

Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitāte
Lauksaimniecības un pārtikas tehnoloģijas fakultāte
Pārtikas institūts



Mg. sc. ing. **Santa Pūķe** 

Promocijas darba tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa

KŪPINĀTU BRĒTLIŅU KVALITĀTI NOTEICOŠIE FAKTORI
FACTORS INFLUENCING SMOKED SPRAT QUALITY

Zinātnes doktora (Ph.D.) grāda iegūšanai
inženierzinātnēs un tehnoloģijās

Promocijas darba vadītāja
Prof. *Dr.sc.ing.* Ruta Galoburda

Promocijas darba autore
Mg. sc. ing. Santa Pūķe

JELGAVA
2025

Promocijas darba zinātniskā vadītāja / *Scientific supervisor*

Dr. sc. ing. **Ruta Galoburda** – Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitātes profesore (Emeritus) / *professor Emeritus at Latvia University of Life Sciences and Technologies*

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitātes (LBTU) Lauksaimniecības un pārtikas tehnoloģijas fakultātes Pārtikas institūtā laika posmā no 2019. gada septembra līdz 2025. jūnijam. Promocijas darba izstrādei saņemts LBTU programmas “Zinātniskās kapacitātes stiprināšana LLU” projekta Z43 atbalsts.

The research was conducted from September 2019 to June 2025 at the Faculty of Agriculture and Food Technology of Latvia University of Life Sciences and Technologies (LBTU). The research work received support from the LBTU internal program “Strengthening research capacity in the Latvia University of Life Sciences and Technologies” project Z43.

Oficiālie recenzenti / *Official reviewers*

Dr. sc. ing. **Vita Šterna** – Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitātes APP Agrolesursu un ekonomikas institūta vadošā pētniece / *leading researcher at the Institute of Agricultural Resources and Economics, Latvia University of Life Sciences and Technologies*

Dr. sc. ing. **Mārtiņš Šabovics** – Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitātes asociētais profesors, Starptautiskās sadarbības centra vadītājs / *associated professor, head of the International Cooperation Centre at Latvia University of Life Sciences and Technologies*

Dr. sc. ing. **Vitālijs Radenkovs** – Dārzkopības institūta vadošais pētnieks / *leading researcher at the Institute of Horticulture*

Promocijas darba aizstāvēšana notiks LBTU Pārtikas un dzērienu tehnoloģijas nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2025. gada 29. decembrī plkst. 11⁰⁰ Pārtikas institūta 216. auditorijā, Rīgas ielā 22a, Jelgavā.

The defence of the doctoral thesis in an open session of the Promotion Board of the Food and Beverage Technology of Latvia University of Life Sciences and Technologies will be held on December 29th, 2025, at 11⁰⁰ o'clock a.m. in Food Institute auditorium 216, Rigas Street 22a, Jelgava.

SATURS

Kopsavilkums	4
1. Problēmas analīze	9
1.1. Baltijas brētliņu (<i>Sprattus sprattus balticus</i>) raksturojums	9
1.1.1. Baltijas brētliņu ķīmiskais sastāvs	10
1.1.2. Ķīmisko reakciju izraisītas izmaiņas zivīs.....	12
1.1.3. Baltijas brētliņu mikrobioloģiskie rādītāji	13
1.2. Brētliņu pārstrāde.....	14
1.2.1. Pārstrādātu brētliņu kvalitāti ietekmējošie faktori.....	14
1.2.2. Brētliņu apstrāde ar sāļiem un skābēm	15
1.2.3. Brētliņu kūpināšanas procesa raksturojums	17
2. Materiāli un metodes	20
2.1. Pētījuma laiks un vieta	20
2.2. Pētījumā izmantotie materiāli un paraugu sagatavošana	21
2.2.1. Baltijas brētliņas	21
2.2.2. Pirmapstrādes līdzekļi	22
2.3. Pētījumā lietotās analīžu metodes	23
2.3.1. Pirmapstrādes līdzekļu atlase, balstoties uz sensoro vērtēšanu	23
2.3.2. Atvēsināto un saldēto brētliņu ķīmisko un fizikālo rādītāju noteikšanas metodes.....	24
2.3.3. Kūpinātu brētliņu mikrobioloģisko rādītāju noteikšana	26
2.3.4. Fizikālās metodes kūpināto brētliņu analīzēm.....	26
2.4. Datu statistiskā apstrāde.....	28
3. Rezultāti un diskusija	30
3.1. Atvēsināto brētliņu ķīmiskā sastāva izmaiņas sezonas laikā	30
3.2. Kūpināto brētliņu sensorais novērtējums.....	33
3.2.1. Pirmapstrādes līdzekļu atlase	33
3.2.2. Izvēlētā pirmapstrādes līdzekļa ietekme uz kūpināto brētliņu sensorajām īpašībām.....	35
3.3. Mikrobioloģisko rādītāju izmaiņas kūpinātās brētliņās	37
3.4. Pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz kūpinātu brētliņu fizikālajiem parametriem.....	39
3.4.1. Tehnoloģiskie zudumi brētliņu kūpināšanas procesā	39
3.4.2. Brētliņu pH, mitruma saturs, ūdens aktivitāte un sāls saturs.....	40
3.4.3. Pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz kūpinātu brētliņu krāsu un struktūru.....	43
3.5. Pirmapstrādes līdzekļu izvēle atkarībā no nozvejas perioda.....	47
Secinājumi	54
Priekšlikumi.....	54
Pateicības.....	55
Izmantotie informācijas avoti	56
Pielikumi	65

KOPSAVILKUMS

Latvijā viens no tradicionāliem un populāriem zivju produktu veidiem ir kūpinātas zivis. Kūpināšanai izmanto dažādu sugu zivis. Ir zināms, ka zivju kvalitāte nozvejas sezonā ir mainīga un tā ir atkarīga ne tikai no izejvielas kvalitātes, bet arī no nozvejas metodes un uzglabāšanas apstākļiem. Literatūrā ir pieejamas daudz publikācijas par dažādām Atlantijas zivīm un to pārstrādi, kā arī raksturoti aspekti kvalitātes uzlabošanai. Tāpat ir atrodami arī pētījumi par dažādiem sardīņu apstrādes veidiem un to praktisko pielietojumu. Tomēr ir maz informācijas par Baltijas brētliņām, kas ir pieejamas plašai Eiropas daļai, un par brētliņu kvalitāti sezonas laikā.

