



Sveučilište u Zadru
Universitas Studiorum
Jadertina | 1396 | 2002 |

Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu



Metode vrednovanja kvalitete smrznutih proizvoda iz ribarstva

Studija

Priredili: Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu Sveučilišta u Zadru i
Ribarska zadruga Omega 3 – Organizacija proizvođača

Zadar, studeni 2022.

Sadržaj:

1. UVOD	1
1.1. Ulov srdele u Jadranu	1
1.2. Uređenje tržišta male plave ribe	2
2. PRERADA SITNE PLAVE RIBE.....	4
2.1. Riboprerađivačka industrija u Republici Hrvatskoj	4
2.2. Metode u preradi sitne plave ribe	5
2.3. Individual Quick Frozen - IQF (Metoda individualnog brzog smrzavanja).....	6
3. METODE PROCJENE KVALITETE SMRZNUTE RIBE	8
3.1. Zakonodavni okvir i higijena u preradi ribe	8
3.2. Indikatori kvalitete smrznute ribe.....	9
3.3. Metodologija analiza svježe i smrznute ribe	12
4. ZAKLJUČAK	13
5. Literatura:	15

1. UVOD

Ova studija je napravljena u sklopu pilot projekta: „Vrednovanje visokokvalitetne smrznute srdele za ljudsku ishranu”. Studiju su zajedno izradili djelatnici Odjela za ekologiju, agronomiju i akvakulturu Sveučilišta u Zadru i RZ Omega 3 - Organizacija proizvođača – O3OP.

Cilj istraživanja u ovom projektu je bio utvrditi komparativne razlike u promjeni kvalitete između srdele koja je skladištena kao svježa (0 - 3 °C) i IQF smrznute srdele. Pomoću kemijskih i mikrobioloških metoda napravljena je komparacija čime su se pratili određeni kvalitativni parametri u svrhu ocjenjivanja srdele kao prehrambenog proizvoda.

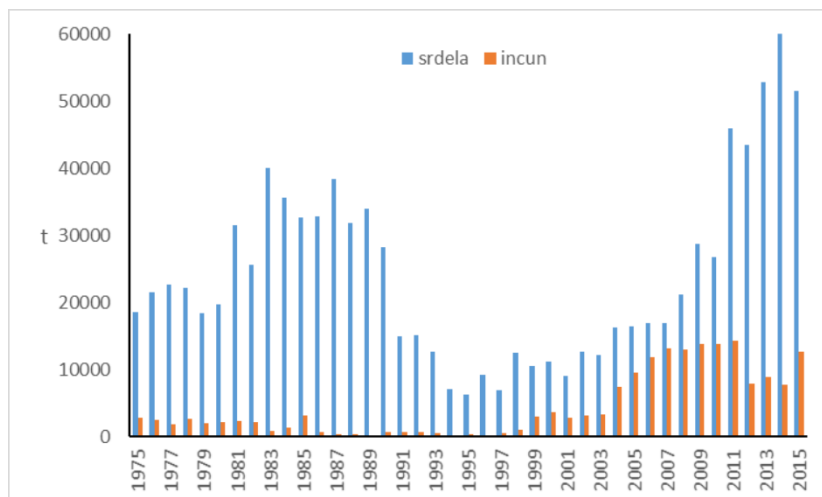
Svrha istraživanja bila je kvalitativno vrednovati IQF smrznutu srdelu kao novi kvalitetni prehrambeni proizvod. Vrednovanjem vremenskih promjena u kemijskim, mikrobiološkim i organoleptičkim svojstvima IQF smrznute srdele dobivena je procjena trajnosti kvalitativnih svojstava ribe.

1.1. Ulov srdele u Jadranu

Sitna plava riba, poput srdele i inćuna predstavlja 25 % ukupnog ulova ribe u svijetu, a važna je i za dobrobit mnogih obalnih zajednica, pogotovo u zemljama u razvoju (Alheit i Peck, 2019.). Srdela je važna ribolovna vrsta na sjeveroistočnom i centralnom Atlantiku, te Mediteranu i Jadranu. Od 1950. ulov srdele se neprestano povećava. Prema podacima Organizacije za prehranu i poljoprivredu (FAO, 2021.) najveći ulov ove vrste u svijetu bio je 1989. godine kad je ulovljeno više od 1 500 t srdele. Srdela je jedna od najbrojnijih i komercijalno najvažnijih riba u Jadranskom moru (Sinovčić, 2001; Mustać i Sinovčić, 2009; Maltar-Strmečki i sur., 2013.). Sezona lova na srdele počinje krajem ožujka, i traje sve do prosinca. No, srdele se love i u zimskim mjesecima, najčešće na dubinama od 15 do 85 metara. Tijekom hladnijih mjeseca povlači se u dubinu te se udaljava od kopna u otvorene vode Jadranskog mora (Poljević, 1955.).

Kako bi se održali stokovi sitne plave ribe unutar sigurnih bioloških granica, Ministarstvo poljoprivrede, Uprava ribarstvo, donosi Plan upravljanja ribolovom male plave ribe okružujućom mrežom plivaricom „srdelaram“. Plan se odnosi na sva ribarska plovila koji koriste srdelare, a primjenjuje se na području ribolovnog mora Republike Hrvatske.

Prema spomenutom Planu upravljanja ribolovom male plave ribe (MPS, 2017.) zastupljenost srdele u ukupnom ulovu 2015. godine bila je 70,10 %. Nakon srdele slijedi inćun s tek oko 17 % (Slika 1). Što se tiče ukupnog iskrcaja, opet je srdela daleko najzastupljenija s nešto više od 50 000 t, dok je inćun bio na 12 000 t.



Slika1. Ulov srdele i incuna u Jadranu ostvarenog u razdoblju od 1975. do 2015. godine (Izvor: MPS, 2017.)

Ekonomija ulova sitne plave ribe ovisi o strukturi ulova i tržištu na koje se taj ulov plasira. U uvjetima kad je ulov stabilan uspostavlja se i stabilan odnos između ulovnog sektora i potreba tržišta. U slučaju pada prosječne cijene ulova raste potreba da se povećanjem ulova ostvari željeni financijski efekt jedne ribolovne jedinice.

Svim kategorijama je u interesu povećanje prosječne ulovne veličine ribe čime se istovremeno smanjuje minimalni potreban prosječni ulov nužan za ekonomski opstanak djelatnosti. Time ostaje i više prostora za učinkovite mjere regulacije ribolova. Povećanje prosječne veličine ulovljene ribe se može postići isključivo ograničavanjem ribolovnog napora. Cilj plana u društveno-gospodarskom smislu stoga je, u okviru bioloških granica i mogućnosti, povećati prosječnu profitabilnost po plovilu. To bi se moglo postići usklađivanjem ribolovnog napora s pokazateljima stanja resursa i, nakon što se u obzir uzmu pokazatelji, smanjenjem pritiska na resurse pružanjem mogućnosti za diversifikaciju ribolovnih aktivnosti (MPS, 2017.).

1.2. Uređenje tržišta male plave ribe

Ograničenje ulova srdele i incuna u Jadranskom moru je onemogućilo hrvatske ribare da povećaju konkurentnost na temelju povećanja produktivnosti. S druge strane konkurentnost ovisi i o sposobnosti gospodarskog rasta sektora koji izlaz mora tražiti u povećanju vrijednosti proizvoda na prvoj prodaji ili kroz dodavanje vrijednosti.

