

Udjel masti i sastav masnih kiselina tržišnog lubina (*Dicentrarchus labrax*) uzgojenog na području Jadrana

Barbir, T¹, J. Pleadin¹, S. Zrnčić², D. Oraić², A. Vulić¹, I. Milinović¹, M. Petrović³

znanstveni rad

Sažetak

Analiziran je udjel masti i sastav masnih kiselina lubina (*Dicentrarchus labrax*) uzgajanoj na više uzgajališta na području Jadrana te uzorkovanog u jesensko-zimskom razdoblju na tržištu Republike Hrvatske od studenog 2013. do ožujka 2014. Analiza je provedena na ukupno 64 uzoraka lubina konzumne veličine. Rezultati su pokazali da postoje statistički značajne razlike ($p < 0,05$) po grupama uzoraka odnosno mjesecima uzorkovanja i to u udjelu ukupne masti i udjelu skupina masnih kiselina. Utvrđene razlike mogu se pripisati različitim sustavu uzgoja i načinu ishrane, ali i razdoblju odnosno mjesecima uzorkovanja. Među višestruko nezasićenim masnim kiselinama, dominantne su bile omega-6 masne kiseline, a vrijednosti omega-3 masnih kiselina pokazale su se manjim u usporedbi sa drugim istraživanjima, vjerojatno zbog načina ishrane. Dobiveni omjer omega-6 i omega-3 masnih kiselina iznosio je $3,04 \pm 0,61$, u skladu sa zdravstvenim preporukama (3-5:1).

Ključne riječi: lubin, udjel masti, sastav masnih kiselina, omega-6 i omega-3 masne kiseline

Uvod

Lubin (*Dicentrarchus labrax*) je bijela riba iz porodice *Moronidae* koja obitava na područjima Istočnog Atlantika i Mediterana, pa tako i čitavog Jadrana. Ušća rijeka i uvale su njegovo primarno stanište. Razvojem mrjestilišta i tehnika uzgoja u kavezima, lubin je postao važna komercijalna vrsta u sredozemnoj marikulturi (Zrnčić, 1999; Kužir i sur., 2004), a u Hrvatskoj predstavlja jednu od najčešće uzgajanih vrsta. S obzirom na poželjnu aromu i kvalitetu mesa, zahtjevi tržišta za svježim lubinom i njegova cijena, značajno su porasli (FAO, 2012).

Osim što predstavlja značajan izvor bjelančevina, riba sadrži i visoki udjel omega-3 višestruko nezasićenih masnih kiselina, kao i vitamina topivih u mastima (A, E i D), vitamina B-kompleksa topivih u vodi i elemenata u tragovima (kalcij, fosfor, željezo, selen, jod). Mnoge studije utvrdile su važnost ribe u zdravoj prehrani (Welch i sur., 2002; Sidhu, 2003; Norat i sur., 2005; Mozaffarian i Rimm, 2006). U odnosu na meso sisavaca, meso ribe je male energetske vrijednosti, no nutritivno je od velikog značaja, primarno vezano za povoljan udjel masti i sastav masnih kiselina. Na navedene parametre kvalitete ribe mogu utjecati različiti čimbenici, kao što su izvor nutrijenata, sezona izlova, temperatura i slanost vode, vrsta i veličina ribe, spolna zrelost i sl. (Prato i Biandolino, 2012; Fuentes i sur., 2010; Grigorakis, 2007).

Način uzgoja i ishrana posebice utječu na njenu kvalitetu, tako da postoje očekivane razlike između riba iz uzgoja i slobodnog ulova. Ribogojilišta mogu do određene mjere kontrolirati navedene čimbenike te se optimalnom ishranom može postići povoljan sastav masnih kiselina. Međutim, događa se da intenzivnim uzgojem, suprotno preporukama, dolazi do povećanja omjera omega-6/

omega-3 masnih kiselina kao i povećanog nakupljanja masti u tkivima i trbušnoj šupljini riba, umanjujući pri tom njenu kvalitetu (Popović i sur., 2012; Karolyi, 2007).

U ljudskoj prehrani, višestruko nezasićene omega-6 te omega-3 masne kiseline su esencijalne s obzirom da ih ljudski organizam ne može sam sintetizirati (Murillo i sur., 2014). S obzirom na to, te moguće razlike u sastavu masnih kiselina ribe iz uzgoja i slobodnog ulova, provedena su brojna istraživanja raznih vrsta riba iz različitih morskih ekosustava (Belling i sur., 1997; Osman i sur., 2001; Prato i Biandolino, 2012; Pacetti i sur., 2010; Murillo i sur., 2014; Petrović i sur., 2015). Poznato je da je riblja mast uglavnom sastavljena od dugolančanih (14–22 C atoma) te nezasićenih masnih kiselina (60–84%) kojima se pripisuje niz pozitivnih učinaka u prevenciji i poboljšanju zdravlja ljudi i životinja, od kojih se posebno ističu višestruko nezasićene omega-3 masne kiseline eikosapentaenska (EPA, 20:5n3) i dokosaheksaenska (DHA, 22:6n3), značajne u prevenciji bolesti krvožilnog sustava (Karolyi, 2007; Holub, 2002.; Simopoulos, 1991). S druge strane, povećani unos zasićenih masnih kiselina uslijed konzumiranja različitih proizvoda životinjskog podrijetla izaziva upravo suprotne učinke i neodobravanje stručnjaka.

Unatoč preporukama zdravstvenih i nutricionističkih organizacija o korisnosti konzumiranja ribe dva puta tjedno (Scientific Advisory Committee on Nutrition, 2004) sa svrhom očuvanja zdravlja, svijest potrošača o važnosti ove namirnice u prehrani je vrlo neujednačena. Utvrđeno je da umjereno konzumiranje (1-2 puta tjedno) ribe bogate omega-3 višestruko nezasićenim masnim kiselinama smanjuje rizik obolijevanja kao i smrtnost uzrokovanu koronarnim bolestima (Mozaffarian i Rimm, 2006) budući da omega-3 masne kiseline preveniraju određene

¹ Tina Barbir, mag. ing. biotehnologije, doc. dr. sc. Jelka Pleadin, znanstveni savjetnik, dr. sc. Ana Vulić, znanstveni suradnik, Ines Milinović, mag. ing. biotehnologije, Laboratorij za analitičku kemiju, Hrvatski veterinarski institut, Savska cesta 143, 10 000 Zagreb; ² dr. sc. Snježana Zrnčić, znanstveni savjetnik, dr. sc. Dražen Oraić, znanstveni savjetnik, Laboratorij za patologiju riba, Hrvatski veterinarski institut, Savska cesta 143, 10 000 Zagreb; ³ dr. sc. Marinko Petrović, Centar za kontrolu namirnica, Prehrambeno-biotehnoški fakultet Sveučilišta u Zabu, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb.

srčane aritmije, smanjuju umjereno povišeni tlak (Sidhu, 2003), poboljšavaju cirkulaciju, održavaju elastičnost arterija i snižavaju razinu masnoća u krvi. Također, imaju važnu ulogu u razvoju mozga i vida kod djeteta (Cvrtila i Kozačinski, 2006) te smanjuju učestalost određenih vrsta karcinoma (Rose i Connolly, 1999, Norat i sur., 2005).