Baltijas brētliņas (*Sprattus sprattus balticus*) ir sezonālas zivis, kuras zvejo no septembra beigām vai oktobra sākuma līdz aprīļa beigām vai maija sākumam, ievērtējot tādus ārējos vides faktorus, kā ūdens temperatūra un zivju nārsta laiks. Pieredze liecina, ka sezonas laikā brētliņu kvalitāte mainās un tādēļ ir nepieciešams rast pirmapstrādes līdzekļus, kas spētu panākt nemainīgu kvalitāti gan atvēsinātām, gan saldētām brētliņām. Pirmapstrādes līdzekļu izmantošana ir maz pētīta atvēsinātu un saldētu zivju apstrādei pirms kūpināšanas, taču to izmanto, lai palielinātu produkcijas iznākumu, samazinātu produktu masas zudumus kūpināšanas procesā un nožuvumu kūpināto produktu uzglabāšanas laikā. Tāpat, pirmapstrādes līdzekļu izmantošana, var uzlabot tādus kvalitātes rādītājus kā struktūra, krāsa, pH, sensorās īpašības un mikrobioloģiskos rādītājus.

Promocijas darba **hipotēze**.

Sezonāli mainīgo kūpināto brētliņu kvalitāti iespējams stabilizēt, izmantojot atbilstošus pirmapstrādes līdzekļus (etiķskābi, nātrija hlorīdu un kalcija hlorīdu).

Promocijas darba hipotēze tika pierādīta ar aizstāvamām **tēzēm**.

1. Brētliņu sezonāli mainīgais ķīmiskais sastāvs būtiski ietekmē kūpināto brētliņu kvalitātes rādītājus.
2. Izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, kūpinātu brētliņu kvalitātes rādītāji mainās atšķirīgi, ja kā izejvielu izmanto atvēsinātas vai saldētas zivis.
3. Piemērotu pirmapstrādes līdzekļu izmantošana sezonas ietvaros ļauj stabilizēt kūpinātu brētliņu kvalitātes rādītājus, ja ražo kūpinātas brētliņas gan no atvēsinātām, gan no saldētām brētliņām.

Promocijas darba **pētījuma objekts** ir atvēsinātas un saldētas Baltijas brētliņas (*Sprattus sprattus balticus*), kūpinātas brētliņas.

Promocijas **darba mērķis** - izpētīt kūpinātu brētliņu kvalitāti ietekmējošos faktorus saistībā ar atvēsinātu un saldētu brētliņu sezonālajām kvalitātes izmaiņām un atlasīt atbilstošus pirmapstrādes līdzekļus nemainīgas kvalitātes nodrošināšanai.

Lai sasniegtu promocijas darba mērķi, izvirzīti šādi pētnieciskā **darba uzdevumi**:

- 1) izvērtēt brētliņu fizikālo īpašību un ķīmiskā sastāva izmaiņas sezonas ietvaros;
- 2) salīdzināt sezonāli mainīgo kūpinātu brētliņu struktūras, krāsas un tehnoloģisko parametru (kūpināšanas zudumi, nožuvums) izmaiņas, ražošanai izmantojot atvēsinātas vai saldētas brētliņas;
- 3) izvērtēt pirmapstrādes līdzekļu ietekmi uz kūpinātu brētliņu kvalitātes rādītājiem;
- 4) novērtēt pirmapstrādes līdzekļu ietekmi uz kūpinātu brētliņu sensorajiem un mikrobioloģiskajiem rādītājiem, derīguma termiņu.

Promocijas **darba novitāte un zinātniskais nozīmīgums**. Pirmo reizi Latvijā veikts pētījums par kūpinātu brētliņu kvalitātes rādītāju nodrošināšanu sezonas ietvaros. Novērtētas Baltijas brētliņu (*Sprattus sprattus balticus*) fizikālo rādītāju (pH, ūdens aktivitāte, struktūra,

krāsa) un ķīmiskā sastāva (mitruma, tauku, taukskābju, olbaltumvielu un aminoskābju saturs) atšķirības atvēsinātām un saldētām brētliņām nozvejas sezonas laikā. Izpētīta šo rādītāju ietekme uz kūpinātu brētliņu kvalitāti un pirmapstrādes līdzekļu saistība ar tiem.

Promocijas darba **tautsaimnieciskā nozīmība**. Izmantojot atšķirīgus pirmapstrādes līdzekļus sezonas laikā, ir iespējams uzlabot kūpināto brētliņu iznākumu (samazinot tehnoloģiskos zudumus) un panākt kvalitātes rādītāju saglabāšanu sezonas ietvaros.

Promocijas darba struktūra. Promocijas darbu veido piecas tematiski vienotas zinātniskas publikācijas, kuras publicētas recenzētos žurnālos, kas ir indeksēti Scopus vai Web of Science datubāzēs. Pirmajā publikācijā (I) veikta literatūras analīze, kurā apkopoti kūpinātu zivju kvalitāti ietekmējošie faktori, raksturotas atvēsinātas un kūpinātas brētliņas, sniegts ieskats par zivju saldēšanu un atkausēšanu, raksturoti pirmapstrādes veidi (sālīšana, marinēšana) un to ietekme uz zivju ķīmisko sastāvu un īpašībām, dots ieskats kūpināšanā. Otrajā publikācijā (II) ir analizēts brētliņu ķīmiskais sastāvs nozvejas sezonā (rudenī, ziemā un pavasarī) un izvērtēta mainīgā ķīmiskā sastāva ietekme uz kūpināto brētliņu struktūru un krāsu. Pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz kūpinātu brētliņu kvalitāti ir apkopota trešajā publikācijā (III), respektīvi, veikts sensorais novērtējums un analizēti tehnoloģiskie zudumi, pielietojot pirmapstrādes līdzekļus, raksturoti kūpināto brētliņu fizikālie rādītāji. Ceturtajā publikācijā (IV) analizēta pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz kūpināto brētliņu fizikālajiem un mikrobioloģiskajiem rādītājiem. Noteiktas mikrobioloģisko rādītāju izraisītās izmaiņas zivīs, ja izmanto pirmapstrādes līdzekļus. Izmantoto pirmapstrādes līdzekļu ietekme (sālīšana, marinēšana) uz kūpinātu brētliņu kvalitāti atkarībā no nozvejas perioda raksturota piektajā publikācijā (V), kurā ir analizēti tādi rādītāji kā struktūra un krāsa.

