



Sveučilište u Zadru
Universitas Studiorum
Jadertina | 1396 | 2002 |

Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu



Ribarska zadruga
OMEGA3
Fisherman's cooperative

Rezultati pilot projekta:

Vrednovanje visokokvalitetne smrznute srdele za ljudsku ishranu

Studija

Priredili djelatnici Odjela za ekologiju, agronomiju i akvakulturu Sveučilišta u
Zadru i Organizacije proizvođača RZ Omega 3

Zadar, studeni 2022.

Sadržaj:

1. UVOD.....	3
2. MATERIJALI I METODE.....	4
2.1. Uzorkovanje ribe	4
2.2. Metode analiza ribe	5
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	6
3.1. Biometrija.....	6
3.2. Mikrobiološka analiza	7
3.3. Kemijske analize	8
3.4. Masne kiseline.....	10
3.5. Tiobarbiturni test i peroksidni broj	14
4. ZAKLJUČAK.....	16
5. LITERATURA	18

1. UVOD

Srdela je kao prehrambeni proizvod sklona brzom kvarenju. Samo kvarenje se najbolje očituje u oksidaciji lipida, a razlog tome je postotak masti koji varira ovisno o vremenskom razdoblju. Kako bi se spriječilo kvarenje odnosno konzervirala riba, veliki se napori ulažu u razne tehnike konzervacije. Jedna od tih tehnika je IQF tehnologija brzog smrzavanja. IQF (Individual Quick Freezing) je tehnologija koja koristi hladnu zračnu masu ili rjeđe tekući dušik da bi pojedinačno zamrznula proizvod. Cilj smrzavanja je očuvanje kvalitete proizvoda te sprječavanje mikrobiološke aktivnosti (Šoša, 1989; Bremner, 2002). Poboľšanjem tehnologije dolazi i do strožih kontrola kvalitativnih parametara. Ove kontrole predviđene su kako bi se utvrdila moguća degradacija u kvaliteti same namirnice koja može potencijalno biti opasna po ljudsko zdravlje. Kvalitativni parametri uključuju promjene u količini i strukturi proteina, masti, ugljikohidrata, vode, ali i oksidacijske promjene te razinu histamina (Aubourg i sur., 1998).

Cilj ovog istraživanja je bio utvrditi postoji li značajna razlika u promjeni kvalitete između dva tipa obrade srdele. Primarna analiza se provodila na svježoj ribi kroz vremenski period, a sekundarna analiza za usporedbu je koristila ribu smrznutu IQF tehnologijom smrzavanja. Nadalje, pomoću kemijskih i mikrobioloških metoda napravljena je komparacija čime su se pratili određeni kvalitativni parametri u svrhu ocjenjivanja IQF smrznute srdele kao prehrambenog proizvoda.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje ribe

U ovom istraživanju je uzorkovana i analizirana srdela iz zimskog razdoblja kada se intenzivno mrijesti te iz ljetnog razdoblja kada je u spolnom mirovanju.

Kroz oba razdoblja (ljetno i zima) na početku istraživanja se pripremio uzorak te transportirao u najkraćem vremenu do pogona za preradu „Omega 3“. Priprema uzorka je obuhvatila sortiranje ribe koje se odvija tijekom izlova te pothlađivanje pomoću emulzije koja se sastoji od leda i morske vode ili se koristi već prije pothlađena voda (kvantiteta ribe iznosila je cca 100 kg ribe). Drugi korak u pripremi je bio pohranjivanje same ribe u ribarske sanduke koji su termo-nepropusni. Također, za oba vremenska razdoblja prikupio se uzorak od 100 jedinki na kojima se provodila biometrija.

Ulovljena riba skladištila se sukladno kriteriju o skladištenju svježe ribe što znači da temperatura okoline varira između 0 - 3 °C te je tako stajala četiri dana i svaki dan je uzet triplikantni uzorak (Slika 1). Pratila se degradacija u kvaliteti IQF smrznute srdele u periodu od 120 dana, na način da su se triplikantni uzorci uzimali prvog dana, zatim desetog, tridesetog, četrdesetpetog, šezdesetog i sto dvadesetog dana, te su odmah analizirani u ZZJZ Zadarske županije (Slika 2).



Slika 1. Svježa srdela korištena za biometriju (Omega 3, 2022)



Slika 2. Srdela smrznuta IQF tehnologijom (Omega 3, 2022)

2.2. Metode analiza ribe

Kemijskom analizom uzoraka dobivene su vrijednosti koncentracije vode, pepela, bjelančevine i masti u filetu ribe. Također, proučavala se i kvaliteta ribljeg mesa i mogući nedostatak svježine pomoću peroksidnog broja i tiobarbiturnog broja. Nadalje, se pratila i količina histamina u tkivu ribe, odnosno njegovo odstupanje od referentne vrijednosti. Utvrdio se i sastav masnih kiselina. Mikrobiološkom analizom pratilo se prisustvo i broj određenih bakterija, kao što su vrijednosti sulfitoreducirajućih bakterija, broj *Enterobacteriaceae* te kao i za većinu prehrambenih proizvoda prisustvo *Salmonella spp.* Obrada svih uzoraka se vršila prema važećim pravilnicima o hrani u Laboratoriju za obavljanje analiza hrane i hrane za životinje, te u Laboratoriju za mikrobiologiju namirnica u Zavodu za javno zdravstvo Zadarske županije.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Biometrija