Cilj ovog rada bio je utvrditi udjel masti i sastav masnih kiselina lubina sa hrvatskog tržišta, sakupljenog na prodajnim mjestima tijekom jesensko-zimskog razdoblja i podrijetlom s različitim uzgajališta na području Jadrana. Određivanjem sastava masnih kiselina, istraživanjem je obuhvaćena usporedba dobivenih podataka sa zdravstveno preporučenim omjerima višestruko nezasićenih i zasićenih masnih kiselina (PUFA/SFA), omega-6/omega-3 te DHA+EPA kao nutritivno značajnih parametara u prehrani ljudi.

Materijal i metode Uzorci i priprema uzoraka

Uzorci lubina (n=64), uzgojenih na više uzgajališta u Jadranskom moru, prikupljeni su na tržištu Republike Hrvatske (supermarketi i tržnice) tijekom jesensko-zimskog razdoblja: studeni 2013. (n=12), prosinac 2013. (n=12), veljača 2014. (n=20) i ožujak 2014. (n=20). Ribe su na prodajna mjesta dopremljene u stiropornim kutijama s ledom, gdje su sakupljeni uzorci za analizu. Prije evisceracije i filetiranja, svakom je uzorku određena tjelesna težina (g) i ukupna dužina (mm).

Priprema uzoraka za analizu uključivala je čišćenje te filetiranje ribe, pri čemu su uklonjene ljuske, kosti i utroba (ne i koža), te homogenizaciju tako dobivenih fileta pomoću laboratorijskog homogenizatora (Grindomix GM 200, Retsch, Haam, Njemačka).

Iz svježe pripremljenih uzoraka određivan je udjel masti. Ekstrahirane masti čuvane su u hladnjaku na -18°C do analize sastava masnih kiselina, provedene unutar 72 h.

Standardi i reagensi

Standardna otopina 37 metilnih estera masnih kiselina koncentracije 10 mg/mL pripravljena je otapanjem standarda Supelco™ 37 Component FAME Mix (Bellefonte, Pennsylvania, SAD) u heksanu. Tako pripravljena otopina čuvana je u ledenici na -20 °C i korištena prilikom svake analize. U validacijskom postupku korišteni su certificirani referentni materijali: 1) za određivanje ukupne masti – udjela masti od 2,49 g/100 g (CRM T0149, Fapas, York, Engleska) i 2) za određivanje sastava masnih kiselina - certificirani udjel sedam pojedinačnih masnih kiselina (BCR-163, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgija).

Petroleter, klorovodična kiselina (37%) i kalij hidroksid bili su analitičke čistoće (Kemika, Zagreb, Hrvatska). Heksan i metanol bili su HPLC analitičke čistoće (J.T. Baker, Derventer, Nizozemska). Ultra čista voda elektrolitičke provodljivosti ≤ 0,05 μS/cm dobivena je uređajem Milipore Direct-Q 3 UV (Merck, Darmstadt, Njemačka).

Analiza udjela masti

Udjel ukupne masti određen je gravimetrijskom metodom po Soxhletu prema normi HRN ISO 1443:1999,

koja podrazumijeva razlaganje uzorka kiselinskom hidrolizom (klorovodična kiselina), filtraciju dobivenog sadržaja i sušenje, ekstrakciju organskim otapalom (petroleter) te sušenje i vaganje ekstrahirane masti. Korišten je uređaj za ekstrakciju Soxtherm 2000 Automatic (Gerhardt, Bonn, Njemačka) i sušionik EPSA 2000 (Bari, Velika Gorica, Hrvatska). Uzorci su analizirani u dvije paralele, uz uvjet udovoljavanja kriteriju ponovljivosti $\Delta \leq 0,5\%$ propisan u normi. Rezultat je izražen kao srednja vrijednost u postotku (%) mase, sa preciznošću od 0,01%.

Priprema metilnih estera masnih kiselina provedena je prema normi HRN EN ISO 5509:2000. Odvagano je 100 mg ekstrahiranog uzorka masti, dodano 10 mL heksana i mučkano dok se sva mast ne otopi (HS260 control, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Njemačka). Za pripremu metilnih estera masnih kiselina, dodano je 200 μL 2N metanolne otopine kalij hidroksida (bazno katalizirana transesterifikacija). Uzorci su mučkani 30 s, a nakon toga centrifugirani 15 min na 3000 rpm i temperaturi od 15°C (320AR, Hettich, Tuttlingen, Njemačka). Prije injektiranja u plinski kromatograf, 200 μL uzorka je filtrirano kroz PTFE filter.

Analiza metilnih estera masnih kiselina GC-FID metodom

Pripravljeni metilni esteri masnih kiselina analizirani su plinskom kromatografijom prema normi HRN EN ISO 5508:1995. Korišten je plinski kromatograf 7890B (Agilent Technologies, Lake Forest, SAD) s kapilarnom kolonom HP88 dužine 100 m, promjera 0,25 mm te debljine sloja nepokretne faze 0,20 μm (Agilent Technologies, Lake Forest, SAD), *split-splitless* injektorom (temperatura 250°C) i plameno-ionizacijskim detektorom (temperatura 280°C). Uzorak (1 μL) je injektiranu uz omjer razdjeljenja 1:50. Početna temperatura kolone bila je 120°C, nakon 1 minute programirano je povećavana brzinom od 10°C/min do 175°C/min, uz zadržavanje 10 minuta, zatim je brzinom od 5°C/min grijana do 210°C, uz zadržavanje od 5 minuta, nakon toga se ponovno brzinom od 5°C/min zagrijavala do 230°C uz zadržavanje od 5 minuta. Plin nosioc bio je helij (99,9999%) uz konstantni protok od 2 mL/min. Protok vodika bio je 40 mL/min, protok zraka bio je 450 mL/min, a protok dušika 30 mL/min.