Promocijas darbs veidots kā vienota publikāciju kopa, kas apvieno pētījuma materiālus atspoguļotus piecās zinātniskajās publikācijās. Promocijas darbā iegūtie pētījumu rezultāti norāda, ka pirmapstrādes līdzekļu izmantošana ir piemērota kūpinātu brētliņu kvalitātes uzlabošanai, izmantojot ražošanā gan atvēsinātas, gan saldētas brētliņas.

Promocijas darba izstrāde tika atbalstīta ar LBTU programmas “Zinātniskās kapacitātes stiprināšana LLU” projekta Z43 finansējumu.

Promocijas darba aprobācija

Pētījuma rezultāti apkopoti piecās publikācijās, kas ir indeksētas Scopus vai Web of Science datubāzēs.

- I. **Puke S.**, Galoburda R. (2020) Factors affecting smoked fish quality: A review. *Proceedings of the International Scientific Conference “Research for Rural Development 2020”*. Jelgava– Vol. 35, p. 132–139. DOI: 10.22616/rrd.26.2020.020.
- II. **Puke S.**, Galoburda R. (2024) Seasonal variations in Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) chemical composition and their impact on smoked sprat quality. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, Vol. 74(4), p. 399–407. DOI: 10.31883/pjfn/195389
- III. **Puke S.**, Galoburda R., Straumite E. (2022) Effect of pre-treatment on the quality of smoked Baltic sprats. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B*. – Vol. 76, No. 1(736) p. 69–75. DOI: 10.2478/prolas-2022-0011.
- IV. **Puke S.**, Galoburda R. (2021) Pre-treatment effect on physical and microbial parameters of smoked Baltic sprats. *Rural Sustainability Research*, Vol.46 (341), p. 22–30. DOI: 10.2478/plua-2021-0014.
- V. **Puke S.**, Galoburda R., Dmitrijeva O. (2024) Influence of pre-treatment on the seasonal variation of smoked Baltic sprat texture and color. *Applied Sciences*, Vol. 14(2), art. 504. DOI: <https://doi.org/10.3390/app14020504>

Par pētījuma rezultātiem ziņots sešās starptautiskās konferencēs Latvijā, Lietuvā, Šveicē un Ziemeļmaķedonijā.

1. **Puke S.**, Galoburda R. (2022) Smoked sprat quality: Effect of season and freezing. 15th Baltic Conference on Food Science and Technology “Food R&D in the Baltics and Beyond” FOODBALT-2022, 26.09.–27.09.2022. Kauņa, Lietuva. (Mutiskais ziņojums).
2. Galoburda R., **Puke S.**, Dmitrijeva O. (2022) Effect of seasonal variation on colour and texture of smoked Baltic sprats produced from fish after frozen storage. Nutricon 2022: Food quality and safety, health and nutrition, 08.06.–10.06.2022. Ohrida, Maķedonija. (Stenda ziņojums).
3. **Puke S.**, Galoburda R. (2021) Seasonal variation of the smoked Baltic sprat’s quality parameters, EFFoST 2021 International Conference “Healthy Individuals, Resilient Communities, and Global Food Security”, 01.11.–04.11.2021. Lozana, Šveice. (Stenda ziņojums).
4. **Puke S.**, Galoburda R. (2021) Pre-treatment effect on physical and microbial parameters of smoked Baltic sprats “Research for Rural Development”, 12.–14.05.2021. Jelgava, Latvija. (Mutiskais ziņojums).
5. **Puke S.**, Galoburda R., Straumīte E. (2020) Effect of pre-treatment on the quality of smoked Baltic sprats “Nutrition and Health 2020”, 09.11.–11.12.2020, Rīga, Latvija. (Mutiskais ziņojums).
6. **Puke S.**, Galoburda R. (2020) Factors affecting smoked fish quality: a review “Research for Rural Development”, 13.05.–15.05.2020, Jelgava, Latvija. (Mutiskais ziņojums).

Doktoranta ieguldījums publikācijās

Publikācijas nosaukums	Doktoranta ieguldījums, %
Puke S. , Galoburda R. (2020) Factors affecting smoked fish quality: A review. Proceedings of the international scientific conference “ <i>Research for Rural Development 2020</i> ”. Jelgava, 2020. – Vol. 35, p. 132–139.	80
Puke S. , Galoburda R. (2024) Seasonal variations in Baltic sprat (<i>Sprattus sprattus balticus</i>) chemical composition and their impact on smoked sprat quality. <i>Polish Journal of Food and Nutrition Sciences</i> , Vol. 74(4), p. 399–407.	80
Puke S. , Galoburda R., Straumite E. (2022) Effect of pre-treatment on the quality of smoked Baltic sprats. <i>Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B.</i> – Vol. 76, No. 1(736) p. 69–75.	60
Puke S. , Galoburda R. (2021) Pre-treatment effect on physical and microbial parameters of smoked Baltic sprats. <i>Rural Sustainability Research</i> , 46 (341), p. 22–30.	80
Puke S. , Galoburda R., Dmitrijeva O., (2024) Influence of pre-treatment on the seasonal variation of smoked Baltic sprat texture and color. <i>Applied Sciences</i> , Vol. 14(2), art. 504.	60