Za potrebe biometrijske analize odvojeno je 100 jedinki srdele u ljetnom i zimskom razdoblju (Tablice 1. i 2.). U uzorku iz ljetnog razdoblja prosječna totalna dužina je bila 15,01 cm, standardna dužina 12,8 cm, a masa 26,86 g. Riba je imala velike količine mezenterične masnoće, a gonade su bile u početnim razvojnim stadijima, označavajući razdoblje spolnog mirovanja srdele. Analizom srdele iz zimskog razdoblja utvrđene su niže biometrijske vrijednosti: prosječna totalna dužina je bila 13,5 cm, standardna dužina 11,5 cm, a masa 17,37 g. Gonade su bile u najrazvijenijim stadijima zrelosti, te je srdela bila u razdoblju mriještenja.

Tablica 1. Biometrija srdele ulovljene u ljetnom razdoblju

Biometrija srdela					
	Srednja vrijednost	Standardna Devijacija	Maksimum	Minimum	Ukupan broj
Totalna duljina	15,01	0,92	17	12,5	100
Standardna duljina	12,8	0,825	14,5	10,5	100
Masa	26,86	5,23	40,81	13,39	100
Masa gonada	0,18	0,14	0,8	0,02	100

Tablica 2. Biometrija srdele ulovljene u zimskom razdoblju

Biometrija srdela					
	Srednja vrijednost	Standardna Devijacija	Maksimum	Minimum	Ukupan broj
Totalna duljina	13,5	1,02	16,5	12	100
Standardna duljina	11,5	0,945	14	10	100
Masa	17,37	4,8	33,37	11,69	100
Masa gonada	0,5	0,42	1,78	0,03	100

3.2. Mikrobiološka analiza

Ovo istraživanje fokusiralo se na tri mikrobiološka faktora, a to su sulfitreducirajuće kolisterije, Enterobacteriaceae i aerobne mezofilne bakterije. Količina mikroorganizama izražena je pomoću cfu/g (colony forming unit) odnosno broj kolonija bakterija u određenom uzorku. Oba uzorka (sviježe i IQF smrznute srdele) iz ljetnog i zimskog razdoblja su bila mikrobiološki ispravna, odnosno rezultati su bili unutar prihvatljivih granica zadanih prema Pravilniku o mikrobiološkim kriterijima za hranu (NN 74/08, 2008). Gillespie i sur. (2001) prepoznali su mikrobiologiju namirnica kao ozbiljan problem pogotovo u preradi hrane te je dokazano da 10 do 25% hrane koja uzrokuje trovanja šire populacije proizlazi od marinskih organizama. Porast broja mikroorganizama na i unutar ribe generalno se prepisuje nestručnom rukovanju, povišenoj temperaturi i lošem skladištenju samog proizvoda (Bryan, 1988). Miladi i sur. (2008) su dokazali da pravilnim skladištenjem (temperatura od – 20°C) bakteriološka aktivnost gotovo prestaje.

3.3. Kemijske analize

Kemijskom analizom svježe i IQF smrznute ribe utvrđeno je stanje za iduće parametre: masti, bjelančevine, voda i pepeo.

Prvom analizom utvrđene su količine masti u srdeli iz ljetnog razdoblja koje su varirale od 5 do 10 g/100 g. U srdeli iz zimskog razdoblja nađene su niže vrijednosti masnoće. Maksimalna količina masti, odnosno srednja vrijednost triplikanta uzorka iznosila je $2,05 \pm 0,77$ g/100 g ribe, dok je minimalna vrijednost bila $1,46 \pm 0,43$ g/100 g ribe iz zimskog razdoblja. Slične rezultate kolebanja kemijskih parametara u srdeli pokazala su i druga istraživanja. Bandarra i sur. (1999) zaključili su da period istraživanja ima veliki utjecaj na kemijski sastav srdele, naime niska količina lipida uzrokovana je mobilizacijom masti za vrijeme mrijesta te se veći dio lipidnih zaliha troši zbog procesa gametogenoze. Leonardis i sur. (2004) u rezultatima istraživanja navode da je prosječna vrijednost masti srdela ulovljenih između siječnja i ožujka iznosila $2,7 \pm 1,2$ g/100 g ribe, što se poklapa s rezultatima ovog istraživanja. Novije istraživanje provedeno od Šimat i sur. (2020) također je potvrdilo sezonske varijacije lipida gdje je najmanja vrijednost zabilježena u zimskom razdoblju i iznosila je manje od 2%.

Količina bjelančevina se kod srdele iz ljetnog razdoblja kretala između 15 i 20 g/100 g, a srednje vrijednosti uzoraka iz zimskog razdoblja nisu puno varirale, s maksimalnom vrijednošću od $19,59 \pm 0,28$ g/100 g ribe te minimalnom $18,6 \pm 0,155$ g/100 g ribe. Druga istraživanja su pokazala slične rezultate, te se količina bjelančevina kod srdele kretala između 15 i 19 % (Numes i sur., 1992; Cvrtila i Kozačinski, 2006; Nadia i sur., 2011.).