Registrirani prvokupci u RH su ribarske zadruge, razni trgovci i veletrgovci na kojima se temelji tržište proizvodima ribarstva. Ima ih oko 1 500 upisanih u registar Ministarstva poljoprivrede

(MPS, 2021.). Prodajni kanali se razlikuju ovisno o vrsti ribe. Tako bijela riba ide većinom za izvoz, dok se plava riba, osim izvoza, koristi i za daljnju preradu (MPS, 2021.).

Da bi bili konkurentni na tržištu EU, Republika Hrvatska treba popraviti planiranje, informiranje potrošača, prikupljanje i analiziranje podataka o ulovu te sljedivost proizvoda. Sljedivost podrazumijeva označavanje (lot) proizvoda. Za budući razvoj ribarstva biti će važno povezati proizvodne kapacitete, diversificirati preradu te plasirati proizvode na tržište. Održivost ribarskih stokova s jedne strane i konkurentna ribarska industrija s druge, glavni je prioritet ribarske politike EU (MPS, 2021.).

Organizacije proizvođača (OP) su definirane kao ključni čimbenici u postizanju ciljeva Zajedničke ribarstvene politike. Plan je da se kroz organizacije proizvođača potakne ulaganje u sektor ribarstva i akvakulture. Zato se organizacijama proizvođača daje ključna uloga. Uz organizacije proizvođača, kvalitetna informacija krajnjeg potrošača je vrlo važna, stoga se važnost daje boljim deklaracijama na proizvodima. Zajedničko uređenje tržišta regulirano je Uredbom (EU) broj 1379/2013 koja je stupila na snagu 1. siječnja 2014. godine (MPS, 2021.).

Organizacije proizvođača su nastale na postulatima tradicionalnih udruženja u ribarskom sektoru, poput zadruga ili kooperativa. Ciljevi tih organizacija nisu se razlikovali od današnjih, ali su koncepti bili malo drugačiji. Kako bi zaštitili svoje interese, predstavili svoje proizvode, sudjelovali u donošenju odluka, propisa i drugih akata, lakše nabavljali opremu, imali bolju logističku bazu, ribari su se oduvijek okupljali u zadruge. Na osnovu podataka iz 2013. godine, u Europskoj uniji postoje 232 priznate organizacije proizvođača, od čega su 188 u ribolovu te 44 u području akvakulture (MPS, 2021.). Jedna od takvih organizacija proizvođača u Republici Hrvatskoj je „Ribarska zadruga Omega 3 – Organizacija proizvođača“ – O3OP.

O3OP je organizacija proizvođača sa sjedištem u Kalima. Broji 16 članova, s 20 ribarskih plovila. Glavni strateški cilj O3OP-a je promicanje održivog ribarstva i zato planira smanjiti ukupni ulov na nivou cijele godine. Vrlo važna strateška odrednica O3OP-a je postići što bolju cijenu na tržištu i time omogućiti što veću otkupnu cijenu za svoje članove. To postižu boljom „premium“ kvalitetom svojih proizvoda. Zato ulažu u svoje brodove, kupuju novu opremu i poboljšavaju kvalitetu same ribe.

Tržišna strategija O3OP-a je pronalaženje novih tržišta i dodavanje vrijednosti na vlastite proizvode. Ciljevi su:

- promicanje održivih ribolovnih aktivnosti kroz smanjenje ulova i povećanje kvalitete ribe,
- izbjegavanje ili smanjivanje neželjenog ulova te zbrinjavanje istog kroz prodaju za ishranu tuna,
- doprinos sljedivosti proizvoda i informiranju potrošača, što se postiže uvođenjem HACCP-a u proces proizvodnje,
- uklanjanje nezakonitog ribarstva kroz kontinuirano osposobljavanje proizvođača i obrazovanje,
- poboljšanje uvjeta za stavljanje na tržište proizvoda, opet naglasak na „premium“ kvalitetu,
- poboljšanje gospodarske dobiti, ulaganjem u brodove i logistiku te pogon za preradu,

- stabiliziranje tržišta, podizanjem održivosti ribolova sitne plave ribe,
- doprinošenje opskrbi hranom i promicanju visoke kvalitete hrane i standarda zaštite, istovremeno doprinoseći zapošljavanju u obalnim i ruralnim područjima (O3OP, 2021.).

O3OP je prvenstveno zadruga koja je prvi kupac ribe svojih članova te im omogućuje sigurnost u prodaji i plasmanu ribe na tržište. Da bi se postigla veća kvaliteta proizvoda, a time i bolja cijena na tržištu O3OP se opremila najnovijom tehnologijom u proizvodnji smrznute ribe. U pogonu za preradu se nalaze dva IQF stroja za brzo smrzavanje ribe, te dva ledomata za pravljenje ljuskastog leda koji se koristi za poleđivanje ribe. Isto tako, brodovi su opremljeni termo bajama te pumpama za prebacivanje ribe iz mreže na brod. Time se dobilo na brzini i kvaliteti ribe koja se onda s kamionima hladnjačama vozi u pogon te se u roku od 24 sata sva smrzava.

Kako bi dodali vrijednost na proizvod O3OP je uvela ocjenjivanje srdele po kvaliteti te visokokvalitetnu srdelu označila kao „premium“ srdelu. „Premium“ srdela je srdela najbolje kvalitete, koju krasi prirodan izgled, srebrno bijeli do žućkasti škržni poklopci te bez ikakvih fizičkih oštećenja.

2. PRERADA SITNE PLAVE RIBE

2.1. Riboprerađivačka industrija u Republici Hrvatskoj

Riboprerađivačka industrija u Republici Hrvatskoj se tradicionalno nalazila uz obalu i na otocima u blizini ribolovnog područja radi blizine sirovina. Usto, omogućavala je i lokalnom stanovništvu zapošljavanje i stabilne prihode. Međutim, izgradnjom bolje infrastrukture počeo je proces premještanja postrojenja za preradu ribe u poslovne zone u zaleđu ribarskih luka. Također, pristup Europskoj uniji, a samim time i otvaranje europskog tržišta donijelo je novi zamah u industriji prerade ribe i omogućilo tehnološka poboljšanja, inovacije koje su omogućile stalni rast industrije prerade ribe (Malvarosa i sur., 2019.).

Udio male plave ribe u ukupnom ulovu morskih organizama u RH iznosi više od 80 %, a glavno odredište je upravo riboprerađivačka industrija. Iako su tradicionalne tvornice za preradu ribe u prošlosti bile uglavnom orijentirane na jednu djelatnost, danas većina tvrtki, kako bi bila konkurentnija, razvija nove strategije, diversificira proizvodnju, te se uključuje i u trgovinu i distribuciju svojih proizvoda na tržište (Malvarosa i sur., 2019.).