Metilni esteri masnih kiselina identificirani su usporedbom s vremenima zadržavanja (*retention time*) 37 metil estera masnih kiselina standardne smjese analizirane pri istim uvjetima. Uz uzorke i standard, pri svakoj analizi korišten je i certificirani referentni materijal, pripremljen i analiziran na isti način kao i uzorci. Rezultat je izražen kao postotak (%) pojedine masne kiseline u odnosu na ukupno određene masne kiseline. Granica detekcije metode je bila 0,1%. Vrijednosti utvrđene u validacijskom postupku za parametar istinitosti su uspoređivane sa kriterijem definiranim Pravilnikom o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata (N.N. 2/2005), koji za dokazivanje istinitosti pri udjelu mase >10 μg/kg može odstupati od -20% do +10% u odnosu na certificiranu vrijednost.

Statistička analiza

Statistička analiza provedena je primjenom računalnog programa SPSS 17.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA). Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost \pm standardna devijacija ($n=64$). Shapiro Wilks test proveden je da bi se utvrdilo da li rezultati analiziranih parametara imaju normalnu distribuciju ($p>0,05$). S obzirom na to, za utvrđivanje razlika između jedinki lubina u analiziranim parametrima primijenjeni su One sample t-test i Kruskal Wallis test, dok su za razlike između uzorkovanih skupina lubina tijekom jesensko-zimskih mjeseci u udjelu masti te udjelu grupa masnih kiselina: SFA, MUFA i PUFA korišteni One way ANOVA te Kruskal Wallis test, pri čemu su statistički značajne razlike izražene na razini vjerojatnosti od 95% ($p<0,05$).

Rezultati i rasprava

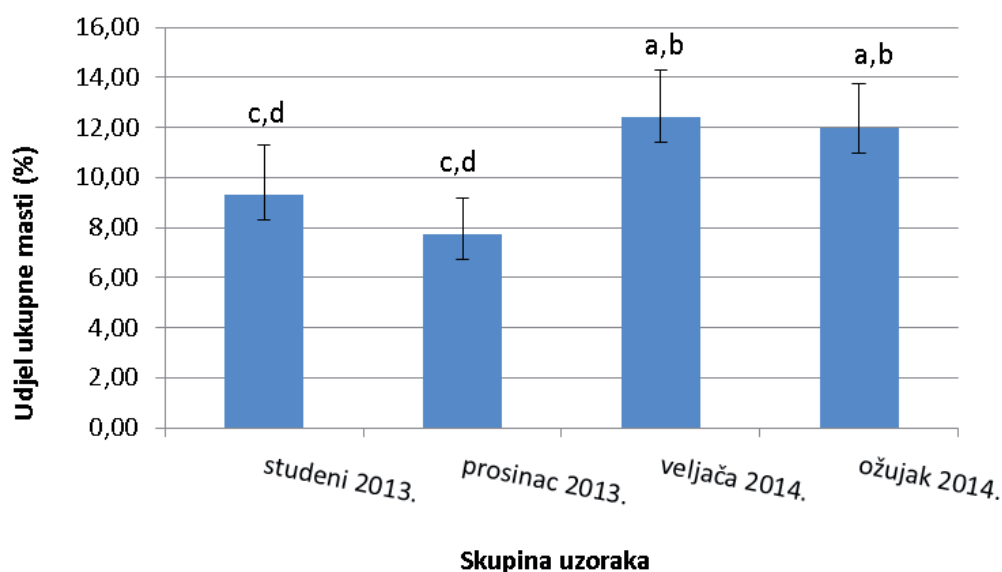
Literaturni podaci pokazuju da udjel masti u ribi varira ovisno o vrsti ribe, pa tako bijela riba poput lubina, koja masti pohranjuje u jetru i trbušnu šupljinu, ima značajno niži udjel masti (0,5-1,3%) od plave ribe (3-20%) (Cvrtić i Kozačinski, 2006.). Iako je ukupni udjel višestruko nezasićenih masnih kiselina u bijeloj ribi niži, predstavlja viši udjel u ukupnim masnoćama u odnosu na masniju ribu (Welch i sur. 2002). Zbog ukupno većeg udjela masti kod uzgojene ribe u odnosu na ulovljenu, uzgojena riba predstavlja izvor hrane s većim udjelom omega-3 masnih kiselina (Grigorakis, i sur., 2002). Povećanom udjelu masti uzgojene ribe u odnosu na ulovljenu, osim njihove drugačije ishrane, doprinosi i smanjena pokretljivost zbog ograničenog prostora kretanja u kojem se drže (Fuentes i sur., 2012.).

U ovom radu određivan je udjel masti i sastav masnih kiselina lubina uzgajano na više uzgajališta u Jadranskom moru i uzorkovanog tijekom jesensko-zimskog razdoblja. Uzorci lubina bili su prosječne tjelesne težine $317,09 \pm 32,14$ g i duljine $29,56 \pm 0,68$ mm. Na slici 1. prikazane su određene srednje vrijednosti udjela ukupne ma-

sti po mjesecima uzorkovanja. Prosječan udjel masti tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja iznosi $11,53 \pm 2,33\%$ s koeficijentima varijacije (CV) unutar jedinki od 6% do 16,8%. Među skupinama odnosno mjesecima uzorkovanja lubina utvrđena je statistički značajna razlika ($p<0,05$) u udjelu ukupne masti s najvišim udjelom masti u veljači 2014. ($12,43 \pm 1,95\%$), zatim ožujku 2014. ($11,97 \pm 2,09\%$) te studenom 2013. ($9,30 \pm 1,98\%$), a najmanjim u prosincu 2013. ($7,73 \pm 1,45\%$). Općenito, uočeno variranje u udjelu masti može se objasniti različitošću u hranidbi odnosno specifičnostima uzgoja, s obzirom da je riba uzgajana na različitim lokalitetima u Jadranskom moru.