Meso srdela sadrži relativno puno vode, a ta brojka iznosi između 60-80% (Cvrtila i Kozačinski, 2006). Maksimalna količina vode pronađena u ovom istraživanju je bila iz uzorka iz zimskog razdoblja te je iznosila $77,58 \pm 1,38$ g/100 g ribe. U oba promatrana razdoblja količina vode kod svježih uzoraka je porasla, a s povećanjem vode, povećala se i masa ribe. S obzirom da mrtva riba ne može regulirati osmolarnost tjelesnih tekućina, led kojim je riba poleđena je upijen u ribu. Za povećanje relativnog udjela vode od 2 %, riba je apsorbirala 7 % više vode na početnu masu. Povećanjem vode u ribi, dolazi do pada ostalih sastojaka, a ponajviše masti. Padom količine masti u ribi, dolazi i do pada najvažnijeg sastojka sitne plave ribe, nezasićenih omega 3 i omega 6 masnih kiselina (Cvrtila i Kozačinski, 2006; Kozačinski i sur., 2006.).

Koncentracija pepela je kod većine uzoraka bila oko 2 g/100 g, Maksimalna količina pepela nalazila se u uzorku svježe ribe iz zimskog razdoblja te je iznosila $2,31 \pm 0,11$ g/100 g.

Nadalje, provedeno je i testiranje razlika između srednjih vrijednosti za kemijske parametre: masti, voda i bjelančevina između IQF smrznutih i svježih uzoraka. Testiranje razlika po grupama važno je kako bi se determinirale moguće kvalitativne promjene i/ili degradacije kroz period koji se pratio u ovom istraživanju (120 dana). Ovom analizom u uzorcima iz zimskog razdoblja nije utvrđena statistički signifikantna razlika između IQF smrznutih i svježih srdela (Anova median test). Međutim, u uzorcima iza ljetnog razdoblja utvrđene su signifikantne razlike po grupacijama svježe i IQF smrznute ribe, posebice u količini vode i masti. Testiranje je pokazalo da se postotci masti i vode u svježim (1, 2, 3, 4, 5 dana) i IQF smrznutim uzorcima (1, 10, 30, 45, 60, 120 dana) signifikantno razlikuju ($p < 0,05$), što je prikazano u tablicama 3. i 4. To pripisujemo upijanju vode kod svježe srede koja se prekriva s ledom radi očuvanja svježine.

Tablica 3. T-test između IQF smrznutih i svježih uzoraka za relativnu količinu vode u srdeli

T-test za neovisne uzorke. Napomena: Varijable su tretirane kao neovisni uzorci											
Sr. vr.	Sr. vr.	t-vr.	df	p	Br. uz.	Br. uz.	Std. Dev.	Std. Dev.	F-omjer	p	
Grupa 1 (IQF)	Grupa 2 (svježa)				Grupa 1	Grupa 2	Grupa 1	Grupa 2	Var.	Var.	
70,19	71,36	-3,87	31	0,0005	18	15	0,75	0,98	1,69	0,30	

NAPOMENA: Crveni brojevi u tablicama označavaju značajne razlike između uzoraka na razini ($p < 0,05$)

Tablica 4. T-test između IQF smrznutih i svježih uzoraka za količinu masti u srdeli

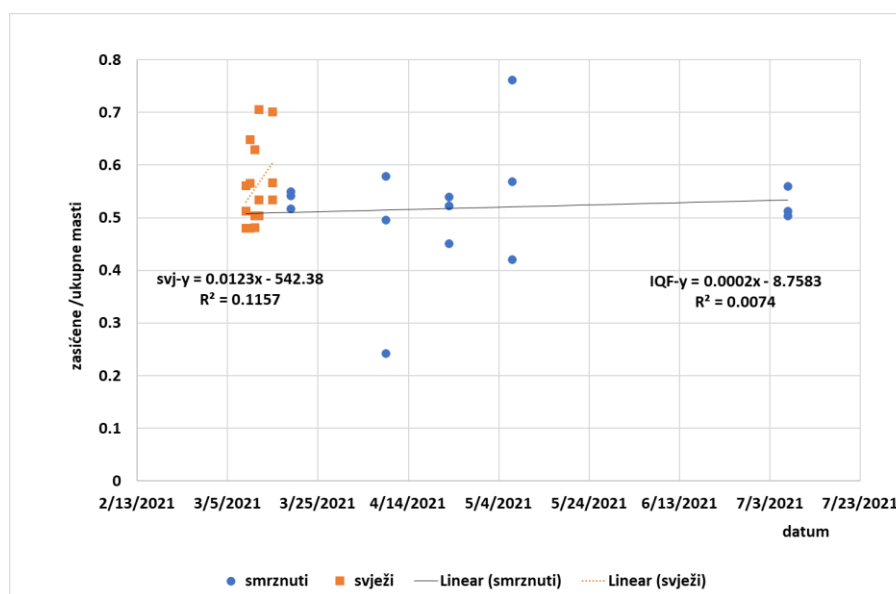
T-test za neovisne uzorke. Napomena: Varijable su tretirane kao neovisni uzorci											
Sr.vr.	Sr.vr.	t-vr.	df	p	Br. uz.	Br. uz.	Std. Dev.	Std. Dev.	F-omjer	p	
Grupa 1 (IQF)	Grupa 2 (svježa)				Grupa 1	Grupa 2	Grupa 1	Grupa 2	Var.	Var.	
9,81	8,7	3,17	31	0,003	18	15	0,92	1,09	1,41	0,49	