Riblje meso se, zbog svojih energetske i biološke kvalitete, ubraja u visokokvalitetnu hranu s najvišim prehrambenim vrijednostima. Kvaliteta ribljeg mesa proizlazi iz njegova kemijskog sastava koji je sličan sastavu mesa toplokrvnih životinja, ali s određenim specifičnostima koje mu daju visoku nutritivnu vrijednost (Treer i sur., 1995.). Riba je jedan od glavnih izvora životinjskih proteina. Bogata je mastima i proteinima koje sadrže mnoge esencijalne aminokiseline te masne kiseline potrebne organizmu za odvijanje normalnih metaboličkih funkcija. Riba sadrži malo vezivnog tkiva, u odnosu na druge životinje, i nema elastina. U tablici 1. vidimo usporedni prikaz

kemijskog sastava i energijske vrijednosti važnijih vrsta riba u odnosu na pojedine vrste mesa (Treer i sur., 1995.).

Tablica 1. Usporedni kemijski sastav i energijska vrijednost riba i mesa toplokrvnih životinja

Namirnica	Mast (%)	Protein (%)	Voda (%)	J (u 100 g)
Junetina	15,4	18,8	64,8	895,5
Svinjetina	22,1	17,2	60,0	1120,2
Piletina	11,0	19,1	68,7	731,5
Inćun	6,0-27,1	12,8-18,1	52,2-77,6	-
Srdela	2,6	16,8	76,5	401,3
Orada	1,2	19,8	78,5	376,2
Lubin	1,5	16,5	79,0	514,1
Šaran	4,3-20,9	10,7-14,4	63,0-79,0	514,1-1070,0
Pastrva	3,8	20,0	75,0	491,1

Izvor: Treer i sur. (1995.)

Omega 3 masne kiseline su jedna od značajnijih sastojaka ribe, a pripadaju skupini esencijalnih masnih kiselina (Cvrtila i Kozačinski, 2006.). Najbitnije karakteristike mesa ribe za preradu su: meso je hranjivo i bogato hranjivim sastojcima, organizam je masovan i pristupačan, meso nije otrovno niti štetno za ljudsko zdravlje, lako za pripremu i preradu, pogodno za bilo koji način konzerviranja, meso je kompaktno, privlačne boje i ukusa (Šoša, 1989.).

2.2. Metode u preradi sitne plave ribe

Prerada ribe obuhvaća niz kemijskih, bioloških, fizikalnih i tehničkih metoda. Osim produljenja trajanja ribe, bitno je i zadržavanje kvalitete. Preradom se stvara i širi asortiman proizvoda što proizvođačima omogućuje bolje iskorištavanje potencijala te mogućnost prilagodbe i odgovora na različite zahtjeve tržišta. Ovisno o intenzitetu djelovanja razlikujemo djelomično i potpuno konzerviranje. Djelomičnim se samo usporava razvoj bakterija, dok se potpunim konzerviranjem potpuno uništavaju mikroorganizmi uzročnici kvarenja. Ovisno o svojstvima djelovanja razlikujemo fizikalne, kemijske i kombinirane postupke konzerviranja (Šoša, 1989.). U fizikalne spadaju: konzerviranje niskim i visokim temperaturama, sušenjem te raznim zračenjima. Kemijske metode su: soljenje, dimljenje i mariniranje. U konzerviranje visokim temperaturama spadaju pasterizacija i sterilizacija, a niskim hlađenje i smrzavanje.

Pri konzerviranju niskim temperaturama razlikujemo hlađenje i smrzavanje (Šoša, 1989.). Hlađenje je postupak konzerviranja na temperaturu od 0 do 4 °C. Ovim postupkom možemo ribu

sačuvati najviše par dana, a da bi produžili trajanje ribu smrzavamo na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Riba se hladi s ledom i hladnom vodom. Najčešće se koristi ljuskasti led i hladna morska voda. Međutim, Losada i sur. (2006.) su utvrdili da hladna emulzija leda i voda, tzv. bljuzga, bolje hladi ribu, odnosno brže spušta temperaturu i inhibira stvaranje bakterija. Aktivnosti raznih bakterija prestaju sa smanjenjem temperature, pa tako aktivnost bakterija truljenja prestaje na $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, proteolitičkih enzima na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ te lipolitičkih na $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sitnu plavu ribu, dakle, smrzavamo do $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok samo masniju ribu smrzavamo na $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

U tehnologiji smrzavanja razlikujemo: smrzavanje u struji hladnog zraka, smrzavanje pomoću pločastih isparivača te kontaktno smrzavanje. Kontaktno smrzavanje je slabo razvijeno jer je dosta skupo. Većinom se koristi suhi led i tekući dušik, a vrijeme smrzavanja je jako kratko, od 3 do 5 minuta. Puno veća je primjena smrzavanja u pločastim isparivačima. Postoji više tipova uređaja, a riba se smrzava tako da se stavi u kalupe dok se rashladno sredstvo nalazi u stijenci uređaja. Unutar uređaja su temperature oko $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a vrijeme smrzavanja je 2 do 3 sata. Najčešća vrsta smrzavanja je smrzavanje u struji hladnog zraka. Postoje dva tipa smrzavanja: kontinuirano i nekontinuirano (Šoša, 1989.). Nekontinuirano je smrzavanje u tzv. tunelima gdje se riba slaže u ribarske sanduke i na palete te, u struji hladnog zraka, smrzava oko 8 sati. Nedostatak ovakvog smrzavanja je taj što se površinski sloj smrzne puno ranije nego unutarnji, a isto tako se riba smrzava u tzv. bloku, zalijepljena jedna uz drugu. Kod kontinuiranog smrzavanja imamo pokretne trake na koje se riba stavlja te se smrzava jedna po jedna, svaka zasebno, a trajanje je puno kraće, oko 15 minuta. Takva vrsta smrzavanja je relativno novi postupak i naziva se IQF – individual quick frozen. Temperatura unutar stroja je oko $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a riba izlazi iz stroja smrznuta na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

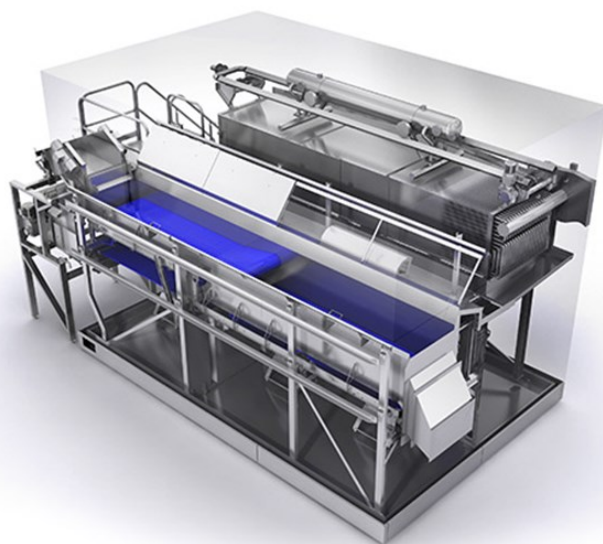
Važno je napomenuti i da je uskladištena smrznuta riba podložna raznim procesima te se u svrhu zaštite ribe od vanjskih utjecaja provode razne mjere očuvanja kvalitete. Osim smrzavanja u bloku te pakiranja omotača nepropusnog na paru, kod IQF smrzavanja, kvaliteta smrznute ribe produžuje se glaziranjem. Glaziranje je postupak nanošenja tankog sloja ledene vode na cijelu površinu ribe (Šoša, 1989.). Žoldoš i sur. (2011.) su utvrdili da količina glazure od 10 do 15 % uz stabilne uvjete smrzavanja znatno utječe na usporavanje oksidacije masti u ribi, a time i na kvalitetu mesa smrznute ribe.