Rezultati istraživanja pokazuju da udjel masti značajno varira po godišnjim dobima (Petrović i sur., 2015). U zimskom razdoblju, nakon ljetnog intenzivnog uzgoja, nastupa smanjenje količine masti, odnosno smanjuje se udio dnevnog obroka s obzirom na niže temperature mora i usporeniji metabolizam. Ujedno, u rano ljeto, kada temperature mora porastu, energija iz hrane se koristi za rast ribe, što rezultira sa manjom količinom masti (James, 1995). U istraživanju Vulić i sur. (2012.), koje se također odnosilo na lubina uzgojenog u Jadranskom moru, određen je prosječan udjel masti od $7,42 \pm 1,81\%$ te nekoliko puta veći udjel masti u odnosu na lubina iz slobodnog ulova ($1,70 \pm 1,20\%$), upućujući na značajne razlike u sastavu lubina iz ulova i uzgoja. Rezultati drugih autora, koji se odnose na lubin uzgajan u drugim morima govore o prosječnoj količini masti uzgojenog lubina od $5,2 \pm 1,3\%$ (Alasalvar i sur., 2002), $9,36 \pm 1,57\%$ (Orban i sur., 2003), $6,10 \pm 0,34\%$ (Erkan i Özden, 2007), $6,66 \pm 1,57\%$ (Periago i sur., 2005), općenito varirajući značajno u ovisnosti o načinu ishrane, godišnjem dobu uzgoja, ali i drugim čimbenicima.

Uzorci lubina su potom analizirani na sastav masnih kiselina. Rezultati analize su uspoređeni sa standardnom smjesom metil estera masnih kiselina koja sadrži 37 komponenti od C4:0 do C22:6n3 i identificirano je 17 masnih kiselina. U Tablici 1. prikaz je sastav masnih kiselina uku-



Statistički značajne razlike ($p<0,05$) od: ^astudeni 2013. ($n=12$), ^bprosincac 2013. ($n=12$), ^cveljača 2014. ($n=20$), ^dožujak 2014. ($n=20$)

Slika 1. Grafički prikaz udjela ukupne masti (%) u lubina iz Jadranskog mora po uzorkovanim skupinama

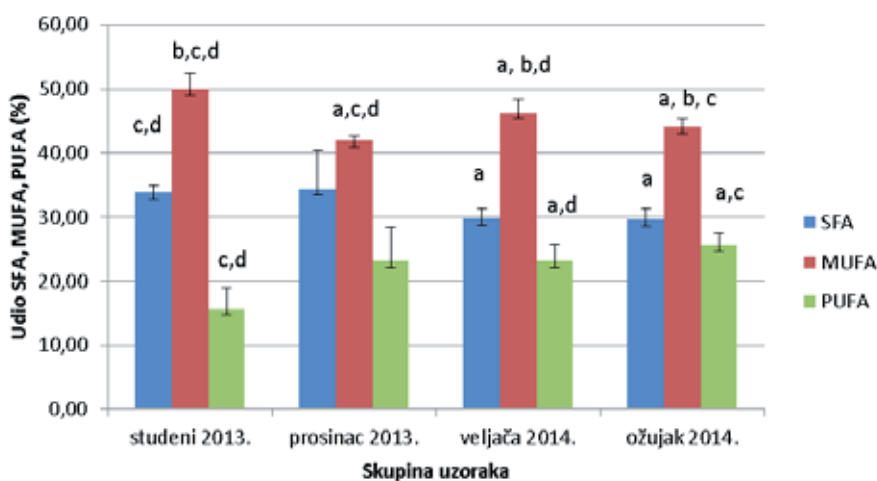
Tablica 1. Sastav masnih kiselina analiziranog lubina uzgojenog u Jadranskom moru

Masne kiseline	Udjel masnih kiselina (%)*				
	Mean	SD	Max	Min	CV
C8:0	0,11	0,04	0,31	0,10	34,30
C14:0	2,59	0,39	3,75	1,33	14,90
C15:0	0,23	0,03	0,32	0,10	14,71
C16:0	18,29	2,20	23,59	14,50	12,03
C17:0	0,25	0,05	0,35	0,10	18,92
C18:0	5,42	1,21	7,43	0,47	22,25
C20:0	3,81	1,09	5,60	1,63	28,59
SFA	30,62	2,31	36,30	26,35	7,54
C16:1	3,50	0,35	4,45	2,85	9,99
C18:1n9c	41,45	2,77	51,01	36,29	6,68
C22:1n9	1,09	0,26	1,77	0,68	24,19
C24:1	0,28	0,13	0,60	0,10	47,04
MUFA	46,29	2,96	57,15	41,06	6,39
C18:2n6c	16,34	2,59	19,83	10,30	15,87
C18:3n6	0,30	0,07	0,48	0,10	23,48
C20:4n6	0,35	0,07	0,62	0,10	19,21
Omega-6	16,98	3,36	20,49	1,23	20,15
C18:3n3	2,81	0,25	3,76	2,38	8,87
C20:5n3	1,31	0,68	2,40	0,10	52,05
C22:6n3	1,57	0,92	3,28	0,10	58,22
Omega-3	5,68	1,51	8,41	3,18	26,52
PUFA	22,36	4,60	28,74	5,88	20,57

*maseni udjel masne kiseline izražen je na ukupni udjel masnih kiselina;
 SFA=zasićene masne kiseline, MUFA=jednostruko nezasićene masne kiseline,
 PUFA=višestruko nezasićene masne kiseline; LOD=0,1%

pnih lipida ekstrahiranih iz mišića lubina, uz statističku obradu podataka, uključujući najmanje (min) i najveće (max) vrijednosti te pripadajuće koeficijente varijabilnosti (CV). Statističkom obradom nisu utvrđene statistički značajne razlike među jedinkama lubina niti za jedan parametar ($p>0,05$).

Na slici 2. prikazani su sumarni udjeli masnih kiselina iz kategorije zasićenih (SFA) i nezasićenih (jednostruko nezasićenih - MUFA i višestruko nezasićenih - PUFA) masnih kiselina, po grupama uzoraka odnosno mjesecima uzorkovanja.