NAPOMENA: Crveni brojevi u tablicama označavaju značajne razlike između uzoraka na razini ($p < 0,05$)

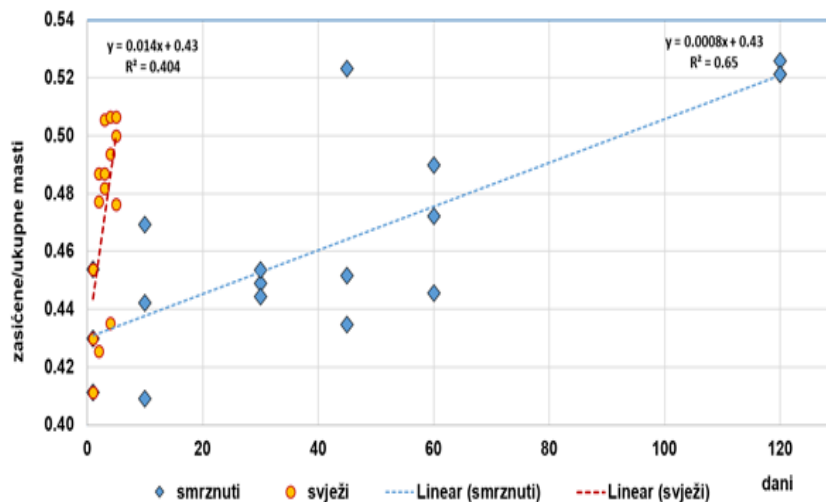
Velika varijabilnost u brojevima, posebice za koncentraciju masnoće u ribi ovisi o promatranoj vrsti, spolu, okolišnim uvjetima i vremenskom periodu promatranja. U zimskom razdoblju odvija se period gladovanja, a kod srdela i period mrijesta što utječe na vrijednosti rezultata (Boran i Karaçam, 2011; Mkađem i Kaanane, 2020.).

3.4. Masne kiseline

Za zimsko i ljetno razdoblje napravljena je i linearna regresijska analiza za zasićene masne kiseline u srdeli. Regresijska analiza omjera zasićenih masnih kiselina i ukupnih masnih kiselina za svježije i IQF smrznute uzorke je prikazana slikama 3 i 4. Kod zimskog uzorka je jako niska korelacija promjena analiziranog omjera u vremenu, dok je kod ljetnog uzorka korelacija srednje jakosti pa se trend promjena omjera u vremenu može smatrati indikativnim. Uzrok tome su značajne varijabilnosti u analitičkim rezultatima, pogotovo kod nemasne (zimске srdele). Količina ukupnih masti je tada bila minimalna pa je samim time i ekstrakcija masti mala što doprinosi navedenoj varijabilnosti. Ista regresijska analiza podataka obje promatrane skupine za srdelu iz ljetnog razdoblja pokazala je veću distinkciju masti između svježih i IQF smrznutih uzoraka, a moguće objašnjenje leži u periodu uzorkovanja tj. količini masti u jedinkama kao i načinu pohrane lipida.



Slika 3. Regresijska analiza kolebanja omjera zasićenih i ukupnih masnih kiselina u svježem i IQF smrznutom uzorku srdele iz zimskog razdoblja, kroz vrijeme trajanja pokusa.