SAĪSINĀJUMI

AHC	Aglomeratīvā hierarhijas klasterizācija
Arg	Arginīns
Asp	Asparagīnskābe
C14 :0	Mirisīnskābe
C16 : 0	Palmitīnskābe
C16 : 1	Palmitoleīnskābe
C18 : 0	Stearīnskābe
C18 : 1n9	Oleīnskābe
C18 : 2n-6	Linolskābe
C18 : 3n-3	Alfa-linolēnskābe
C20 : 5n-3	Eikozapentaēnskābe
C22 : 5n-3	Dokozapentaēnskābe
C22 : 6n-3	Dokozahexaēnskābe
Cys	Cisteīns
CH ₃ COOH	Etiķskābe
DHA	Dokozahexaēnskābe
E 260	Etiķskābe
EFSA	Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestāde
EPA	Eikozapentaēnskābe
FAO	Pārtikas un lauksaimniecības organizācija
F	Kūpinātas brētliņas no atvēsinātām brētliņām
Fr	Kūpinātas brētliņas no saldētām brētliņām
Gly	Glicīns
Glu	Glutamīnskābe
HDPE	Augsta blīvuma polietilēns
HH	Hipoholesterinēmijas taukskābju proporcija
His	Histidīns
IA	Aterogēnais indekss
ICES	Starptautiskā jūras pētniecības padome
IQF	Individuāli ātri sasaldēts
Ile	Izoleicīns
IT	Trombogēnais indekss
JAR	Tieši laikā
KVV / CFU	Kolonijas veidojošās vienības
KZ	Kūpināšanas zudumi
LBTU	Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitāte
Leu	Leicīns
Lys	Lizīns
MAFam	Mezofili aerobo un fakultatīvi anaerobo mikroorganismu kopskaits
Met	Metionīns
MUFA	Mononepiesātinātās taukskābes
ns	Nepastāv būtiskas atšķirības
NZ	Nožuvums
OTM	Pelaģiskais tralis ar traļu durvīm
PAO / PAH	Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraža savienojumi
PCA	Galveno komponentu analīze
PC	Galvenais komponents
Phe	Fenilalanīns
PUFA	Polinepiesātinātās taukskābes
S1	Nozvejas sezonas sākums

S2	Nozvejas sezonas vidus
S3	Nozvejas sezonas beigas
SAFA	Piesātinātās taukskābes
Ser	Serīns
TBA	Tiobarbitūrskābe
TBC	Kopējais baktēriju skaits
TVB-N	Kopējais gaistošo bāziskā slāpekļa saturs
Thr	Treonīns
Trp	Triptofāns
Val	Valīns

Paraugu apzīmējumi

Apzīmējums*	Parauga raksturojums atvēsinātām un saldētām brētliņām
<i>Control</i>	Kūpinātas brētliņas bez pirmapstrādes
<i>Na</i>	Brētliņas pirms kūpināšanas apstrādātas ar NaCl
<i>3Na2Ca</i>	Brētliņas pirms kūpināšanas apstrādātas ar NaCl (dominējošais) un CaCl ₂
<i>2Na3Ca</i>	Brētliņas pirms kūpināšanas apstrādātas ar NaCl un CaCl ₂ (dominējošais)
<i>Ace</i>	Brētliņas pirms kūpināšanas apstrādātas ar CH ₃ COOH
<i>NaAce</i>	Brētliņas pirms kūpināšanas apstrādātas ar NaCl and CH ₃ COOH
<i>CaAce</i>	Brētliņas pirms kūpināšanas apstrādātas ar CaCl ₂ un CH ₃ COOH

* Apzīmējumi promocijas darba vajadzībām veidoti tā, lai varētu viegli atpazīt paraugus, un tie nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem.

Darbā lietoto terminu skaidrojums

Pirmapstrāde šī promocijas darba ietvaros pirmapstrāde ir darbību kopums, kas vērsts uz galaprodukta kvalitātes uzlabošanu, nodrošinot stabilitāti un ražošanas efektivitāti. Tas ietver atvēsinātu vai saldētu un pēc tam atkausētu Baltijas brētliņu apstrādi pirms kūpināšanas, ar pirmapstrādes līdzekļu šķīdumiem (marinēšana, sāļšana).

Pirmapstrādes līdzekļi šī promocijas darba ietvaros pirmapstrādes līdzekļi apzīmē nātrija hlorīdu (*NaCl*), kalcija hlorīdu (*CaCl₂*) un etiķskābi (*CH₃COOH*) dažādās proporcijās, kas izšķīdināti dzeramajā ūdenī, iegūstot noteiktas koncentrācijas šķīdumu.

1. PROBLĒMAS ANALĪZE

1.1. Baltijas brētliņu (*Sprattus sprattus balticus*) raksturojums

Baltijas brētliņas (*Sprattus sprattus balticus*), tāpat kā citas zivis, lietotas uzturā jau antīkajos laikos. Tās ir svarīgs olbaltumvielu un tauku avots (tauku saturs ap 8%) (Babikova et al., 2020) un spēj nodrošināt vismaz 20% no olbaltumvielām, kas nepieciešamas cilvēku uzturā (Mohanty et al., 2019). Brētliņas (1.1. att.) pārtiek no zooplanktona un ir plaši pieejamas nozvejai (Timberg et al., 2014). Tās dzīvo baros piekrastes un centrālajos jūras ūdeņos (Saltalamacchia et al., 2022). Tās ir mazas un ātri augošas pelaģiskas *Clupeidae* dzimtas zivis. Brētliņu izmērs variē no 10 līdz 16 cm un svars vidēji ir līdz 12 gramiem (Döring et al., 2018). To dzīves ilgums lielākoties ir līdz 6 gadiem (Moore et al., 2019). Brētliņu nozveja ir sezonāla, līdz ar sezonu mainās to ķīmiskais sastāvs un tam ir būtiska ietekme uz saražoto produktu kvalitāti un to pielietošanas iespējām sezonālītātē. Nozvejas sezona brētliņām Baltijas jūrā ir no rudens līdz pavasarim, agram vasaras sākumam (Timberg et al., 2014). Sezona ir saistīta ar zivju nārstu, kas savukārt ir atkarīgs no ģeogrāfiskās lokācijas (Merdzhanova et al., 2018). Baltijas jūrā brētliņas nārsto no marta līdz jūnijam (Usydus et al., 2012).



1.1. att. **Baltijas brētliņa** (*Sprattus sprattus balticus*) (Kļaviņš, 2022)

Brētliņu nozvejai ir noteikti limiti, lai saglabātu zivju krājumus, jūras ekosistēmu un uzturētu zivsaimniecības nozares konkurētspēju, jo brētliņas ir mencu pamatbarība. Tiek veikta brētliņu nozvejas kopējo resursu saudzēšana, lai sekmētu Baltijas mencu populācijas vairošanos un nodrošinātu tām pieeju Baltijas brētliņu resursiem¹. Kopējo nozvejas limitu nosaka sugām un apgabaliem, tad to sadala attiecīgi kvotās starp saistītajām Eiropas Savienības valstīm (1.1. tabula).²

Pēc statistikas datiem Latvijā brētliņu nozvejas kvotas ļoti strauji samazinājās no 38 700 tonnām 2019. gadā līdz 27 807 tonnām 2024. gadā.³ Eiropas Komisija šīs samazinātās kvotas skaidro ar to, ka brētliņu krājumu biomasa ir sasniegusi optimālu līmeni, kuru ir būtiski saglabāt (Zemkopības Ministrija, 2022).