Statistički značajne razlike ($p<0,05$) od: ^astudeni 2013., ^bprosinac 2013., ^cveljača 2014., ^dožujak 2014.;
 SFA=zasićene masne kiseline, MUFA= jednostruko nezasićene masne kiseline,
 PUFA = višestruko nezasićene masne kiseline

Slika 2. Grafički prikaz udjela zasićenih (SFA) i nezasićenih (MUFA-jednostruko nezasićene, PUFA- višestruko nezasićene) masnih kiselina u lubina po uzorkovanim grupama

Među uzorkovanim grupama lubina zabilježena je statistički značajna razlika ($p < 0,05$) u udjelu skupina masnih kiselina: zasićenih (SFA), jednostruko (MUFA) i višestruko nezasićenih (PUFA). Za lubine uzorkovane u veljači i ožujku 2014. udjel SFA iznosio je oko 30%, a udjel nezasićenih kiselina (MUFA i PUFA) oko 70%, dok je za lubine uzorkovane u studenome i prosincu 2013. udjel SFA iznosio oko 35% te u skladu s tim, udjel nezasićenih kiselina oko 65%. Ujedno je za mjesec ožujak 2014. uočen najviši udjel PUFA ($25,58 \pm 1,91\%$) te najniži udjel SFA ($29,57 \pm 1,70\%$). S obzirom na utvrđene rezultate udjela masti, prikazanih na slici 1, može se uočiti da mjeseci (veljača i ožujak 2014.) koji imaju povoljniji sastav masnih kiselina uslijed nižeg udjela zasićenih u odnosu na mjesec studeni i prosinac 2013. također imaju i statistički značajno veći udjel ukupnih masti ($p < 0,05$). Prosječne vrijednosti ($n=64$) udjela pojedinih grupa masnih kiselina padajućim redoslijedom bile su slijedeće: jednostruko nezasićene masne kiseline (MUFA) $46,29 \pm 2,96\%$ > zasićene masne kiseline (SFA) $30,62 \pm 2,31\%$ > višestruko nezasićene masne kiseline (PUFA) $22,36 \pm 4,60\%$. Najzastupljenije pojedinačne masne kiseline bile su oleinska (18:1n9c), palmitinska (16:0), linolna (18:2n6c) te stearinska (18:0).

Usporedbom različitih studija zabilježene su varijacije, kako u udjelu pojedinačnih masnih kiselina, tako i njihovih grupa, što se može objasniti ranije spomenutim čimbenicima, kao što su ishrana, doba godine, veličina ribe, spolna zrelost i sl. Najveća razlika u odnosu na druga istraživanja određena je u udjelu PUFA, a među kojima su općenito najzastupljenije kiseline EPA i DHA (Trocino i sur., 2012.; Alasalvar i sur., 2002.; Fuentes i sur., 2010.).

Općenito, ribe imaju relativno nizak udjel zasićenih masnih kiselina (~30%) (Ackman, 1989; Alasalvar i sur., 2002; Trocino i sur., 2012). U ovom istraživanju određen je njihov prosječni udjel od $30,62 \pm 2,31\%$, među kojima je najzastupljenija bila palmitinska kiselina (16:0), čineći gotovo 60% SFA. Među SFA, druga istraživanja su također zabilježila najveći udjel palmitinske kiseline, te potom stearinske kiseline, kako lubina iz uzgoja, tako i iz slobodnog ulova, ali i drugih ribljih vrsta Mediterana (Alasalvar i sur., 2002.; Pacetti i sur., 2010.; Lenas i sur., 2011.; Murillo i sur., 2014.). SFA masne kiseline s neparnim brojem C atoma (15:0, 17:0) određene su u malim udjelima.

Riblja mast sadrži 60-84% nezasićenih masnih kiselina (Cvrtić i Kozačinski, 2006; Alasalvar i sur., 2002; Fuentes i sur., 2010). U ovom istraživanju ukupni udjel nezasićenih masnih kiselina lubina iznosio je oko 69%, pri čemu MUFA čine gotovo polovinu ukupnih masnih kiselina ($46,29 \pm 2,96\%$). Oleinska (18:1n9c) kiselina je među njima bila najzastupljenija, čineći čak 89% ukupnih MUFA. U odnosu na $41,45 \pm 2,77\%$ oleinske kiseline, određene u ovom istraživanju, literaturni podaci pokazuju značajno manji udjel (oko 20-30% od ukupnih masnih kiselina), svakako veći u uzgojenom lubinu u odnosu na ulovljenog (Lenas i sur., 2011; Trocino i sur., 2012.). Razlog tome vjerojatno leži u ishrani riba bogatoj ovom masnom kiselinom. Nakon oleinske, druga najzastupljenija masna kiselina među mononezasićenim kiselinama bila je palmitoleinska (16:1), a takav redoslijed masnih kiselina u udjelu MUFA potvrdili su i drugi autori, ne samo za lubin, nego

i za druge riblje vrste (Alasalvar i sur., 2002.; Murillo i sur., 2014.; Prato i Biantolino, 2012.; Pacetti i sur., 2010.).

Analizom lubina je utvrđen veći udjel omega-6 masnih kiselina ($16,68 \pm 3,36\%$) u odnosu na omega-3 ($5,68 \pm 1,51\%$). Dominantnost omega-6 masnih kiselina se najvećim dijelom može pripisati linolnoj kiselini, koja čini čak 96% ukupnih omega-6 kiselina. Veliki udjel linolne kiseline ($16,34 \pm 2,59\%$) također je posljedica ishrane, budući da se ta masna kiselina nalazi u biljnim uljima koja se koriste za hranidbu riba te se kumulira uglavnom nepromijenjena u lipide morskih riba uslijed slabijeg kapaciteta za elongaciju i desaturaciju. Stoga ne čudi njen veći udjel u ribi iz uzgoja ($13,5 \pm 1,52\%$) u odnosu na divlju ribu ($2,73 \pm 0,06\%$) (Fuentes i sur., 2010). Od omega-6 masnih kiselina, bitno je još istaknuti i arahidonsku masnu kiselinu (AA, 20:4n6) čiji je udjel iznosio $0,35 \pm 0,07\%$. Nasuprot prethodnom, udjel arahidonske kiseline je u ribi iz uzgoja najčešće nizak iz razloga što riblja hrana sadrži minimalan udjel ove masne kiseline. Sličan udjel od $0,33 \pm 0,03\%$ dobili su i Fuentes i sur., 2010., dok je za divlji lubin udjel bio veći i do 15 puta ($5,37 \pm 0,30\%$).

