαιικό, Λινελαϊκό (18:2 ω6) (11)	1 μg/L (2)	Λουλούδι, κηρώδες (2,7)
Δεκανάλη	ω6 PUFAs (5), ω-9 PUFAs (11), Ελαιικό (5),		Γρασιόδι (5)
(E)2-Πεντανάλη	ω3 PUFAs (5)		
2-Επτανάλη	Λινολενικό (18:3ω3) (2)		
2-Οκτανάλη	Λινελαϊκό (18:2 ω6) (2)		
2-Ενδεκανάλη	Ελαιικό (11)		
(Z) 4-Επτανάλη	(E,Z) Εννεαδιενάλη μέσω EPA(2,4)		Οσμή ταγτισμένου ψαριού (5)
2-Πεντανάλη	ω3 PUFAs (1), Λινολενικό (18:3ω3) (11)	300(ng/g) (12)	Γρασιόδι (5,12), μίλο, πικραμύγδαλο (12)
(E) 2-Εξανάλη	Λινολενικό (18:3ω3) (1,2,5)	424(ng/g) (12)	Γρασιόδι, μίλο (12), πόα, μανιτάρι (5,7)
2-Εξανάλη	Λινολενικό (18:3ω3) (5)	17 μg/L(2)	Πόα (2,5), μανιτάρι (2)
2-Οκτενάλη	Λινελαϊκό (18:2 ω6), ARA (11)	3 μg/L(9) 4 ng/g (12)	Ελαιώδες (2, 7), ποώδες, πικάντικο (12)
(E) 2-Εννεανάλη	Λινελαϊκό (18:2 ω6) (1,2,5) ω6 PUFAs (5)	0,08-0,1 μg/L (2)	Βρύο, εσπεριδοειδή (2,7), μυρωδιά σήψης, γήινο (5)
2-Δεκανάλη	Ελαιικό, ω6 PUFAs (11)		
3-Εξανάλη	Λινολενικό (18:3ω3) (11)		
3-Εννεανάλη	ARA (11)		
(E,Z)2,4-Επταδιενάλη	EPA (3,5), Λινολενικό (18:3ω3) (11)	778 μg/L (2)	Τηγανητό, ελαιώδες (2)
(E,E)2,4-Επταδιενάλη	ω3 PUFAs (1), EPA (4), Λινολενικό (18:3ω3) (11)	778 μg/L (2)	Λιπόδες, καρύδι (2), γρασιόδι, αγγούρι (5)
2,5-Οκταδιενάλη	Λινολενικό (18:3ω3) (11)		