2.3. Individual Quick Frozen - IQF (Metoda individualnog brzog smrzavanja)

Individualno brzo smrzavanje ribe je noviji način dubokog smrzavanja ribe. Riba se u kratkom roku, nekih 10 do 15 minuta, smrzava na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Karakteristika ovakvog načina smrzavanja je efikasan prijenos hladnog zraka što, uz malu veličinu samog proizvoda, pridonosi brzom stvaranju leda u cijelom proizvodu i, posljedično, zadržavanju kvalitete (George, 1993.). Isto tako, Songsaeng i sur. (2010.) su utvrdili da se pri IQF smrzavanju najmanje oštećuje tkivo proizvoda. Također, IQF je i ekonomičniji način smrzavanja, nego klasično smrzavanje, npr. u bloku (Shenoy i Pillai, 1971.). Meso ribe je prilikom smrzavanja u IQF-u skladnije, konzistentnije, čvršće i zadržava više vlage nego prilikom sporog smrzavanja u bloku (Bland i sur., 2018.).

IQF zamrzivači su, dakle, strojevi u kojima se proizvod u struji hladnog zraka zamrzava na vrlo niske temperature (Slika 2). Proizvod, u ovom slučaju riba, se ubacuje u bazene s hladnom vodom iz kojeg trake vode unutar stroja (Slika 3). U stroju se riba zamrzava i nakon 10 do 15 minuta izlazi

smrznuta iz stroja. Neki proizvođači rabe i glaziranje kako bi još dodatno zaštili ribu od bakterija i isušivanja prilikom spremanja u duboko zamrznute komore.



Slika 2. IQF – FlowFreeze (Izvor: Internetska stranica JBT)



Slika 3. IQF bazen s ribom (Izvor: Internetska stranica RZ Omega 3)

3. METODE PROCJENE KVALITETE SMRZNUTE RIBE

3.1. Zakonodavni okvir i higijena u preradi ribe

Svaka tvar ili proizvod koji se može preraditi, djelomično preraditi ili ne preraditi, a namijenjen je za konzumaciju, naziva se hrana. Riba spada u primarne proizvode hrane (NN 115/18, 2018.). Da bi hranu stavili na tržište mora biti zdravstveno ispravna. Hrana je zdravstveno neispravna ako se pokaže da je štetna za zdravlje i neprikladna za prehranu ljudi. Zdravstveno ispravna namirnica mora imati karakteristična svojstva (miris, okus, konzistencija), mora imati zadovoljavajuću biološku vrijednost, mora biti originalno zapakirana, mora sadržavati propisanu deklaraciju. Ne smije sadržavati nikakve štetne tvari (teški metali, antibiotici) kao ni štetne mikroorganizme, parazite niti mikotoksine. Isto tako ne smije biti ni mehanički zagađena, obojena ili konzervirana nedopuštenim tvarima, ozračena iznad propisanih granica te patvorena (NN 115/18, 2018.). Sljedivost je mogućnost identificiranja proizvoda, praćenje porijekla materijala i sirovina, te povijesno praćenje procesa proizvodnje, prerade, distribucije i prodaje. Sljedivost mora biti uvedena u svakoj fazi proizvodnje, prerade i distribucije hrane. Usko je povezana i s obranom hrane. Obrana hrane je sustav usmjeren na prepoznavanje rizika vezanih uz namjerno ugrožavanje zdravstvene ispravnosti hrane. Hrvatska agencija za hranu je pravna osoba osnovana od strane vlade Republike Hrvatske, a zadaća joj je znanstvena procjena rizika te izrada studija u području sigurnosti hrane (NN 115/18, 2018.).

Sve mjere i uvjeti potrebni za kontrolu opasnosti i osiguranje prikladnosti hrane za prehranu ljudi podrazumijevaju higijenu hrane (NN 99/07, 2007.). Za higijensku ispravnost hrane je odgovoran subjekt u poslovanju s hranom. Najvažnije je održavati zdravstvenu ispravnost hrane kroz cijeli lanac prehrane. Da bi to osigurao, subjekt u poslovanju s hranom provodi postupke koji se temelje sustavu analize opasnosti i kritičnih kontrolnih točaka (eng. HACCP), zajedno s primjenom dobre higijenske i proizvođačke prakse (NN 99/07, 2007.).

Načela sustava HACCP su:

- definiranje svih opasnosti koje se sprječavaju, uklanjaju ili smanjuju na prihvatljivu razinu;
- definiranje kritičnih kontrolnih točaka;
- definiranje kritičnih granica na kritičnim kontrolnim točkama;
- definiranje i provedba postupaka praćenja kritičnih kontrolnih točaka;
- definiranje korektivnih mjera;
- definiranje postupaka za provjeru učinkovitosti navedenih mjera;
- implementacija i vođenje dokumentacija i svih potrebnih evidencija (NN 99/07, 2007.).

Osim sustava HACCP u svijetu postoje još neki sustavi koje se također odnose na sigurnost hrane. Neki od najvažnijih su: ISO i FSSC 22000 sustav upravljanja sigurnošću hrane), IFS, BRC, Kosher,

Halal. Važna stavka u upravljanju kvalitetom je i naobrazba djelatnika u proizvodnji hrane (NN 99/07, 2007.).

3.2. Indikatori kvalitete smrznute ribe

Indikatori kvalitete ribljeg mesa korišteni u ovom istraživanju su kemijska analiza uzoraka, mikrobiološka analiza, određivanje strukture i sastava masnih kiselina, zatim histamina u mesu ribe, udjela zasićenih masnih kiselina u ukupnim mastima te peroksidni broj i tiobarbiturni test. Kemijska analiza mesa obuhvaća sadržaj bjelančevina, vode, masti, pepela, ugljikohidrata, soli i energetska vrijednost. Količina bjelančevina u ribi varira između 12 do 24 %, no njihova je vrijednost u lakšoj probavljivosti, boljem iskorištenju te pogodnijem aminokiselinskom sastavu (Cvrtila i Kozačinski, 2006.). Brzim smrzavanjem ribe ne dolazi do većih promjena u bjelančevinama (Ghaly i sur., 2010; Žoldoš i sur., 2011.), no sporijim tehnikama smrzavanja može doći do denaturacije bjelančevina, a samim time i do narušavanja kvalitete mesa ribe (Graham, 1982; Arannilewa i sur., 2005.).

Kad govorimo o količini masti u ribi, tu dolazimo do velikih varijacija. Ovisno o vrsti ribe i veličini iste, dolazimo do raspona od 1 do 22 %. Tako kod srdele imamo količinu masti od 2 do 17 %, inćuna 1 do 19 %, tune 4 do 16 %, a bakalara samo 0,1 do 1 % (Cvrtila i Kozačinski, 2006.).