Budući da su biljke i biljni proizvodi glavni izvor esencijalnom linolenske kiseline (18:3n3), riba se smatra primarnim izvorom drugih omega-3 važnih kiselina, a to su EPA (20:5n3) i DHA (22:6n3) (Murillo i sur., 2014.). Raspon udjela EPA i DHA dobiven ovim istraživanjem iznosi 0,1%-2,40% odnosno 0,1-3,28%, uz koeficijente varijabilnosti (CV) veće od 50%. U ovom istraživanju, prosječni udjel linolenske kiseline (18:3n3, $2,81 \pm 0,25\%$) je viši u odnosu na EPA i DHA dok drugi autori izvještavaju suprotno, ne samo za lubin, nego i druge ribe Mediterana i Jadrana (Pacetti i sur., 2010.; Alasalvar i sur., 2002.; Özogul i Özogul, 2007.; Fuentes i sur., 2010.). U sličnom istraživanju lubina uzgojenog u Jadranskom moru, prosječne izmjerene vrijednosti navedenih masnih kiselina bile su: linolenska ($3,56 \pm 1,04\%$), EPA ($3,39 \pm 1,34\%$) te DHA ($4,79 \pm 1,24\%$) (Petrović i sur., 2015). Različitost podataka može se objasniti pretpostavljenim razlikama u ishrani lubina, budući da su uzorci različitog podrijetla, te činjenicu da sastav masnih kiselina mesa ribe odražava sastav masnih kiselina unesenih hranom.

Kada govorimo o masnokiselinskom sastavu vrlo značajna je vrijednost omjera omega-6 i omega-3 masnih kiselina. Preporučeni omjer omega-6/omega-3 masnih kiselina je 3-5:1 (EFSA, 2009), uz poželjan što niži omjer, iako istraživanja ukazuju na njegovo drastično povećanje u prehrani ljudi, gdje je taj omjer često i 15-20:1 u korist omega-6 masnih kiselina. Smatra se da vrijednosti veće od preporučenih štete zdravlju te mogu uzrokovati kardiovaskularna oboljenja (Marenjak i sur., 2008.; Simopoulos, 1991). Omjer omega-6/omega-3 lubina u ovom istraživanju, unatoč visokom udjelu linolne kiseline, iznosi $3,04 \pm 0,61$ i u tom smislu može se smatrati povoljnim za zdravlje (Tablica 2), iako su u literaturi zabilježeni omjeri lubina iz uzgoja dosta niži i najčešće su u rasponu od 0,5-2 (Petrović i sur., 2015; Fuentes i sur., 2010; Lenas i sur., 2011; Trocino i sur., 2012).

Nadalje, minimalna vrijednost za omjer PUFA/SFA je prema preporuci 0,45 (HMSO, 1994; EFSA 2005). Istraživanjem dobiveni omjer iznosi $0,73 \pm 0,18$, dok su u drugim

radovima zabilježeni viši omjeri za uzgojni lubin u rasponu od 1-1,5 (Fuentes i sur., 2010; Alasalvar, 2002; Petrović i sur., 2015; Trocino i sur., 2012). Također, još jedan od aspekata nutritivne kvalitete ribe je i njen doprinos dnevnom unosu bioaktivnih EPA+DHA koji prema USDA (US Department of Agriculture, 2010) iznosi 250 mg. Apolutni iznos DHA iznosi 189±0,12 mg/100g i viši je od iznosa EPA 158±0,09 mg/100g. Isti je trend uočen i u drugim istraživanjima lubina iz Jadrana (Petrović i sur., 2015), lubina iz drugih područja (Alasalvar i sur., 2002; Orban i sur., 2003) te drugih riba Jadrana (Pacetti i sur., 2010). U skladu s dnevnim preporukama, bilo bi potrebno dnevno konzumirati otprilike 72 g analiziranog *D. labrax* uzgojenog u Jadranskom moru.

Tablica 2. Usporedba parametara nutritivne kvalitete sa zdravstvenim preporukama

Parametri nutritivne kvalitete	Rezultat analize*	Zdravstvena preporuka
PUFA/SFA	0,74±0,19	≥ 0,45 ^a
OMEGA-6/OMEGA-3	3,04±0,61	3-5:1 ^b
DHA+EPA	347±0,21mg/100g	250 mg/dan ^c

*rezultati su izraženi kao srednja vrijednost (n=64) ±SD
SFA=zasićene masne kiseline, PUFA=višestruko nezasićene masne kiseline, EPA= eikosapentaenska kiselina, DHA=dokozaheksaenska kiselina

^aHMSO, 1994

^bEFSA, 2009

^cUSDA, 2010

Zaključak

Istraživanjem su utvrđene statistički značajne razlike u udjelu ukupne masti te u udjelu skupina masnih kiselina (zasićene, jednostruko i višestruko nezasićene) tržišnog lubina uzgojenog na više uzgajališta u Jadranu, a što se izuzev različitih razdoblja uzorkovanja, može objasniti i različitošću u hranidbi odnosno specifičnostima uzgoja ribe od strane različitih uzgajivača. Rezultati istraživanja u smislu nutritivno značajnih parametara u prehrani ljudi (PUFA/SFA, omega-6/omega-3) u skladu su sa zdravstvenim preporukama. Budući da je masnokiselinski sastav ribe pod utjecajem širokog spektra različitih prethodno spomenutih čimbenika, u cilju njihove optimizacije potrebno je provesti opsežnija istraživanja, što bi u konačnici rezultiralo poželjnim udjelom masti i sastavom masnih kiselina.

Literatura

Ackman, R.G. (1989): Seafood lipids and fatty acid. Food Reviews International 6, 617-646.
Alasalvar, C., K. D. A. Taylor, E. Zubcov, F. Shahidil, M. Alexis (2002): Differentiation of cultured and wild sea bass (*Dicentrarchus labrax*): total lipid content, fatty acid and trace mineral composition. Food Chemistry 79, 145-150.
Anonimno (1995): HR EN ISO 5508:1995 standard. Životinjske i biljne masti i ulja- Analiza metilnih estera masnih kiselina plinskom kroma-

tografijom.

Anonimno (1999): ISO 1443:1999 standard. Meso i mesni proizvodi- Određivanje ukupne količine masti.

Anonimno (2000): HR EN ISO 5509:2000 standard. Životinjske i biljne masti i ulja- Priprava metilnih estera masnih kiselina.

Anonimno (2005): Pravilnik o provođenju analitičkih metoda i tu-maćenju rezultata. Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva (NN 2/2005).