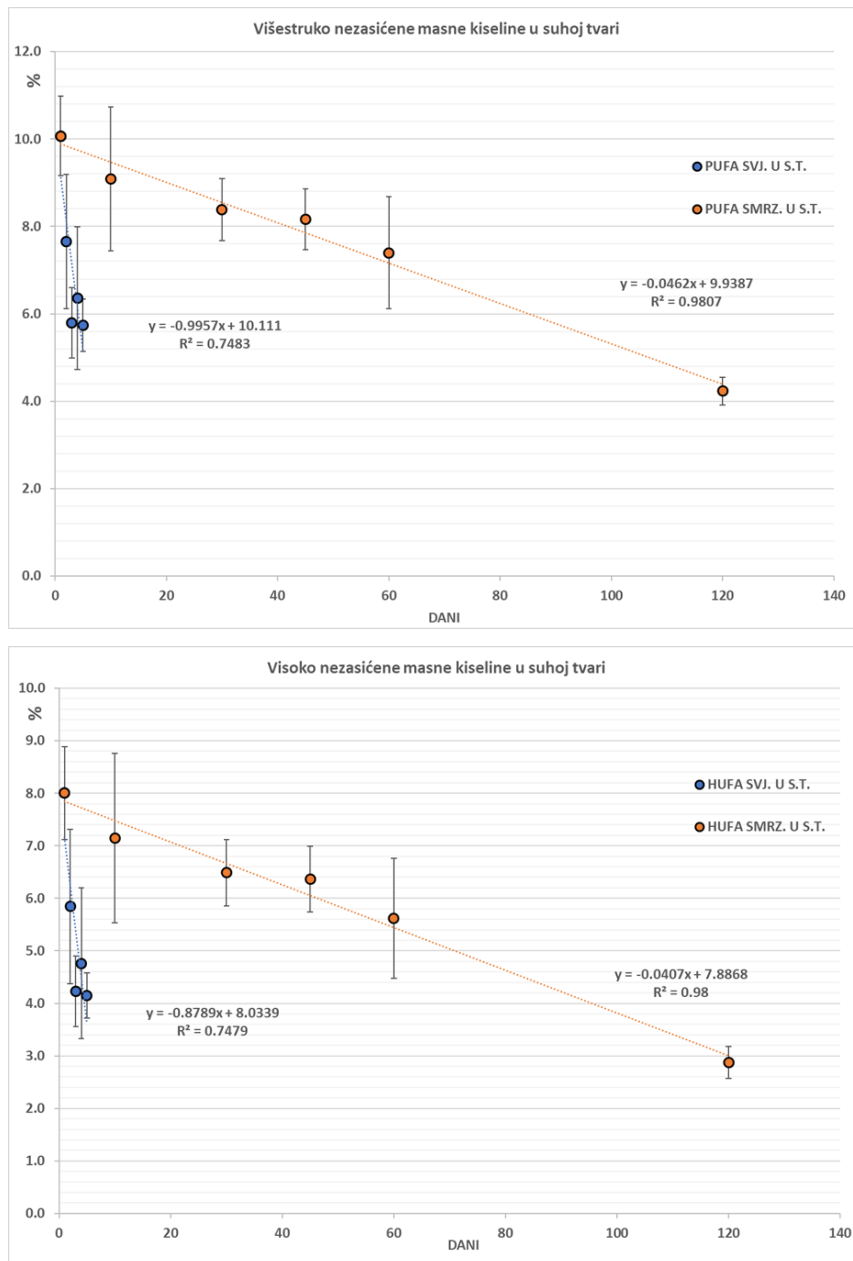


Slika 4. Regresijska analiza kolebanja omjera zasićenih i ukupnih masnih kiselina u svježem i IQF smrznutom uzorku srdele iz ljetnog razdoblja, kroz vrijeme trajanja pokusa.

Stajanjem ribe dolazi i do porasta zasićenih masnih kiselina (Pirestani i sur., 2010; Chavez-Mendoza, 2014.), što je dokazano i ovim istraživanjem. To je potvrđeno linearnom regresijom između smrznutih i IQF svježih uzoraka. Na slici 4., se vidi da je svježja riba nakon 5 dana imala približno jednaku količinu zasićenih masnih kiselina, kao i smrznuta nakon 120 dana. Točnije, zasićene masne kiseline bile su nešto veće kod smrznutih uzoraka, međutim veće su bile i ukupne masti, za oko 1 g/100 g.

U srdeli uzorkovanoj u ljetnom razdoblju prema skupinama masnih kiselina, najveći postotak dolazi od zasićenih (46.77 %) zatim polinezasićenih (29.07%) i mononezasićenih (23.93%) masnih kiselina. Udio visokozasićenih (HUFA) masnih kiselina unutar polinezasićenih je relativno visok i iznosio je 79.5%. Od zasićenih masnih kiselina se najviše ističu; palmitinska (28.3%), miristinska (6.9%) i stearinska (5.57%). Od PUFA/HUFA; dokozaheksaenska (16.1%) i eikozapentaenska (5.2%). Od mononezasićenih; oleinska (12.9%) i palmitoleinska (3.8%). Vrijednosti omega 3 u odnosu na omega 6 masne kiseline je izrazito visok te iznosi 5.56, polyene indeks iznosi 5.80 a PUFA/SFA indeks iznosi 0.62, što ukazuje da je srdela (u ljetnom razdoblju) dobar izvor PUFA masnih kiselina. U svježim uzorcima kroz vremenski rok od 5 dana došlo je do oksidacije SFA za 2.47%, MUFA za 2.77% i PUFA za 57%. Kvaliteta plave ribe se oduvijek promatrala kroz količine DHA (C22:6n3) i EPA (C20:5n3) te je prema ovom istraživanju svježja riba (5 dana poleđena) imala 2.91% manje dokozaheksaenske i 0.83% manje eikozapentaenske masne kiseline u udjelu suhe tvari, prilikom čega možemo zaključiti

da je riba nakon 5 dana značajno ($p < 0.07$) izgubila, 52% DHA i 45.5% EPA u pogledu nutritivne vrijednosti. U smrznutim uzorcima za 120 dan u suhoj tvari SFA i MUFA nisu pokazale značajan trend ($p > 0.05$), prilikom čega su se povisile za 6.8% (SFA) i 8.2% (MUFA), međutim PUFA/HUFA su se značajno ($p < 0.00$) degradirale u iznosu od 58%, od čega se EPA reducirala za 60% a DHA za 67% (Slika 5). Saldanha i sur. (2008.) su u svom radu imali manji utjecaj oksidacije na vrijednosti masnih kiselina na filetima brazilske srdele (*Sardinella brasiliensis*) koje su zamrznuli na -18°C u hladnjaku iz kućanstva kroz 120 dana. Vrijednosti za PUFA su se snizile za 28.7%, DHA se snizila 27% i EPA za 31.2%. U ovom istraživanju je omjer omega 3/omega 6 iznosio 5.5 u prvom referentnom uzorku, 5. dan ($p > 0.05$) svježih uzoraka se smanjio na 3.7 a 120. dan ($p < 0.05$) smrznutih uzoraka je iznosio 2.9, što je i dalje visoko kvalitetan omjer omega 3 masnih kiselina u odnosu na omega 6 u pogledu ljudskog zdravlja. U radu Chavez-Mendoza i sur. (2014.) zabilježen omjer $\Omega 3/\Omega 6$ smrznutih fileta kalifornijske pastrve (*Oncorhynchus mykiss*) je iznosio 1.6 dok u radu Taheri i sur. (2011) vrijednosti su iznosile 1.87 za smrznute filete *Rachycentron canadum*.