Količina masti ovisi i o vremenu ulova. Romotowska i sur. (2016.) su utvrdili veću količinu masti kod atlantske skuše u kolovozu nego u rujnu. Kod jadranske srdele najveće količine masti utvrđene su u jesenskim mjesecima (15 %), ljeti su utvrđene dvostruko manje količine, a najmanje masti pronađeno je u zimskoj i proljetnoj srdeli, tek oko 1 % (Marin i sur., 2010.). Mustać i Sinovčić (2009.) te Šimat i sur. (2020.) su, međutim, dobili nešto drugačije rezultate. Najmasnija srdela bila je ljetna, između lipnja i rujna, jesenska je bila manje masna, dok su zimska i proljetna srdela bile najmanje masne.

Prema dosadašnjim istraživanjima, smrzavanjem i skladištenjem ribe na dulje vrijeme dolazi do smanjenja količine masti u ribi (Arannilewa i sur., 2005; Žoldoš i sur., 2011; Chavez-Mendoza i sur., 2014; Romotowska i sur., 2016.). Chavez-Mendoza i sur. (2014.) su otkrili i da vrijeme smrzavanja utječe na količinu masti u ribi. U njihovom istraživanju kalifornijske pastreve koncentracija masnih kiselina i ukupnih masti ovisile su o vremenu smrzavanja. Brže vrijeme smrzavanja nije značajno promijenilo količinu masti na razini ($p < 0,05$), dok se sporijim smrzavanjem smanjila i mast u ribi. Smanjenjem ukupne masti došlo je i do smanjenja nezasićenih masnih kiselina, dok se udio zasićenih povećao. Slične rezultate dobili su i Pirestani i sur. (2010.) koji su istraživali neke vrste u Kaspijskom moru.

Voda u mesu ribe se kreće u rasponu od 60 do 80 %, dok se energetska vrijednost kreće od 300 kJ/100g kod bakalara do 600 kod tune. U visokoj količini vode nalazimo i jedan od razloga brzog kvarenja ribe. Slična situacija je i kod slatkovodnih vrsta. Kemijski sastav se i kod njih kreće u sličnom sastavu kao i kod morskih riba. Vrijednosti veoma variraju ovisno o vrsti ribe (Ćirković, 2012.). Smrzavanjem ribe, voda u ribi se počinje smrzavati, odnosno pretvarati u led. Pa tako se na -5 °C smrzne 70 % vode (Johnston i sur., 1994.), a na -25 °C do 95 % vode (Ghaly i sur., 2010.). Preostalih 5 % vode ostaje u mesu ribe u obliku amino skupina bjelančevina te vodikovih veza

(Garthwaite, 1997.). Bržim smrzavanjem nastaju manji kristalići leda i manje se narušava kvaliteta mesa ribe (Ghaly i sur., 2010.).

Bakterije, kao što su *E. Coli*, *Salmonella spp*, *Staphylococcus spp*, *Pseudomonas*, su povezane s lošim higijenskim uvjetima prilikom manipuliranja ribom (Ganguly i Bordoloi, 2014.) i neadekvatnim uvjetima skladištenja (Tahsin i sur., 2017.). Otprilike 60 % bakterija umire tijekom smrzavanja na -12 °C, dok preostale bakterije ostaju u ribi (Rahman i Velez-Ruiz, 1999.). Međutim, smrzavanjem na -20 °C smanjuje i aktivnost nekih preostalih bakterija u ribi, kao što su bakterije iz roda *Salmonella* ili *Listeria* (Raj i Liston, 1961; Miladi i sur., 2008.). Sprječavanje temperaturnih kolebanja, kao i stresa, kod smrznute ribe je važno da bi se zadržala kvaliteta mesa te onemogućio razvoj bakterija (Žoldoš i sur., 2011.).

Histamin je biogeni amin koji nastaje bakterijskom dekarboksilacijom esencijalne aminokiseline histidina (Nosić i Krešić, 2015.). Histamin se razvija pri temperaturi od 20 °C, a ubrzano nastajanje histamina je primijećeno kod temperature 25 °C (Bogdanović i sur., 2009.). Histamin se odlikuje velikom rezistencijom na visoke temperature, čak može izdržati i do 200 °C (Daisuke, 2014.). Međutim, pravilno rukovanje tijekom izlova i održavanje hladnog lanca (0 – 4 °C) prilikom manipuliranja ribom, trebali bi uspješno suzbiti stvaranje histamina (Nosić i Krešić, 2015.).

Oksidacija masti je najveća promjena mesa ribe nakon ulova. Oksidacijom masti nastaju peroksidi i druge tvari lipidne oksidacije koje pomoću TBARS (Thiobarbituric acid reactive substances) testa daju tiobarbiturate (Tahsin i sur., 2017.). Proces oksidacije u hrani koja sadrži masti dovodi do užeglosti (Šimat i sur., 2009.). Užeglost se očituje karakterističnim mirisom, okusom i bojom mesa ribe. Usporavanje oksidacije je bitno, kako za potrošača, tako i za proizvođača (Mendes i sur., 2009.). Za određivanje indeksa oksidacije koristi se tiobarbiturna kiselina. Najčešća metoda je određivanje sekundarnih produkata lipidne oksidacije, npr. malondialdehida, tiobarbiturnim testom – TBARS (Šimat i sur., 2009.).

Oksidaciju masnih kiselina u tkivu smrznute ribe su prikazali Saldanha i sur. (2008.) u istraživanju brazilske srdele (*Sardinella brasiliensis*). Filete brazilske srdele su smrznuli na -18°C, koristeći standardan zamrzivač iz kućanstva, kroz vremenski period od 120 dana sa uzorkovanjem 30., 60., 90., i 120. dan. Uzorci 120. dan za rezultat su nakon odmrzavanja pokazali trend porasta SFA (2.3%) te smanjenje MUFA (23.45%) i PUFA (28%). Od polinezasićenih su se najviše smanjile EPA (31.17%) i DHA (26.77%). Indeksi poput n3/n6 omjera je varirao od 3.5 do 3.8 prilikom čega je zadržao zadovoljavajući rezultat po pitanju ljudskog zdravlja. Polyene indeks (EPA + DHA/C16:0) se koristio za prikaz oksidacijskih procesa u sastavu masti, konstantno smanjenje je prikazano razmjerno danima skladištenja. Zanimljive rezultate su također dobili Karami i sur. (2012.) na smrznutim (-18°C) filetima crvene tilapie, skladištene kroz 150 dana. Imali su veću koncentraciju PUFA u odnosu na SFA masne kiseline u svježim uzorcima, međutim taj omjer se pokazao obrnutim u smrznutim uzorcima nakon 120 dana. Omjer n3/n6 (0.59-0.49), polyene indeks (0.45-0.20), PUFA (26.02%) i PUFA/SFA (1.23-0.82) je pokazao konstantan trend smanjenja u ovisnosti o vremenu skladištenja dok SFA i MUFA pokazuju blagi porast u udjelima. Chávez-Mendoza i sur. (2014.) u jednom komparativnom istraživanju Kalifornijske pastrve (*Oncorhynchus mykiss*) rađena je usporedna analiza sastava masnih kiselina u svježem stanju pastrve čuvane u smrznutom stanju u trajanju od 45 i 90 dana. Naime uzevši u obzir da je Kalifornijska pastrva peta