Πτητική ουσία	Μητρική Ένωση	Κατώφλι Ανίχνευσης	Περιγραφή Αρώματος
(E,Z)-2,6-Εννεαδιενάλη	ω3 PUFAs (5), Λινολενικό (18:3ω3) (1)	0,01 μg/L (2)	Γρασιόδι, αγγούρι (2,5,7)
2,4-Δεκαδιενάλη	Λινελαϊκό (18:2 ω6) (10,11) ARA (10,11)	0,07 μg/L (2)	Γρασιόδι, λιπαρά τηγανητά, μουρουνέλαιο (2)
2,5-Ενδεκαδιενάλη	ARA (11)		
2,4,7-Δεκατριενάλη	Λινολενικό (18:3ω3) (11)		
2,5,8-Δεκατριενάλη	ARA (11)		
(E,Z)3,5-Οκταδιεν-2-όνη	EPA (3,4)	150 μg/L (2)	Λιπόδες, μεταλλικό, φρουτώδες (7)
(E,E)-1,3-(Z)-5-Οκτατριένιο	ω3 PUFAs (5)		
Πυραζίνες	Αντίδραση Maillard (6)		
Φουράνια	Αντίδραση Maillard (6)		
2 πεντυλοφουράνιο	ω6 PUFAs (7)		Γλυκόριζα, πορτοκάλι (7)
2 αιθυλοφουράνιο	Λινελαϊκό (18:2 ω6) /EPA/DHA (3)		
Μεθειονάλη	Αντίδραση Strecker από μεθειονίνη (5,6)		Βραστές πατάτες (5), ψητές πατάτες (7)
Διμεθυλοβενζόλια	Θερμική αποικοδόμηση σακχάρων και αμινοξέων (6)		
Τριμεθυλοβενζόλια	Θερμική αποικοδόμηση σακχάρων και αμινοξέων (6)		
Αιθυλοβενζόλιο	Θερμική αποικοδόμηση σακχάρων και αμινοξέων (6)	730 μg/L (2)	Πικρό (12)
Τολουόλιο	Θερμική αποικοδόμηση σακχάρων και αμινοξέων (6)		
Πριστάνιο	Περιβαλλοντική προέλευση (7)		Γρασιόδι, γλυκό, καραβίδα (7)
Λεμονένιο	Συσσωρευση μέσω τροφικής αλυσίδας (6)		
2-Ακετυλο-L-πυρρολίνη	Αντίδραση Maillard (8)		
2-Φαινυλοαιθανάλη	Αντίδραση Strecker από φαινυλοαλανίνη (9)	4 μg/L (2)	Πόα, πικάντικο (2)
3-Μεθυλοβουτανάλη	Αντίδραση Strecker από λευκίνη (11)		
3-Μεθυλοθειοπροπανάλη	Αντίδραση Strecker από μεθειονίνη (11)	0,2 μg/L (2)	Ζυμομένο, μαγειρεμένες γαριδές (2)

(1) Saga et al., 2011, (2) Caprino et al., 2008, (3) Iglesias & Medina, 2008, (4) Kawai 1996, (5) Serot et al., 2002, (6) Chung et al., 2002, (7) Turchini et al., 2004, (8) Olafsdottir & Jonsdottir, 2010, (9) Palcari M. A., 2008, (10) Loureiro et al., 2000, (11) Varlet et al., 2007, (12) Reboredo-Rodriguez et al., 2012.

Δ) Πτητικές ενώσεις που προέρχονται από ενζυμική αλλοίωση λιπαρών οξέων

Πτητική ουσία	Μητρικό Λιπαρό Οξύ	Περιγραφή Αρώματος	Κατώφλι ανίχνευσης (ppb*)
2-Πεντενάλη			
1-Πεντεν-3-όνη		Διαλύτης (1)	1.3 (1)
1-Πεντανόλη		Κρασί, αθέρας (1)	120 (1)
1-Πεντεν-3-όλη		Χλόη, γρασιδι (1)	400 (1)
Εξανάλη	ARA(2)	Γρασιδι, αλδεΐδη (1)	4.5 (1)
2Ε-Εξενάλη	EPA(1,2)	Φρεσκοκομμένο γρασιδι (1)	17 (1)
3Ζ-Εξενάλη	EPA(1,2)	Γρασιδι, μήλο (1)	0.25 (1)
Εξανόλη		Γρασιδι, λιπώδες (1)	500 (1)
3-Ζ-εξεν-1-όλη	EPA(1,2)	Γρασιδι, φύλλο (1)	70 (1)
3-Οκτανόνη		Ρητινώδης, αθέρας (1)	50 (1)
3-Οκτανόλη		Μανιτάρι (1)	18 (1)
2-Οκτενάλη	ARA(2)		
1-Οκτένιο	ARA(3)		
2-Οκτένιο	ARA(3)		
1-Οκτεν-1-όλη	ARA(3)		
2-Οκτεν-1-όλη	ARA(2,3)		
1-Οκτεν-3-όλη	EPA(2), ARA(2,3)	Μανιτάρι (1)	10 (1)
1-Οκτεν-3-όνη	EPA(2)	Μανιτάρι (1)	0.09 (1)
1,5Ζ Οκταδιεν-3-όλη	EPA(2,3)	Γήινο, μανιτάρι (1)	10 (1)
1,5Ζ Οκταδιεν-3-όνη	EPA(2)	Φύλλα γερανιού (1)	0.001 (1)
2Ζ Οκτεν-1-όλη		Λιπώδες, ταγκό (1)	40 (1)
2Ε,5Ζ Οκταδιεν-1-όλη	EPA(2)	Γήινο, μανιτάρι (1)	10 (1)
2Ζ,5Ζ Οκταδιεν-1-όλη	EPA(2,3)		
2Ε Εννεανάλη	ARA(2)	Αγγούρι, λίπος (1)	0.08 (1)
2Ζ Εννεανάλη	ARA(3)		
3Ζ Εννεανάλη	ARA(3)	Καρπούζι (1)	0.08 (1)
6Ζ Εννεανάλη		Αγγούρι, πεπόνι (1)	
2Ε,6Ζ Εννεαδιενάλη	EPA(2)	Αγγούρι (1)	0.01 (1)
2Ζ,6Ζ Εννεαδιενάλη	EPA(3)		
3Ζ,6Ζ Εννεαδιενάλη	EPA(2)	Καρπούζι (1)	
2Ζ Εννεεν-1-όλη		Γρασιδι, κηρώδες, πεπόνι (1)	
6Ζ Εννεεν-1-όλη		Γρασιδι, κηρώδες, πεπόνι (1)	
2Ε, 6Ζ Εννεαδιεν-1-όλη		Στεγνό γρασιδι, αγγούρι (1)	
3Ζ, 6Ζ Εννεαδιεν-1-όλη	EPA(2)	Αγγούρι, πεπόνι (1)	10 (1)
1,5Ζ Ενδεκαδιεν-3-όλη			
1,5Ζ,8Ζ Ενδεκατριεν-3-όλη			