Zivju gaļas kvalitāti ietekmē nozvejas metode un uzglabāšanas apstākļi uz kuģa klāja. Pēc zivju nozvejas ir svarīgi tās atdzēsēt pēc iespējas ātrāk. Ja zivis ir nozvejotas augstos stresa apstākļos, muskuļaudos ir liela pienskābes koncentrācija, kas kopā ar paaugstināto temperatūru tajos, veido skābu vai metālisku garšu. Līdz ar to uzreiz pēc nozvejas un loma izcelšanas uz

¹ Eiropas Komisijas priekšlikums 2022.gada zvejas iespējām Baltijas jūrā. [tiešsaiste] (Skatīts 29.10.2024). Pieejams: <https://www.zm.gov.lv/lv/media/5700/download%3>

² Zivju krājumu saglabāšana jūrās [tiešsaiste] (Skatīts 29.10.2024.). Pieejams: <https://www.consilium.europa.eu/lv/infographics/fishing-opportunities-infographics/>

³ Latvija Luksemburgā panāk būtiskus uzlabojumus zvejas iespējām Baltijas jūrā 2024. gadam. Zemkopības ministrijas relīze. [tiešsaiste] (Skatīts 29.10.2024). Pieejams: <https://lvportals.lv/dienaskartiba/356352-latvija-luksemburga-panak-butiskus-uzlabojumuszvejas-iespejam-baltijas-jura-2024-gadam-2023>

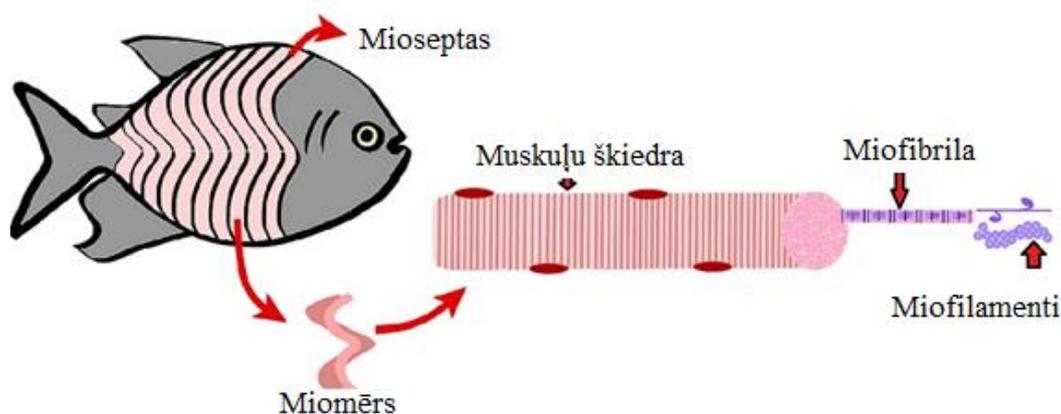
kuģa klāja, iestājas zivju nāve un to liemenis ļoti strauji sastingst, tās kļūst stingras un grūti apstrādājamās (Borderías & Sánchez-Alonso, 2011). Šādā gadījumā pēcnāves sastingums (*rigor mortis*) iestājas ātrāk un zivju kvalitāte ir sliktāka. Kūpinātu brētliņu kvalitāti ietekmē arī zivju svaigums, to izmērs un tauku saturs (Zugarramurdi et. al., 2004).

1.1. tabula

Nozvejas kvotas Eiropā un Latvijā (ICES 22-32), tonnas gadā Baltijas brētliņām⁴

Gads	Eiropā	Latvijā
2020	~203 000	~56 000 (kopā ar reņģēm)
2021	222 958	~ 56 000 (kopā ar reņģēm)
2022	251 943	~58 000 (kopā ar reņģēm)
2023	201 554	~58 000 (kopā ar reņģēm)
2024	~201 000	27 807
2025	139 500	19 299

Zivju muskuļaudu uzbūve ir norādīta 1.2. attēlā. Visās zivīs galvenās olbaltumvielu grupas ir miofibrilārās olbaltumvielas, sarkoplazmas olbaltumvielas un saistaudu olbaltumvielas, kuras iedala pēc to šķīdības. Miofibrilārās olbaltumvielas šķīst koncentrētā sāls šķīdumā un zivīs tās ir vidēji no 66 līdz 77%. Tās sastāv no miozīna, aktīna un tādām olbaltumvielām kā tropanīna, aktinīna. Sarkoplazmas olbaltumvielas veido vidēji no 20 līdz 25% no kopējām olbaltumvielām un tās sastāv no ūdenī šķīstošām mazas molmasas olbaltumvielām, kā albumīns, mioglobīns, hemoglobīns un enzīmi. Savukārt saistaudu olbaltumvielas, ieskaitot kolagēnu un elastīnu, ir ūdenī nešķīstošas (Listrat et al., 2015; Zhong et al., 2023).



1.2. att. **Zivju muskuļaudu uzbūve** (Perez et al., 2023)

Brētliņas ir tumšo jeb sarkano muskuļaudu zivis, kas korelē ar augstāku brīvo aminoskābju saturu (Bodin et al., 2022). Sarkanajos muskuļaudos atrodas mioglobīns un hemoglobīns, kas savukārt sastāv no globīna un hēma (Lekahena et al., 2021). Šādās zivīs vidēji ap 2–20% no muskuļaudu apjoma veido sarkanie muskuļaudi atkarībā no zivju sugas un izmēra.