po volumenu proizvodnje zbog optimalnih uvjeta za uzgoj i također visoko kvalitetnog nutritivnog sastava, najviše visokog postotka omega-3 masnih kiselina, pratile su se količine zasićenih (SFA), mononezasićenih (MUFA) i polinezasićenih (PUFA) masnih kiselina. Rezultati su bili i više nego zanimljivi, koncentracije SFA i MUFA u smrznutom stanju su se povisile za 32.63% i 9.25%, dok su se razine PUFA snizile za 25.3%, omega-6 za 12.4% i omega-3 za 32.55%. Dugoročno smrzavanje u slučaju Kalifornijske pastrve je znatno utjecalo na degradaciju kvalitete mesa, posebice omega-3 masnih kiselina koje su vrlo bitne za ljudsku konzumaciju. Slične rezultate donose Agustinelli i suradnici (2014.) na lokardi (*Scomber japonicus*) iz Atlantskog oceana koja je smrznuta na -19°C te skladištena na vremenski rok od godinu dana. Pratile su se promjene TVBN-a, sastav masnih kiselina, konc. tiobarbiturine kiseline i promjene u boji. Nakon godinu dana, rezultati su pokazali enzimatsku aktivnost koja se očitala kroz povećanje koncentracije TVBN-a paralelno sa vremenom provedenim u skladištu. Višestruko nezasićene masne kiseline i omega-3 masne kiseline (EPA i DHA) su pokazale trend smanjenja. Rezultati su pokazali bitne promjene u sastavu masnih kiselina, posebice višestruko nezasićenih (PUFA) i omega-3 masnih kiselina zbog procesa oksidacije masti u smrznutom stanju. Vizualno je tkivo ribe promijenilo boju na način da je poprimilo tamniju nijansu.

Prema dosadašnjim istraživanjima samo smrzavanje se nije pokazalo u potpunosti učinkovitim kada je u pitanju očuvanje degradacije višestruko nezasićenih masnih kiselina. Međutim smrzavanje uz glaziranje se pokazalo efikasnijim. Prema radu Žoldoša i suradnika (2011.), glaziranje aljaške kolje (*Theragra chalcogramma*) je pozitivno utjecalo na usporavanje lipidne oksidacije tijekom skladištenja u odnosu na standardno smrzavanje bez glaziranja. Međutim uvjeti u kojima je proizvod skladišten kao i sam proces odmrzavanja imali su također veliki utjecaj. Kolebanja temperature tijekom skladištenja i sporiji proces odmrzavanja poništava pozitivan utjecaj glaziranja.

Kod izbora načina zamrzavanja proizvoda u svrhe prezervacije, brzina smrzavanja odnosno postizanja temperature koja koči aktivnost svih mikroorganizama je ponekad i presudna kad je u pitanju rok trajanja smrznutih proizvoda. Razlog prethodno navedenome je veličina kristala leda koji se stvaraju u međustaničnim tekućinama a za rezultat mogu nađati stanicama tkiva. Otpuštanjem tekućine iz stanica tkiva za rezultat ima veći gubitak vode te ubrzanje procesa oksidacije i degradacije tkiva, posebice za vrijeme odmrzavanja proizvoda (George, 1993.). Li i suradnici (2018.) su testirali IQF metodu zamrzavanja na *Pleurotus eryngii* (Poljska krivonoška gljiva). Uzorci su se zamrznuili u prirodnoj struji hladnog zraka na -20°C brzine 8,23 m/s te IQF metodom na $-62,5^{\circ}\text{C}$, zatim su bili odmrzavani na tri načina; prirodnom konvekcijom zraka pri sobnoj temperaturi ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$), u struji vode na 4°C i mikrovalnom na 620W. Rezultati u svim uvjetima su pokazali usporenje odmrzavanja iznad 0°C , nadalje uzorcima smrznuti u struji hladnog zraka je trebalo 3.92 minute duže da postignu temperature od 4°C u odnosu na one smrznuti IQF metodom. Brže odmrzavanje uzoraka zamrznutih IQF metodom u odnosu na onu u struji hladnog zraka, možemo pojasniti činjenicom da za odmrzavanje većih kristala leda u tkivima je potrebno i više vremena. Zadržavanje vode u tkivima je u IQF smrznutim uzorcima također bilo veće u odnosu na one smrznute u struji hladnog zraka. Rad je u konačnici pokazao da se IQF metodom uistinu stvaraju puno manji kristalići leda u tkivima, zbog brzine zamrzavanja, što rezultira puno boljim očuvanjem nutritivne kvalitete proizvoda pa i njenog roka skladištenja.

3.3. Metodologija analiza svježe i smrznute ribe

Kemijska i mikrobiološka analiza uzoraka je u ovom istraživanju napravljena u Zavodu za javno zdravstvo Zadar, službi za zdravstvenu ekologiju i zaštitu okoliša. Uzorci su prikupljeni i analizirani u laboratoriju za obavljanje analiza hrane i hrane za životinje u svrhu službene kontrole prema rješenju Ministarstva poljoprivrede KLASA: UP/I-322-01/17-01/94; URBROJ: 525-10/0729-18-3 od 24. rujna 2018.

Kemijska analiza fileta srdele napravljena je u laboratoriju za kemiju namirnica. Bjelančevine su se analizirale digestijom i titracijom akreditiranom modificiranom metodom PO-7.2/73 01/2, prema normi HRN ISO 1871/2017. Masti, voda i pepeo odredili su se vlastitim metodama u fleksibilnom području akreditacije. Masti su određivane ekstrakcijom i gravimetrijom pomoću modificirane metode PO-7.2/50 01/2 prema normi HRN ISO 1443:1999. Voda je određena vlastitom modificiranom metodom PO-7.2/56 01/3, prema normi HRN EN ISO 712:2020. Ukupni pepeo je spaljen te određen gravimetrijom vlastitom modificiranom metodom PO-7.2/74 01/1, prema normi HRN EN ISO 2171:2010.

Modificiranom metodom "PO-7.2/50 01/2 02.09.2019" korištenjem ekstrakcije i gravimetrije su dobivene vrijednosti masnih kiselina prema odredbi "HRN ISO 1443:1999", dok je ukupna količina masti određena prema odredbi "ISO 1443:1973".

Mikrobiološka analiza napravljena je u laboratoriju za mikrobiologiju namirnica. Sulfitreducirajuće bakterije rađene su vlastitim metodama akreditiranog laboratorija, dok su se Enterobacteriaceae odredile metodom HRN EN ISO 21528-2:2017, a Salmonella spp. HRN EN ISO 6579-1:2017. Količine bakterija su izražene u cfu/g što označava procjenu broja održivih bakterija u gramu uzorka. Brojanje s jedinicama koje tvore kolonije zahtijeva uzgoj mikroba i broji samo održive stanice, za razliku od mikroskopskog pregleda koji broji sve stanice, žive ili mrtve. Kad se kolonije bakterija gledaju vizualno nije sigurno da li je kolonija nastala iz jedne ili skupine stanica. Tako se rezultati izražavaju kao jedinice koje formiraju kolonije da bi se smanjila ta nesigurnost.