Slika 5. Regresijska analiza promjene udjela visoko nezasićenih masnih kiselina u svježem i IQF smrznutom uzorku srdele iz ljetnog razdoblja kroz vrijeme trajanja pokusa.

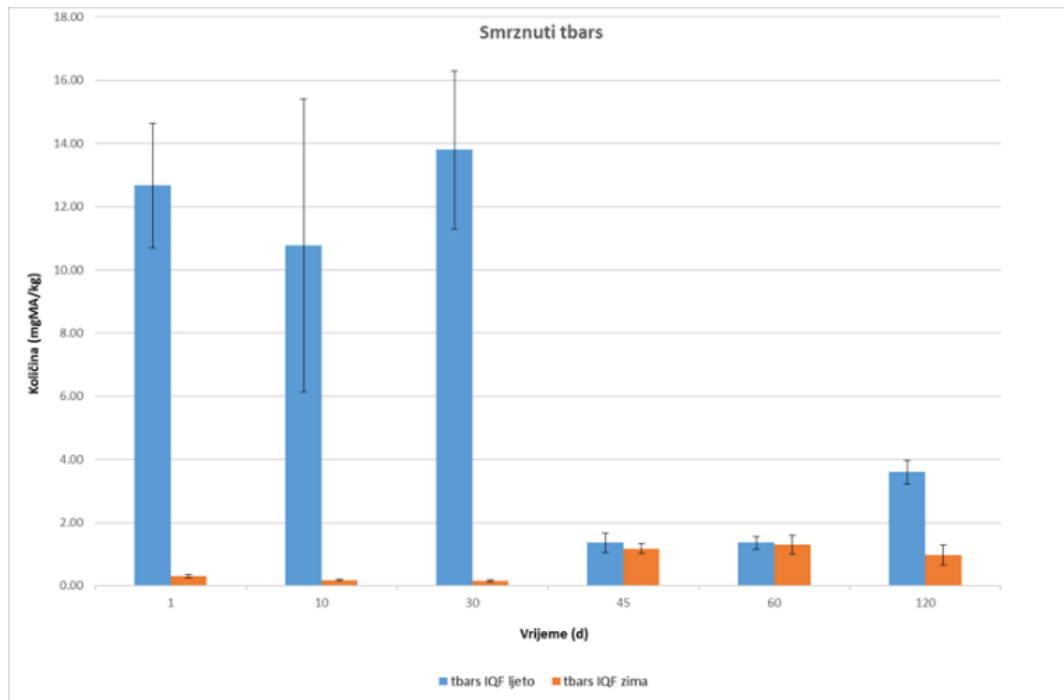
Smrznuti IQF proizvodi srdele ulovljene u ljetnom razdoblju skladišteni 60 dana, su se pokazali nutritivno kvalitetnijim u odnosu na svježe srdele stare 5 dana. Sukladno rezultatima n3/n6, EPA+DHA/C16:O i PUFA/SFA indeksa, možemo zaključiti da IQF smrznuta srdela stara 60 dana je proizvod iznimno kvalitetnih izvora nezasićenih, posebice omega-3 masnih kiselina sa vrlo povoljnim utjecajem na organizam čovjeka.

3.5. Tiobarbiturni test i peroksidni broj

Kvarenjem ribe dolazi i do oksidacije masti (Šimat i sur., 2020.). Oksidacijom masti nastaju primarni produkti oksidacije peroksidi, te sekundarni produkti tiobarbiturati (Robles-Martinez i sur., 1982; Šimat i sur., 2020.). Količinu tiobarbiturata u mesu ribe mjerimo TBARS testom (Robles-Martinez i sur., 1982; Žoldoš i sur., 2011.). Posljedica oksidacije je i užeglost (Šimat i sur., 2019.). Miris užeglosti dolazi od trimetilamina, također jednog od produkata oksidacije masti (Lougovois i Kyrana, 2005; Kozačinski i sur., 2006.).

Uzorci smrznuti IQF tehnologijom iz zimskog razdoblja nisu pokazali nikakva odstupanja odnosno statistička obrada nije pokazala značajnu razliku u rezultatima za tiobarbiturni test i peroksidni broj. Količina tiobarbitura se kretala od $0,16 \pm 0,03$ do $1,31 \pm 0,3$ mgMA/kg, dok je peroksid varirao od $0,46 \pm 0,03$ do $2,91 \pm 1,21$ meqO₂/kg. Moguće je da je stupanj oksidacije smrznute ribe niži i ne povećava se kroz vrijeme zbog boljeg rukovanja i kvalitete smrzavanja koja bolje čuva svojstva (Romotowska i sur., 2016).