Belling, G., M. Abbey, J.H. Campbell, G.R. Campbell (1997): Lipid content and fatty acid composition of 11 species of Queensland (Australia) fish. Lipids 32, 621- 625.

Cvrtila, Ž., L. Kozačinski (2006): Kemijski sastav mesa riba. Meso VII, 365-370.

EFSA (2005): Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to nutrition claims concerning omega-3 fatty acids, monounsaturated fat, polyunsaturated fat and unsaturated fat. EFSA Journal 253, 1-29.

EFSA (2009): Labelling reference intake values for n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids -Scientific Opinion of the Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to labelling reference intake values for n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids. EFSA Journal 1176,1-11.

Erkan, N., Ö. Özden(2007): Proximate composition and mineral contents in aqua cultured sea bass (*Dicentrarchus labrax*), sea bream (*Sparus aurata*) analyzed by ICP-MS. Food Chemistry 102, 721-725.

FAO (2012): FAO- The state of world fisheries and aquaculture. Food and Agricultural Organisation of the United Nations. Rome, 2012.

Fuentes, A., I. Fernandez- Segovia, J. A. Serra, J. M. Barat (2010): Comparison of wild and cultured sea bass (*Dicentrarchus labrax*) quality. Food Chemistry 119, 1514-1518.

Grigorakis K., M. N. Alexis, K. D. A. Taylor, M. Hole (2002): Comparison of wild and cultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*): composition, appearance and seasonal variations. International Journal of Food Science and Technology 37(5), 477-484.

Grigorakis, K. (2007): Compositional and organoleptic quality of farmed and wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and factors affecting it: A review. Aquaculture 272, 55-75.

HMSO, U.K. (1994): Nutritional aspects of cardiovascular disease (report on health and social subjects No. 46). London: HMSO.

Holub, B. J. (2002): Clinical nutrition: 4. Omega - 3 fatty acids in cardiovascular care. Journal of Ayub Medical College Abbottabad 166 (5), 608-615.

James S.D. (1995): Biology and Ecology of Fishes. Cooper Publishing Group LLC. Carmel, 1995

Karolyi, D. (2007): Polinezasićene masne kiseline u prehrani i zdravlju ljudi. Meso IX, 151-158.

Kužir, S., Z. Kozarić, S. Nejedli (2004): Development of mandibular arch in European sea bass, *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) from the „Cenmar“ hatchery, Croatia. Vet. Arhiv 74, 321-330.

Lenas, D., S. Chatziantoniou, C. Nathanailides, D. Triantafyllou (2011): Comparison of wild and farmed sea bass (*Dicentrarchus labrax*) lipid quality. Procedia Food Science 1, 1139-1145.

Marenjak, T. S., I. Delaš, N. Poljićak-Milas (2008): Strategija proizvodnje funkcionalne hrane animalnog porijekla. Meso X, 282-287.

Mozaffarian, D., E. B. Rimm (2006): Fish intake, contaminants and human health evaluating the risks and benefits. Journal of the American Medical Association 296 (15), 1885-1899.

Murillo, E., K. S. Rao, A. A. Durant (2014): The lipid content and fatty acid composition of four eastern central Pacific native fish species. Journal of Food Composition and Analysis 33, 1-5.

Norat, T., S. Bingham, P. Ferrari, N. Slimani, M. Jenab, M. Mazuir, K. Overvad, A. Olsen, A. Tjønneland, F. Clavel, M.C. Boutron-Ruault, E. Kesse, H. Boeing, M. M. Bergmann, A. Nieters, J. Linseisen, A. Trichopoulos, D. Trichopoulos, Y. Tountas, F. Berrino, D. Palli, S. Panico, R. Tumino, P. Vineis, H. B. Bueno-de-Mesquita, P. H. Peeters, D. Engeset, E. Lund, G. Skeie, E. Ardanaz, C. González, C. Navarro, J. R. Quirós, M. J. Sanchez, G. Berglund, I. Mattisson, G. Hallmans, R. Palmqvist, N. E. Day, K. T. Khaw, T. J. Key, M. San Joaquin, B. Hémon, R. Saracci, R. Kaaks, E. Riboli (2005): Meat, Fish, And Colorectal Cancer Risk: The European Prospective Investigation Into Cancer And Nutrition. Journal Of The National Cancer Institute 97 (12) 906-916.

Orban E., T. Nevigato, G. Di Lena, I. Casini I., A. Marzetti (2003): Differentiation in the lipid quality of wild and farmed seabass (*Dicentrarchus labrax*) and sea bream (*Sparus aurata*). Journal of Food Science 68, 128-132.

Osman, H., A. R. Suriah, E.C. Law (2001): Fatty acid composition and cholesterol content of selected marine fish in Malaysian waters. Food Chemistry 73, 55-60.

Özogul, Y., F. Özogul (2007): Fatty acid profiles of commercially important fish species from the Mediterranean, Aegean and Black Seas. Food Chemistry 100, 1634-1638.

Pacetti, D., F. Alberti, E. Boselli, N. Frega (2010): Characterization of furan fatty acids in Adriatic fish. Food Chemistry 122, 209-215.

Periago, M.J., M.D. Ayala López-Albors, I. Abdel, C. Martinez, A. Garcia-Alcázar, G. Ros, F. Gil (2005): Muscle cellularity and flesh quality of wild and farmed sea bass, *Dicentrarchus labrax* L. Aquaculture 249, 175-188.

Petrović, M., G. Krešić, S. Zrnčić, D. Oraić, N. Džafić, J. Pleadin (2015): Influence of season and farming location on the quality parameters of

sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and sea bream (*Sparus aurata*). Italian journal of food science, in press.

Popović, R., L. Kozačinski, B. Njari, A. Fleck, Ž.C. Fleck (2012): Kakvoća komarči iz uzgoja i slobodnog mora. Meso XIV, 466-471.

Prato, E., F. Biandolino (2012): Total lipid content and fatty acid composition of commercially important fish species from the Mediterranean, Mar Grande Sea. Food Chemistry 131, 1233-1239.

Rose, D. P., J.M. Connolly (1999): Omega-3 fatty acids as cancer chemo preventive agents. Pharmacology & Therapeutics 83 (3), 217-244.

Scientific Advisory Committee on Nutrition. Committee on Toxicity (2004): Advice on Fish Consumption: Benefits and Risks. London: TSO.