(1) Kawai 1996, (2) Josephson et al., 1984, (3) Hsieh & Kinsella, 1989, *: ng/g ή µg/L

Ε) Τάξεις πτητικών συστατικών (µg/ kg νοπού βάρους) σε εκτρεφόμενους κρانيούς από ολικό λίπος (%) ης κάθε ομάδας

Κρानीός (n=3)	Πείραμα 1 ^a				Πείραμα 2 ^b			Πείραμα 3 ^c		Άγριος κρानीός (n=1)
	0	A1	A2	A3	Ομ. Α	Ομ. Β	Ομ. Γ	Μικρός	Μεγά- λος	
Αλκοόλες	2,81	1,20	1,71	1,95	0,31	0,37	0,32	2,59	1,74	1,25
Κετόνες	5,73	3,62	3,64	4,38	2,86	2,12	1,48	3,88	3,50	2,82
Αλδεΐδες	1,80	1,16	1,58	1,53	1,71	1,74	1,61	2,27	1,56	2,80
Φουράνια	0,26	0,15	0,21	0,14	0,17	0,20	0,18	0,30	0,20	0,36
Υδρογονάνθρακες	0,65	0,46	0,79	1,30	0,76	0,88	1,56	2,11	0,67	0,30
Ενώσεις θείου	0,04	0,02	0,03	0,04	0,08	0,04	0,10	0,01	0,01	0,02
Αιθέρες	0,12	0,07	0,08	0,09	0,14	0,15	0,16	0,12	0,07	0,03
Εστέρες	0,01	0,01	0,01	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	tr
Οξέα	0,00	0,002	0,01	0,02	tr	0,01	0,08	0,04	0,03	0,04
Πηραζίνες	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,05	0,02	0,01
Άλλες ενώσεις	0,30	0,60	0,84	0,47	0,09	0,06	0,09	0,22	0,20	0,03
Σύνολο	11,71	7,29	8,89	10,01	6,20	5,65	5,68	11,7	8,05	7,66
Λίπος (%)	1,92	0,63	0,91	0,69	1,25	1,38	1,19	1,09	0,73	0,34