Kod srdele ulovljene u ljetnom razdoblju se kod peroksida nisu vidjele značajne promjene, u pravilu se vidio blagi porast i u svježim i smrznutim uzorcima. Kod tiobarbiturata su se vidjele značajnije promjene. U svježim uzorcima, količina tiobarbiturata sa stajanjem raste. Kod smrznutih uzoraka, podjednako su slični rezultati za prva tri uzorka, odnosno prvih 30 dana. Nakon toga, 45 dan uzorkovanja, tiobarbiturati naglo padaju te se tako održavaju i 60 dan, dok se zadnjim uzorkovanjem, 120 dan, opet lagano podižu (Slika 6). To nije u skladu s očekivanjima, jer bi se tiobarbiturati trebali dizati sa stajanjem, što je kod nas bio slučaj sa srdelom iz zimskog razdoblja (Aubourg i sur., 1998; Maltar-Strmečki i sur., 2013.), i u korelaciji s peroksidnim brojem (Aubourg i sur., 1998; Šimat i sur., 2020.).



Slika 6. Srednje vrijednosti i standardne devijacije tiobarbitura za IQF smrznutu srdelu ulovljenu u zimskom i ljetnom razdoblju po danima skladištenja

Količina histamina analiziranog u ovom istraživanju nije premašila zakonsku regulativu, odnosno kod ljetnog i zimskog uzorka (svježe i IQF smrznute srdele) su količine histamina bile minimalne.

4. ZAKLJUČAK

Srdela (*Sardina pilchardus*) se svrstava u jednu od ekonomski najznačajnijih vrsta Jadranskog mora. Osim ekonomske važnosti valja naglasiti i njenu nezamjenjivost u hranidbenoj piramidi, gdje se nalazi iznad planktonskih organizama te time povezuje niže trofičke razine sa višim. Hranjive vrijednosti srdele od izričite su važnosti osobito u pogledu masnih kiselina koje pružaju brojne beneficije ljudskom tijelu.

U ovom je istraživanju srdela ulovljena u ljetnom razdoblju bila u spolnom mirovanju, masna s visokim stupnjem mezenterične masnoće, dok je srdela iz zimskog razdoblja bila u fazi mrijesta, bez mezenterične masnoće, odnosno sa minimalnim vrijednostima masti u tijelu. Mikrobiološka analiza je pokazala da su svi uzorci bili ispravni. 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. Relativna količina vode u tkivu je s vremenom (5 dana) kod svježih uzoraka porasla, a s povećanjem vode, povećala se i masa ribe iz oba razdoblja. Tako očuvanje kvalitete svježe ribe dugotrajnim držanjem „pod ledom“ mijenja osnovni sastav ribe, odnosno smanjuje se masnoća a ujedno i relativna količina omega 3 masnih kiselina što je za potrošača nominalno isti proizvod ali ne i jednakog sastava. Pored toga kod svježe ribe dolazi do brze oksidacije masnih kiselina, a posebno $\Omega 3$ masnih kiselina čija se zastupljenost u roku od pet dana doslovno prepolovi.

Individualno brzo smrzavanje (IQF) na vrlo niske temperature predstavlja prihvaćenu tehnologiju smrzavanja kojom se postižu zahtjevni kriteriji očuvanja kvalitete smrznute hrane. Međutim, da bi srdela bila kvalitetna nakon smrzavanja mora biti pripremljena pravilno i mora se ispoštovati hladni lanac prilikom manipulacije ribom. Analiza rezultata IQF tehnologije smrzavanja nije pokazala signifikantnu promjenu kemijskih parametara kao ni značajnu promjenu stupnja oksidacije kod srdele iz zimskog razdoblja. 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. Smrznuti IQF proizvodi srdele, skladišteni 60 dana, su se pokazali nutritivno kvalitetnijim u odnosu na svježe srdele stare 5 dana. Sukladno rezultatima $\Omega 3/\Omega 6$, EPA + DHA/C16:O i PUFA/SFA indeksa, IQF smrznuta srdela stara 60 dana je proizvod iznimno kvalitetnih izvora nezasićenih, posebice omega-3 masnih kiselina sa vrlo povoljnim utjecajem na organizam čovjeka.

TBARS analiza kao indikator degradacije visokonezasićenih masnih kiselina dodatno upućuje na razlike između svježe i IQF smrznute srdele. Kod ljetne srdele je na početku, odnosno odmah nakon ulova, utrošak tiobarbiturata povećan što je uzrokovano temperaturom mora i povećanim udjelom masti. Nakon toga kod svježe srdele TBARS u pet dana ima dvostruki rast dok kod IQF smrznute srdele, nakon 30 dana pada na 15% početne vrijednosti. TBARS vrijednosti kod zimske srdele su na početku vrlo niske što je posljedica hladnog mora i malog udjela masti u tkivima. Nakon toga vrijednosti rastu ali su i dalje vrlo niske.