1.1.1. Baltijas brētliņu ķīmiskais sastāvs

Baltijas brētliņās ir liels mitruma saturs (1.2. tabula), kas saskaņā ar Timberg et al. (2011) pētījumu variē no 57 līdz 73%, olbaltumvielu 15 līdz 17 g 100 g⁻¹ un tauku saturs 10 līdz

⁴ Nozvejas kvotas brētliņām [tiešsaiste] (Skatīts 01.07.2025) Pieejams: https://oceans-and-fisheries.ec.europa.eu/news/baltic-sea-agreement-reached-2022-fishing-opportunities-2021-10-12_en?utm_source=chatgpt.com

24 g 100 g⁻¹. Zivis satur vairāk brīvās aminoskābes un slāpekli saturošos savienojumus salīdzinājumā ar gaļas produktiem, tāpat zivīs ir augstāks glikozes saturs (Jääskeläinen et al., 2023). Merdzhanova et al. (2018) savos pētījumos norādīja, ka ķīmiskais sastāvs variē ne tikai no zivju sugas un izmēra, bet arī sezonas, ģeogrāfiskās nozvejas vietas, zivju diētas. Pieaugot vides temperatūrai, pieaug arī kopējais tauku saturs zivīs, kā arī to būtiski ietekmē nārsts, kura laikā ir zemākais tauku saturs. Pēc nārsta zivis sāk intensīvi uzņemt uzturvielas.

1.2. tabula

Uzturvielu saturs brētliņās

Rādītājs	Vērtība	Atsauce
Mitrums, %	57.00–77.48	Timberg et al., 2011;
Olbaltumvielas, g 100 g ⁻¹	15.00–18.35	Usydus et al., 2012; Merdzhanova et al., 2018
Pelnvielas, g 100 g ⁻¹	1.30–4.00	Timberg et al., 2011; Merdzhanova et al., 2018; Muizniece-Brasava et al., 2019
Tauki, g 100 g ⁻¹	4.30–24.00	Stancheva et al., 2010; Timberg et al., 2011; Usydus et al., 2012; Timberg et al., 2014; Merdzhanova et al., 2018
- no tiem piesātinātās taukskābes (SFA), %	28.37–47.44	Stancheva et al., 2010;
- no tiem mononepiesātinātās taukskābes (MUFA), %	25.78–35.63	Usydus et al., 2012; Timberg et al., 2014;
- no tiem polinepiesātinātās taukskābes (PUFA), %	33.60–39.28	Merdzhanova et al., 2018
- no tiem polinepiesātinātās taukskābes dokozaheksaēnskābe / eikozapentaēnskābe (DHA/EPA), g 100 g ⁻¹	0.38–3.61	Stancheva et al., 2010; Usydus et al., 2012; Merdzhanova et al., 2018
E vitamīns, µg 100 g ⁻¹	284.85–701.20	Stancheva et al., 2010; Merdzhanova et al., 2018
A vitamīns, µg 100 g ⁻¹	33.18–143.2	
D ₃ vitamīns, µg 100 g ⁻¹	10.50–11.90	
Enerģētiskā vērtība, kJ 100 g ⁻¹	365.00–539.00	Merdzhanova et al., 2018; Muizniece-Brasava et al., 2019

Brētliņas ir bagātas ar polinepiesātinātajām taukskābēm (PUFA) (Saldanha et al., 2008) un tajās ir augsts ω-3 taukskābju saturs (Mohanty et al., 2019), tai skaitā eikozapentaēnskābe (EPA) un dokozaheksaēnskābe (DHA) (Stołyhwo et al., 2006). Taukskābju saturs ir atkarīgs no zivju uzglabāšanas apstākļiem (tai skaitā oksidācijas procesiem) (Merdzhanova et al., 2018). Kopējais piesātināto taukskābju (SFA) saturs rudenī nozvegotās zivīs ir lielāks un tajās ir mazāks mononepiesātināto taukskābju saturs (MUFA), kas skaidrojams ar bioloģiskiem vielmaiņas faktoriem. Piemēram, enerģijas uzkrāšana aukstākam periodam, kad piesātinātās taukskābes nodrošina ilgāku enerģijas rezervi, tāpat mainās barības bāzes pieejamība un tās sastāvs, noris izmaiņas zivju metabolismā. Pavasarī nozvegotās brētliņās novēro vispārējo taukskābju sakarību kā MUFA > PUFA > SFA, bet rudenī nozvegotās brētliņās novēro sakarību SFA > PUFA > MUFA (Merdzhanova et al., 2018). Melnajā jūrā nozvegotās Eiropas brētliņās ir novērots visaugstākais SFA saturs proporcijā palmitīnskābe > miristīnskābe > stearīnskābe. Savukārt visaugstākais DHA saturs tika novērots pavasara nozvejas brētliņās, kur tas veido 52%

no kopējām PUFA, bet rudens nozvejas brētliņās tas veido tikai 28% no kopējā PUFA satura. Augstāka ūdens temperatūra rudens sezonā samazina nepiesātināto taukskābju saturu.

Neskaitot augsto olbaltumvielu un tauku saturu, brētliņās ir arī augsts vitamīnu (sevišķi D vitamīna ($11.9 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) un minerālvielu (piemēram fosfors $371 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$, jods $0.15 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) saturs (Timberg, 2012; Usydus et al., 2012; Merdžanova et al., 2018).

Pastāv apgriezta proporcija sezonas ietvaros starp mitruma un tauku saturu brētliņās – jo zemāks mitruma saturs, jo augstāks tauku saturs (Timberg et al., 2011; Merdžanova et al., 2018). Rudenī nozvejtās zivīs ir visaugstākais tauku saturs, sevišķi piesātināto taukskābju saturs, un zemāks mitruma saturs (Usydus et al., 2012), kas nodrošina labāku kūpināto brētliņu kvalitāti – stingrāku struktūru, zeltaināku nokrāsu, uzlabo sensorās īpašības. Timberg et al. (2011) norādīja, ka brētliņās, kuras nozvejas rudenī vai ziemā, kurās tauku saturs bija līdz 24%, sekmēja, ka šīs brētliņas ir saldākas, bagātākas ar aromātveidojošajiem savienojumiem un arī stingrākas nekā pavasarī nozvejtās, kurās tauku saturs bija līdz 10%. Lai iegūtu stingrāku konsistenci, izteiktākus kūpināto brētliņu sensoros rādītājus (garšu, struktūru, krāsu) no pavasarī zvejtām zivīm, tās pirms kūpināšanas var apstrādāt ar dažādiem pirmapstrādes līdzekļiem, kas ir maz pētīta mazajām zivīm.