^a Πείραμα αξιολόγησης των παραμέτρων ποιότητας φύλετου εκτρεφόμενων κρانيών με σιτηρέσια διαφορετικής λιποπερικτικότητας, ^b Πείραμα επίδρασης της ανάπτυξης στη ποιότητα εκτρεφόμενων κρانيών, ^c Πείραμα οργανοληπτικής και χημικής αξιολόγησης της ποιότητας εκτρεφόμενων κρانيών διαφορετικού μεγέθους

ΣΤ) Διατροφική αξιολόγηση κρανιών

	ΚΡΑΝΙΟΣ								
	ΗΠ ^a	Πείραμα 1 ^a	% ΗΠ	Πείραμα 2 ^b	% ΗΠ	Πείραμα 3 ^c	% ΗΠ	Άγριος κρανός	% ΗΠ
Πρωτεΐνη (g)	91 ¹	19,7	22	17,4-18,2	19-20	20,1	22,1	21,3	23,5
Λίπος (g)	65 ¹	0,6-0,9	1-1,4	1-1,4	2	0,7-1,1	1-2	0,3	0,5
Τοκοφερόλη (mg)	15 ¹	0,6-2,0	3,7-13,1	3,0-3,4	20,2-22,8	1,6-3,8	11,1-25,7	0,8	5,1
Ενεργειακό Περιεχόμενο (kcal)	2000 ¹	90-92	4-5	85-86	4	92-96	5	94	4,7
SFA (mg)	17000 ¹	109-165	0,6-1	247-297	1,5-1,8	139-232	0,8-1,4	55	0,3
MUFA (mg)	24000 ¹	126-206	0,5-1	251-333	1,1-1,4	153-253	0,6-1,0	31	0,1
ω3 HUFA (mg)	900 ³ 200 ⁴	122-190	14-21 61-95	250-300	28-33 125-150	158-259	18-29 79-130	56	6 28
EPA + DHA (mg)	250 ²	100-164	40-78	188-249	75-100	128-212	51-85	48	19

^a Πείραμα αξιολόγησης των παραμέτρων ποιότητας φέλου εκτρεφόμενων κρανιών (*Argyrosomus regius*) με σπηρέσια διαφορετικής λιποπερικεκτικότητας, ^b Πείραμα επίδρασης της ανάπτυξης στη ποιότητα εκτρεφόμενων κρανιών, ^c Πείραμα οργανοληπτικής και χημικής αξιολόγησης της ποιότητας εκτρεφόμενων κρανιών διαφορετικού μεγέθους.

¹ Dietary Guidelines for Americans (2005)

² Dietary Guidelines for Americans (2010)

³ Συνιστώμενη πρόσληψη για άτομα με καρδιακά νοσήματα (Holub & Holub, 2004)

⁴ Ruxton et al., 2004

* Συνιστώμενη ή τυπική ημερήσια πρόσληψη

Ζ) Πιθανή προέλευση αλδευδών από ακόρεστα λιπαρά οξέα

Λιπαρό οξύ	Θέση υδροξειδίου και υπεροξειδίου	Παραγόμενη αλδεύδη
Ελαιικό οξύ (18:1ω9)	C11	Οκτανάλη
	C8	2-Ενδεκανάλη
	C9	2-Δεκανάλη
	C10	Εννεανάλη
Λινελαϊκό οξύ (18:2ω6)	C13	Εξανάλη
	C9	2,4-Δεκαδιενάλη
	C11	2-Οκτενάλη
Λινολενικό οξύ (18:3ω3)	C16	Προπανάλη
	C14	2-Πεντανάλη
	C12	2,4-Επταδιενάλη
	C13	3-Εξανάλη
	C11	2,5-Οκταδιενάλη
Αραχιδονικό οξύ (20:4ω6)	C9	2,4,7-Δεκατριενάλη
	C15	Εξανάλη
	C13	2-Οκτενάλη
	C12	3-Εννεανάλη
	C11	2,4-Δεκαδιενάλη
	C10	2,5-Ενδεκαδιενάλη
C7	2,5,8-Δεκατριενάλη	