Srdela je po svom sastavu visoko vrijedan proizvod koji sezonski obiluje poželjnim Ω 3 masnim kiselinama. To se događa u vrijeme povećane temperature mora (od ljeta prema jeseni) kada se srdela mrijesti. Visoke temperature u to doba povećavaju rizik od gubitka na kvaliteti uz degradaciju poželjnih masnih kiselina. „Premium“ procedura koju provodi OP RZ Omega3 uspješno osigurava uvjete za očuvanje ribe od ulova do smrzavanja. IQF tehnologija daje proizvod produljenog trajanja u kategoriji visokovrijednog proizvoda u periodu od najmanje 60 dana. Unaprjeđenja u tehnici ulova, izlova i skladištenja, od ribolova do tvornice dodatno mogu doprinijeti duljini trajanja visoke kvalitete proizvoda. U budućim istraživanjima bi trebalo definirati razinu masti, i sezone kada srdela udovoljava kriteriju hrane s visokim doprinosom u unosu zdravih masti u organizam. Srdela izvan sezone (nemasna) bi pripadala kategoriji nemasne dijetalne prehrane, bogate bjelančevinama koja se također može dobro očuvati IQF tehnologijom smrzavanja.

Objektivna prezentacija smrznutih proizvoda konkurira proizvodima koji se prodaju kao svježi, ali koji kroz nekoliko dana degradiraju u kvaliteti. Bolja iskoristivost smrznute srdele na tržištu, uz uvjet zadržavanja kvalitete, treba biti temelj za konkurentnost proizvoda koji rezultira redukcijom prodaje kvalitativno degradirane ribe.

IQF smrznuta srdela pokazuje se kao visokokvalitetan proizvod koji bi mogao zamijeniti svježu ribu te uspješno konkurirati na tržištu. Rezultati dobiveni u ovom istraživanju IQF smrznute srdele daju podlogu za istraživanje i razvoj drugih proizvoda ribarstva.

5. LITERATURA

- Aubourg, S.P., Sotelo, C.G., Pérez-Martín, R. (1998.) Assessment of quality changes in frozen sardine (*Sardina pilchardus*) by fluorescence detection. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(5), 575-580.
- Bandarra, N.M., Campos, R.M., Batista, I. et al. (1999.) Antioxidant synergy of α -tocopherol and phospholipids. *J Amer Oil Chem Soc* 76, 905–913.
- Boran, G., Karaçam, H. (2011.) Seasonal changes in proximate composition of some fish species from the Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 11(1).
- Bremner, H. A. (2002.) Understanding the concepts of quality and freshness. In *Safety and quality issues in fish processing* (pp. 163-172). Woodhead Publishing.
- Bryan, F. L. (1988). Risks associated with vehicles of foodborne pathogens and toxins. *Journal of Food Protection*, 51(6), 498-508.
- 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., Kozačinski, L. (2006.) Kemijski sastav mesa riba. *Meso: prvi hrvatski časopis o mesu*, 8(6), 365-370.
- Gillespie, I. A., Adak, G. K., O'Brien, S. J., Brett, M. M., Bolton, F. J. (2001.) General outbreaks of infectious intestinal disease associated with fish and shellfish, England and Wales, 1992-1999. *Communicable disease and public health*, 4(2), 117-123.
- De Leonardis A., Macciola V. (2004.) A study on the lipid fraction of Adriatic sardine filets (*Sardina pilchardus*) *Food/Nahrung*. 48: 209–212.
- Kozačinski, L., Filipović, I., Cvrtila, Ž., Hadžiosmanović, M., Zdolec, N. (2006.) Ocjena svježine morske ribe. *Meso: prvi hrvatski časopis o mesu*, 8(3), 158-164.
- Lougovois, V.P., Kyrana, V.R. (2005.) Freshness quality and spoilage of chill-stored fish. *Food policy, control and research*, 1, 35-86.

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.

Mkadem, H., Kaanane, A. (2020.) Seasonal changes in chemical composition and fatty acids of sardines (*Sardina pilchardus*) from the Dakhla coast (Morocco). Moroccan Journal of Agricultural Sciences, 1(3).

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.

Nadia, M., Catherine, B., Nabil, K., Nourhène, B. (2011.) Effect of air drying on color, texture and shrinkage of sardine (*Sardina pilchardus*) muscles. Nutrition & Food Sciences, 1-4.

Nunes, M. L., Batista, I. and Morao de Campos, R. (1992.) Physical, chemical and sensory analysis of sardine (*Sardina pilchardus*) stored in ice. J. Sci. Food Agri., 59: 37–43.

Pirestani, S., Saharian, M., Barzegar, M. (2010.) Fatty acids changes during frozen storage in several fish species from South Caspian Sea. JAST, 12(3): 321-329.

Pravilnik o mikrobiološkim kriterijima za hranu (NN 74/08, 2008).

Robles-Martinez, C., Cervantes, E., Ke, P.J. (1982.) Recommended method for testing the objective rancidity development in fish based on TBARS formation. Government of Canada, Fisheries and Oceans.

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.

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.

Taheri, S., Motallebi, A.A., Fazclara, A., Aghababayan, A. (2011.) Effects of natural antioxidant (*Zataria multiflora* Bois) on fatty acid profile in Cobia fillets during frozen storage. *Global Veterinaria*. 7(5):460- 467.

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.