Ostale analize, histamin, masne kiseline, peroksidni broj i TBARS test, rađene su u veterinarskome zavodu u Splitu, u laboratoriju za analitičku kemiju i rezidue. Histamin se utvrđivao HPLC metodom HRN EN 19343:2017 (EN 19343:2017 modificirana metoda, 26.04.2019.), s granicom kvantifikacije na 2,1 mg/kg. Tiobarbiturati su se određivali TBARS testom, metodom S-3-SOP-86 Rev.00, a peroksidni broj S-3-SOP-51 Rev.01. Ukupna mast određena je akreditiranom metodom HRN ISO 1443:1999 Z-I-4-N 02 Rev.08, a zasićene masne kiseline HRN EN ISO 12966-2:2017; HRN EN ISO 12966-4:2015 Z-I-4 N 22 Rev.05.

4. ZAKLJUČAK

Očuvanje kvalitativnih svojstva jedna je od glavnih zadaća metoda konzervacije. Uz prezervaciju makrokonstituenata, prerada ribe bazira se i na sprječavanju kontaminacije mikroorganizmima. Konzervacijom se pokušavaju zaštititi kemijska svojstva srdele na temelju koje ona dobiva važnost i cijenu na tržištu.

Glavni cilj ovog istraživanja bio je ukazati na moguću promjenu i/ili degradaciju kvalitativnih parametara srdele prilikom korištenja IQF tehnologije u odnosu na svježe ribe. Rezultatima istraživanja nisu utvrđena nikakva značajna odstupanja u kvalitativnim parametrima, ali je pokazana signifikantna vrijednost u tiobarbiturnom testu odnosno stupnju oksidacije ribe odrađenom na svježim jedinkama.

Svježa i smrznuta IQF srdela se po mikrobiološkim kriterijima ne razlikuju značajno. Oba proizvoda su bila mikrobiološki ispravna. Svježa riba čuvana poledena u hladnom lancu upija vodu što krajnjem potrošaču daje proizvod manje nutritivne vrijednosti. Povećanjem količine vode u svježoj ribi, značajno se smanjuje količina masti. Analiza rezultata IQF tehnologije smrzavanja nije prikazala signifikantnu promjenu kemijskih parametara kao ni značajnu promjenu stupnja oksidacije.

Masne kiseline su se pokazale osjetljivije na oksidaciju proporcionalno višoj nezasićenosti i većoj brojnosti ugljikovih atoma u lancu kroz vrijeme i u oba uvjeta uzorkovanja. Srdela kao plava riba, ujedno bogatija visokonezasićenim masnim kiselinama, pokazala je veću osjetljivost na oksidacijske procese kroz vrijeme usporedno s ostalim vrstama organizama. Svježa srdela, skladištena kroz 5 dana na 0°C, za rezultat je pokazala degradacijske procese sa značajnim utjecajem na sastav i strukturu masnih kiselina u tkivu ribe. IQF metoda smrzavanja je značajno usporila degradacijske procese u tkivu ribe, međutim nije ih skroz i prekinula, prilikom čega uzorci prate isti trend u sastavu i strukturi masnih kiselina kroz 120 dana. Temperatura smrznutog proizvoda (-18°C) se pokazala kao nedovoljna da bi se u potpunosti prekinule enzimatske i oksidacijske aktivnosti i procesi.

Navedene metode koje su korištene u ovom istraživanju u svrhu procjene kvalitete smrznute ribe su se pokazale adekvatne, jer tek sa svim rezultatima spomenutih mikrobioloških i kemijskih metoda, te organoleptičke analize možemo objektivno uspoređivati promjene u svježoj i IQF smrznutoj ribi.

U ovom istraživanju je fokus bio usmjeren na zadržavanje visoke kvalitete srdele kao visoko vrijednog hranidbenog proizvoda. Procjena promjena na finoj skali vrednovanja je ključ za visoko postavljene kriterije kvalitete. Tražene promjene kod takve srdele se najbolje mogu vrednovati praćenjem promjena u zastupljenosti visoko nezasićenih masnih kiselina. Ova metoda je ukazala na učinkovito produljenje kvalitete IQF smrznute srdele, uz zadržavanje početne kvalitete u periodu od 60 dana i na taj način objektivno potvrdila pretpostavke s kojima se ušlo u projekt.

Stoga, IQF metoda smrzavanja predstavlja izrazitu konkurentnost usporedno ostalim metodama smrzavanja sa potencijalom široke primjene u prerađivačkim industrijama. IQF smrznuta srdela

kao proizvod, konkurira svježim proizvodima srdele iz ribarstva sa značajno lakšim odgovorom industrije na ponudu i potražnju tržišta.

5. Literatura:

- Agustinelli, S.P., Yeannes, M.I., (2014.) Effect of Frozen Storage on Biochemical Changes and Fatty Acid Composition of Mackerel (*Scomber japonicus*) Muscle, Journal of Food Research, Vol. 4, No. 1
- Alheit, J., Peck, M.A. (2019.) Drivers of dynamics of small pelagic fish resources: biology, management and human factors. Marine Ecology Progress Series, 617, 1-6.
- Arannilewa, S.T., Salawu, S.O., Sorungbe, A.A., Ola-Salawu, B. B. (2005.) Effect of frozen period on the chemical, microbiological and sensory quality of frozen tilapia fish (*Sarotherodon galiaenus*). African Journal of Biotechnology, 4(8), 852-855.
- Bland, J.M., Bett-Garber, K.L., Li, C.H., Brashear, S.S., Lea, J.M., Bechtel, P.J. (2018.) Comparison of sensory and instrumental methods for the analysis of texture of cooked individually quick frozen and fresh-frozen catfish fillets. Food science & nutrition, 6(6), 1692-1705.
- Bogdanović, T., Lelas, S., Listeš, E., Šimat, V. (2009.) Histamin i biogeni amini kao indikatori svježine ribe i ribljih proizvoda. Meso 5: 291-294.
- Chávez-Mendoza, C., García-Macías, J.A., Alarcón-Rojo, A.D., Ortega-Gutiérrez, J.Á., Holguín-Licón, C., Corral-Flores, G. (2014.) Comparison of fatty acid content of fresh and frozen fillets of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) Walbaum. Brazilian Archives of Biology and Technology, 57(1), 103-109.
- Cvrtila, Ž., Kozračinski, L. (2006.) Kemijski sastav mesa riba. Meso: prvi hrvatski časopis o mesu, 8(6), 365-370.
- Daisuke, N. (2014.) Evaluation of non-bacterial factors contributing to histamine accumulation in fish fillets. Food Control 35: 142- 145.
- Ćirković, M., Ljubojević, D., Župan, B., Bogut, I., Đorđević, V., Novakov, N., Matekalo-Sverak, V. (2012.) Usporedni prikaz kvalitete mesa nekih vrsta riba iz porodice šaranki u republici Srbiji. Ribarstvo, 70(5), 79-88.
- FAO (2019.) Report of the forty-second session of the General Fisheries Commission for the Mediterranean (GFCM), FAO headquarters, Rome, Italy, 22–26 October 2018. GFCM Report No.42. Rome. 146 pp. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO
- FAO (2021.) <http://www.fao.org/fishery/species/2910/en>
- Garthwaite, G.A. (1997.) Fish Processing Technology. Blackie Academic and Professional, Hall, GM (Ed.), 2nd Edn., Chapman and Hall, London, UK.
- Ganguly, S., Bordoloi, R. (2014.) An insight to the quality parameters in fish processing technology: A review. Ind. J. Sci. Res. and Tech. 2(3):1-3.