1.1.2. Ķīmisko reakciju izraisītās izmaiņas zivīs

Lielākajā daļā zivju sastopami galvenie gremošanas enzīmi, kas tiek klasificēti kā proteolītiskie enzīmi (tripsīns, karboksipeptidāze A, karboksipeptidāze B), amilolītiskie enzīmi (maltāze un amilāze) un lipolītiskie enzīmi (lipāze un fosfatāze, tostarp sārmainā fosfatāze) (Flick, 2019). Enzīmu aktivitāte zivīs ir atkarīga no to bioloģiskā vecuma, barības, ūdens kvalitātes un biotopa temperatūras, kas savukārt ietekmē kopējo uzturvērtību. Pēc zivju nozvejas enzīmi izraisa bioķīmiskas izmaiņas audos, kas ir būtiskas zivju svaiguma un kvalitātes faktors, jo šie procesi ietekmē garšu, aromātu, struktūru, un krāsu. Lai panāktu ilgāku kvalitātes saglabāšanos ir būtiski kavēt enzīmu darbību. Tāpēc uzreiz pēc nozvejas ir svarīgi veikt strauju zivju atdzesēšanu līdz vismaz $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai.

Zivju aromātu un garša veidojas galvenokārt postmortālajos bioķīmiskajos procesos, kuros iesaistās endogēnie enzīmi, piemēram, lipoksigenāze, proteāzes un lipāze. Lipoksigenāze katalizē polinepiesātināto taukskābju oksidāciju, veidojot hidroperoksīdus, kas tālāk sadalās gaistošos savienojumos – aldehīdos, ketonos un spirtos (piemēram, heksanāls, nonenāls, oktēn-3-ols), kuri raksturo svaigu vai bojātu zivju aromātu. Vienlaikus notiek arī olbaltumvielu un aminoskābju degradācija, kā rezultātā veidojas gaistoši slāpekļa savienojumi, kas ietekmē aromātu un garšu. Šo procesu intensitāte un virziens ir atkarīgi no zivju sugas, uzglabāšanas apstākļiem, temperatūras un skābekļa pieejamības (Gates, 2010; Flick, 2019).

Zivju muskuļaudu struktūru ietekmē proteolītiskie enzīmi. To aktivitāti ietekmē inhibitori, pH, vides temperatūra, nārsts, nozvejas periods, dzimums un vecums. Proteolīze ir bioķīmisks process pēc zivju nāves, kas atbild par garšu un muskuļaudu konsistenci. Izmaiņas saldēto zivju uzglabāšanas procesā, piemēram, hekiem un mencām ir saistītas ar trimetilamīna (TMAO) oksīda enzimatisku sadalīšanos par formaldehīdu un dimetilamīnu, veicinot straujākas zivju struktūras izmaiņas, padarot audus maigākus un vienlaikus veicinot zivīm raksturīgās garšas veidošanos (Flick, 2019). Muskuļaudu struktūra izmainās proteolīzes izraisīto miofibrilāro olbaltumvielu izmaiņu dēļ.

Brētliņas var saturēt arī histamīnu, ja tās netiek pareizi apstrādātas vai uzglabātas pēc to nozvejas (Lehane & Olley, 2000). Histamīns ir biogēnais amīns, kas rodas mikroorganismu darbības rezultātā, tiem dekarboksilējot histidīnu – aminoskābi, kura atrodas zivju muskuļos. Ja ar uzturu tiek uzņemti produkti, kuros ir lielāks histamīna saturs, notiek saindēšanās, tāpēc to kontroli veic saskaņā ar ES Regulu (EK) Nr. 2073/2005. Pawul-Gruba et al. (2014) pētījumos histamīns tika konstatēts trijos no pieciem brētliņu paraugiem. Atvēsinātās zivīs konstatētais histamīna saturs bija no 1.4 līdz 5.2 mg kg^{-1} , savukārt kūpinātās brētliņās histamīna saturs palielinājās, sasniedzot 1.8 līdz 24.1 mg kg^{-1} . Strauja atdzesēšana (laiks un temperatūras režīms) uzreiz pēc nozvejas novērš histamīna veidošanos veicinošos faktorus. Sākotnēji

atvēsinātu zivju pH vērtības samazināšanās ir saistīta ar pienskābes veidošanos, bet turpmāks šīs vērtības lēns pieaugums – ar mikroorganismu un enzīmu darbību, oksidēšanās un reducēšanās līdzsvara traucējumiem, kā arī brīvo ūdeņraža jonu koncentrācijas izmaiņām.

1.1.3. Baltijas brētliņu mikrobioloģiskie rādītāji

Atvēsinātām zivīm ieteicamais derīguma termiņš ir līdz 72 stundām no nozvejas brīža, taču to nosaka ražotājs, balstoties uz likumdošanas aktiem un iekšējām procedūrām par zivju svaiguma kritēriju noteikšanu atbilstoši ES regulai 2406/96, un ievērojot higiēnas prasības, kas norādītas ES regulās 852/2004; 853/2004, un uzņēmuma iekšējo dokumentāciju par kvalitātes nodrošināšanu. Papildus mikrobioloģiskās prasības zivīm un zivju produktiem ir definētas ES regulā 2073/2005 par pārtikas produktu mikrobioloģiskajiem kritērijiem, ar papildinājumu regulā 1441/2007. Rekomendēts zivis uzglabāt temperatūrā, kas ir zemāka par 4 °C.

Zivju bojāšanās sākas uzreiz pēc to nozvejas, un mikrobioloģisko rādītāju izmaiņas sākas iekšējos orgānos (zarnās), žaunās un uz ādas, no kurienu mikroorganismi tālāk pārvietojas uz muskuļaudiem (Dutta et al., 2018). Tāpēc ir svarīgi ātri veikt zivju atdzesēšanu, lai kavētu mikroorganismu attīstību un saglabātu zivju svaigumu, jānodrošina iespējami ātra pārstrāde (Svanevik & Lunestad, 2011). Zivis pēc nozvejas var saturēt *Aeromonas* spp., *Bacillus* spp., *Clostridium* spp., *Marinobacter* spp., *Pseudomonas* spp., *Psychrobacter* spp., *Pseudoalteromonas* spp., *Shewanella* spp., *Synechococcus* spp. un *Vibrio* spp. mikroorganismus (Parlapani, 2021). Tā kā brētliņas ir aukstu ūdeni mīlošas zivis, tās var saturēt psihrotrofos mikroorganismu *Shewanella putrefaciens* (sadala olbaltumvielas un aminoskābes sevišķi to uzglabāšanas laikā, izmaina zivju krāsu un veido nepatīkamu garšu, aromātu un struktūru) un var bojāties ātrāk nekā silto ūdeņu zivis. Atvēsinātās zivīs var novērot arī patogēno mikroorganismu klātbūtni, kā *Clostridium botulinum*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio parahaemolyticus*, to attīstību var samazināt, saldējot zivis vai uzglabājot temperatūrā no 0 °C līdz 4 °C (Köse, 2010). Augsts mitruma saturs un ūdens aktivitāte zivīs vecina dažādu mikroorganismu straujāku attīstību. *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Salmonella* spp. nav pieļaujami zivīs, jo tie ietekmē zivju nekaitīgumu. *Listeria monocytogenes* un *Salmonella* spp. var tikt pārnestas no inficētām uz veselajām zivīm, kuras parasti šos mikroorganismus nesatur. Savukārt *Escherichia coli* norāda uz iespējamu labas ražošanas un higiēnas prakses neievērošanu transportēšanas un uzglabāšanas laikā (Eizenberga et al., 2015).