Sidhu, K.S. (2003): Health Benefits And Potential Risks Related To Consumption Of Fish Or Fish Oil. Regul Toxicol Pharmacol 38 (3), 336-344.

Simopoulos, A. P. (1991): Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. American Journal of Clinical Nutrition, 54, 438-463.

Trocino, A., G. Xiccato, D. Majolini, M. Tazzoli, D. Bertotto, F. Pascoli, R. Palazzi (2012): Assessing the quality of organic and conventionally-farmed European sea bass (*Dicentrarchus labrax*). Food Chemistry 131, 427-433.

US Department of Agriculture (2010): Dietary Guidelines for Americans, 7th ed. US Department of Agriculture, Washington, DC. <http://www.cnpp.usda.gov/dgas2010-policydocument.htm> (preuzeto 21.01.13).

Vulić, A., T. Bogdanović, J. Pleadin, N. Perši, S. Zrnčić, D. Oraić (2012): Usporedba kemijskog sastava i količine teških metala u mesu lubina (*Dicentrarchus labrax*) i komarče (*Sparus aurata*) iz uzgoja i slobodnog ulova. Meso XIV, 405-410.

Welch, A., E. Lund, P. Amiano, M. Dorronsoro, M. Brustad, M. Kumle, M. Rodriguez, C. Lasheras, L. Janzon, J. Jansson, R. Luben, E. Spencer, K. Overvad, A. Tjønneland, F. Clavel-Chapelon, J. Linseisen, K. Klipstein-Grobusch, V. Benetou, X. Zavitsanos, R. Tumino, R. Galasso, H. Bueno-de-Mesquita, M. Ocké, U. Charrondière, N. Slimani (2002): Variability Of Fish Consumption Within The 10 European Countries Participating In The European Investigation Into Cancer And Nutrition (EPIC) Study. Public Health Nutrition 5, 1273-1285.

Zrnčić, S. (1999): Patomorfološka, epizootična i bakteriološka istraživanja vibrioze lubina (*Dicentrarchus labrax* L.) iz uzgoja u hrvatskom priobalju. Disertacija. Veterinarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Dostavljeno: 7.7.2014.

Prihvaćeno: 28.7.2014.

Fat content and fatty acid composition of the market sea bass (*Dicentrarchus labrax*) grown in the Adriatic sea

Summary

The fat content and fatty acid composition of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) cultivated on different fish farms in the Adriatic sea and sampled during the autumn-winter period, on the Croatian market since November 2013 until March 2014, were evaluated. A total of 64 samples of sea bass of commercial size were analyzed. The results showed that there were statistically significant differences ($p < 0.05$) among sampled groups in the proportion of total fat content and composition of fatty acid groups. These differences can be attributed to the different farming systems and diets the fish were fed on, but also the sampling period. Among the polyunsaturated fatty acids omega-6 fatty acids were dominant, and the value of omega-3 fatty acids has proven to be lower than those reported in other studies, possibly because of diet. The resulting omega-6/omega-3 ratio was 3.04 ± 0.61 , according to the health recommendations (3-5:1).

Keywords: sea bass, fat content, fatty acid composition, omega-6 and omega-3 fatty acids

Fettanteil und Fettsäurezusammensetzung im Marktseebarsch (*Dicentrarchus labrax*) gezüchtet in der Adria

Zusammenfassung

Es wurden Fettanteil und Fettsäurezusammensetzung im Seebarsch (*Dicentrarchus labrax*) gezüchtet in mehreren Zuchtstätten in der Adria analysiert, u.zw. die im Herbst/Winter, vom November 2013 bis März 2014, auf dem Markt der Republik Kroatien zu Musterprobe genommen wurden. Die Analyse wurde auf Mustern von insgesamt 64 Seebarschstücken von üblicher Konsumgröße durchgeführt. Die Resultate haben gezeigt, dass statistisch bedeutende Unterschiede ($p < 0,05$) nach Mustergruppen bzw. Monaten der Musterproben bestehen, u.zw. dies sowohl im gesamten Fettanteil als auch im Anteil der Fettsäuregruppen. Die vorgefundenen Unterschiede können sowohl dem verschiedenen Zuchtssystem und verschiedener Fütterungsart, als auch der Zeitperiode bzw. den Monaten, in denen die Musterproben genommen wurden, zugeschrieben werden. Unter mehrfach ungesättigten Fettsäuren dominierten Omega-6 Fettsäuren. Die Werte von Omega-3 Fettsäuren waren niedriger im Vergleich mit anderen Untersuchungen, möglichst wegen der Fütterungsart. Das Verhältnis zwischen Omega-6 und Omega-3 Fettsäuren war $3,04 \pm 0,61$, dies im Einklang mit Gesundheitsempfehlungen (3-5:1).

Schlüsselwörter: Seebarsch, Fettanteil, Zusammensetzung von Fettsäuren, Omega-6 und Omega-3 Fettsäuren

El porcentaje de grasas y composición de ácidos grasos en el lubina de mercado (*dicentrarchus labrax*) criado en la zona del mar Mediterráneo

Resumen

Fueron analizados el porcentaje de grasas y la composición de ácidos grasos en el lubina (*Dicentrarchus labrax*) criado en varios viveros en la zona del Mar Mediterráneo y fueron tomadas las muestras en el mercado de Croacia durante el período del otoño e invierno, desde el noviembre de 2013 hasta el marzo de 2014. El análisis fue hecho en 64 muestras en total en lubina del tamaño óptimo para el consumo. Los resultados mostraron la existencia de diferencias estadísticamente significantes ($p < 0,05$) en cuanto a los grupos de las muestras, es decir en cuanto a los meses de muestreo en porcentaje de grasa en total y en porcentaje de grupos de ácidos grasos. Diferencias detectadas pueden ser atribuidas al sistema de crianza tanto como al método de alimentación diferentes y período o sea los meses en los que fue hecho el muestreo. Entre los ácidos grasos poliinsaturados dominan omega-6 ácidos grasos. Los valores de los omega-3 ácidos grasos fueron más bajos que en otras investigaciones, probablemente debido al sistema de alimentación. La proporción obtenida entre omega-6 y omega-3 ácidos grasos fue $3,04 \pm 0,61$, de acuerdo con las recomendaciones sanitarias (3-5:1).

Palabras claves: lubina, porcentaje de grasas, porcentaje de ácidos grasos, omega-6 i omega-3 ácidos grasos