Ghaly, A.E., Dave, D., Budge, S., Brooks, M.S. (2010.) Fish spoilage mechanisms and preservation techniques. American journal of applied sciences, 7(7), 859.

George, R.M. (1993.) Freezing processes used in food industry. Trends in Food Science & Technology Vol. 4.

Graham, J. (1982.) Cold storage. Fish Handling and Processing, Aitken, A., IM Mackie, JH Merritt and ML Windsor (Eds.), 2nd Edn., Tony Research Station, Edinburgh, UK., ISBN, 10(0114917418), 2-78.

Johnston, W.A. (1994.) Freezing and refrigerated storage in fisheries (Vol. 340). Food & Agriculture Org.

Li, T., Lee, JW., Luo, L. (2018.) Evaluation of the effects of different freezing and thawing methods on the quality preservation of *Pleurotus eryngii*. Appl Biol Chem 61, 257–265.

Losada, V., Rodríguez, A., Ortiz, J., Aubourg, S.P. (2006.) Quality enhancement of canned sardine (*Sardina pilchardus*) by a preliminary slurry ice chilling treatment. European Journal of Lipid Science and Technology, 108(7), 598-605.

Maltar-Strmečki, N., Ljubić-Beer, B., Laškaj, R., Aladrović, J., Džaja, P. (2013.) Effect of the gamma radiation on histamine production, lipid peroxidation and antioxidant parameters during storage at two different temperatures in sardine (*Sardina pilchardus*). Food control, 34(1), 132-137.

Malvarosa, L., Carvalho, N., Guillen, J. (2019.) Scientific, Technical and Economic Committee for Fisheries (STECF). The EU Fish Processing Sector. Economic report (STECF-19-15).

Marin, M., Polak, T., Gašperlin, T., Žlender, B. (2010.) Variations in the fatty acid composition and nutritional value of Adriatic sardine (*Sardina pilchardus* Walb.) through the fishing season. Acta agriculturae Slovenica, 96/2, 95–101.

Mendes, R., Cardoso, C., Pestana, C. (2009.) Measurement of malondialdehyde in fish: A comparison study between HPLC methods and the traditional spectrophotometric test. Food Chemistry, 112(4), 1038-1045.

Miladi, H., Chaieb, K., Bakhrouf, A., Elmnasser, N., Ammar, E. (2008.) Freezing effects on survival of *Listeria monocytogenes* in artificially contaminated cold fresh-salmon. Annals of microbiology, 58(3), 471-476.

MPS (2017.) Plan upravljanja ribolovom male plave ribe okružujućom mrežom plivaricom „srdelarom“.

MPS (2021.) Ministarstvo poljoprivrede, <https://ribarstvo.mps.hr/default.aspx?id=13>

Mustać, B., Sinovčić, G. (2009.) Comparison of mesenteric and tissue fat content in relation to sexual cycle of the sardine, *Sardina pilchardus* (Walb., 1792), in the eastern Middle Adriatic fishery grounds (Croatia). Journal of Applied Ichthyology, 25(5), 595-599.

- Mustać, B., Sinovčić, G. (2010.) Reproduction, length-weight relationship and condition of sardine, *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792), in the eastern Middle Adriatic Sea (Croatia). *Periodicum biologorum*, 112(2), 133-138.
- Nosić, M., Krešić, G. (2015.) Plava riba – prednosti, ali i neki rizici konzumiranja. *Hrana u zdravlju i bolesti: znanstveno-stručni časopis za nutricionizam i dijetetiku*, 4(1), 16-27.
- NN (2007.) Pravilnik o higijeni hrane. *Narodne novine* 99/07.
- NN (2018.) Zakon o hrani. *Narodne novine* 115/18.
- O3OP, RZ Omega 3 (2021.) <https://www.rz-omega3.hr/hr>
- Poljević, B. (1955.) Srdela Jadranskog mora. Poljoprivredno šumarski fakultet, Zagreb.
- Pirestani, S., Saharian, M., Barzegar, M. (2010.) Fatty acids changes during frozen storage in several fish species from South Caspian Sea.
- Rahman, M.S., Velez-Ruiz, J.F. (1999.) Food preservation by freezing. *Food Science And Technology-New York-Marcel Dekker-*, 259-284.
- Raj, H., Liston, J. (1961.) Survival of bacteria of public health significance in frozen sea foods. *Food Technology*, 15(10), 429.
- Romotowska, P.E., Karlsdóttir, M.G., Gudjónsdóttir, M., Kristinsson, H.G., Arason, S. (2016.) Influence of feeding state and frozen storage temperature on the lipid stability of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*). *International Journal of Food Science & Technology*, 51(7), 1711-1720.
- Saldanha, T., Benassi, M.T., Bragagnolo, N. (2008.) Fatty acid contents evolution and cholesterol oxides formation in Brazilian sardines (*Sardinella brasiliensis*) as a result of frozen storage followed by grilling. *LWT - Food Science and Technology*, 41(7), 1301-1309.
- Shenoy, A.V., Pillai, V.K. (1971.) Freezing characteristics of tropical fishes I. indian oil sardine. *Central Institute of Fisheries Technology*.
- Sinovčić, G. (2001.) Biotic and abiotic factors influencing sardine, *Sardina pilchardus* (Walb.) abundance in the Croatian part of the Eastern Adriatic. *FAO Adriamed paper*.
- Songsaeng, S., Sophanodora, P., Kaewsritthong, J., Ohshima, T. (2010.). Quality changes in oyster (*Crassostrea belcheri*) during frozen storage as affected by freezing and antioxidant. *Food chemistry*, 123(2), 286-290.
- Šimat, V., Maršić Lučić, J., Bogdanović, T., Dokoza, M. (2009.) Oksidacija masti u ribi i ribljim proizvodima. *Meso: prvi hrvatski časopis o mesu*, 11(6), 345-351.
- Šimat, V., Hamed, I., Petričević, S., Bogdanović, T. (2020.). Seasonal Changes in Free Amino Acid and Fatty Acid Compositions of Sardines, *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792): Implications for Nutrition. *Foods*, 9(7), 867.
- Šoša, B. (1989.) Higijena i tehnologija prerade morske ribe. Školska knjiga, Zagreb.

Tahsin, K.N., Soad, A.R., Ali, A.M., Mouri, I.J. (2017.) A review on the techniques for quality assurance of fish and fish products. IJARSET Vol. 4, Issue 7.

Treer, T., Safner, R., Aničić, I., Lovrinov, M. (1995.) Ribarstvo. Globus, Zagreb.

Uredba Europskog Parlamenta i Vijeća 1967/2006 o mjerama upravljanja za održivo iskorištavanje ribolovnih resursa u Sredozemnom moru, o izmjeni Uredbe (EEZ) br. 2847/93 te stavljanju izvan snage Uredbe (EZ) br. 1626/94.

Žoldoš, P., Popelka, P., Marcinčák, S., Nagy, J., Mesarčová, L., Pipová, M., Maľa, P. (2011.) The effect of glaze on the quality of frozen stored Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) fillets under stable and unstable conditions. Acta Veterinaria Brno, 80(3), 299-304.