Zivis bagātīgi satur slāpekli saturošus savienojumus – nukleotīdus (inozīna monofosfātu, adenoīna monofosfātu, inozīnu), kurus ātri metabolizē baktērijas, līdz ar to tās ir substrāti dažādu baktēriju attīstībai (Timberg et al., 2014). Taču bojāšanās ir atkarīga arī no sugas, nozvejas metodes, atdzesēšanas un transportēšanas apstākļiem (laika un temperatūras), higiēnas prasību ievērošanas (Solanki et al., 2016). Maza izmēra zivis bojājas ātrāk nekā liela izmēra zivis (Zugarramurdi et al., 2004).

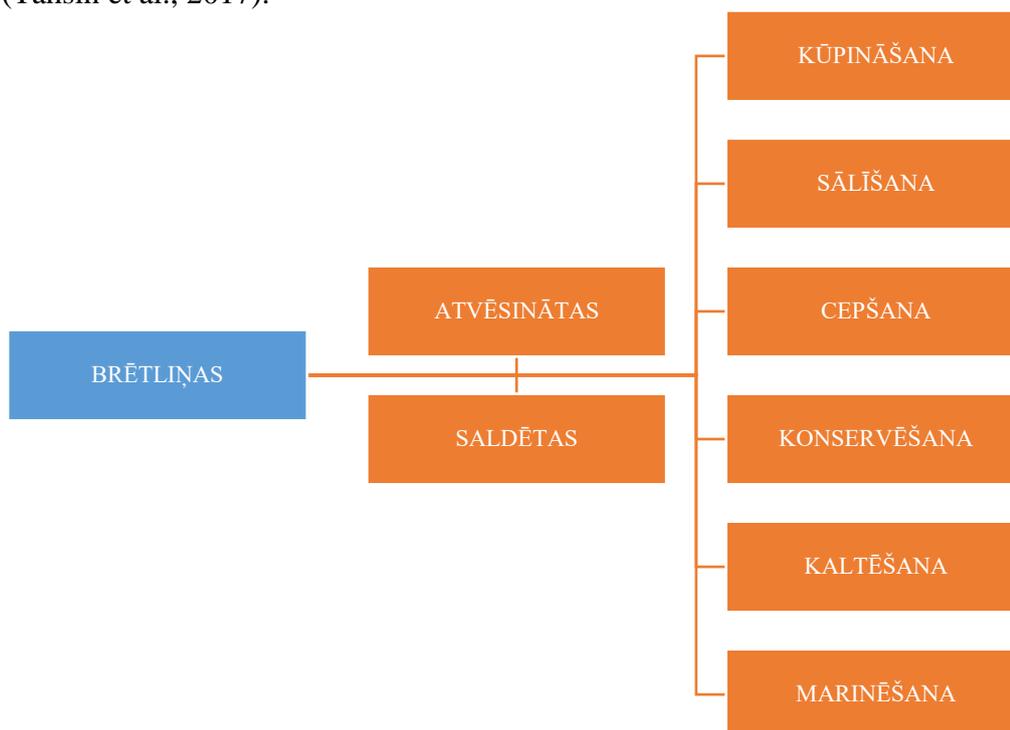
Raugi ir sastopami lielākoties tieši atvēsinātās zivīs un apstrādes procesā nokļūst uz zivīm no apstrādes iekārtām vai apkārtējās vides (Bagge-Ravn et al., 2003). Pelējumi nav pieļaujami zivju produktos, jo pelējuma izdalītie metabolīti (mikotoksīni) ir kancerogēni (Ayuba et al., 2013).

Mikroorganismu daudzveidība zivīs ir atkarīga no produktu apstrādes veida un uzglabāšanas apstākļiem, piemēram, izmantojot sālīšanu, marinēšanu, kūpināšanu un termisko apstrādi, ir iespējams samazināt mitruma saturu un ūdens aktivitāti, kas ir atbildīga par mikroorganismu attīstības vidi. Zivju pārstrādes procesos noteikti mikroorganismi tiek inaktivēti (Tahsin et al., 2017). Otrreizējas kūpinātu zivju kontaminācijas rezultātā šādos produktos joprojām var notikt mikroorganismu izraisīta bojāšanās. Kūpināšanas procesā izveidotajiem savienojumiem (fenoliem (darbojas kā antioksidanti), organiskām skābēm (samazina virsmas pH)) un temperatūrai ir būtiska loma mikroorganismu attīstības samazināšanā (Kołodziejaska & Sikorski, 2004). Atvēsinātu zivju ūdens aktivitāte ir augsta a_w 0.98–0.99, savukārt sālītu sardīņu (izmantota sausā sālīšana), ūdens aktivitāte ir a_w 0.75, kas nozīmē, ka atsevišķi patogēnie mikroorganismi nespēj izdzīvot (Oetterer et al., 2003), izņemot

halofilās baktērijas, kuras ir spējīgas izdzīvot pat tad, ja ūdens aktivitāte ir zemāka par a_w 0.75 (Sampels, 2015a). Halofilo baktēriju izdzīvošanai nepieciešamā ūdens aktivitāte ir no a_w 0.61–0.62 (Musa et al., 2018).

1.2. Brētliņu pārstrāde

Baltijas brētliņas plaši izmanto pārstrādē dažādu produktu izgatavošanai (1.3. att.), piemēram, kūpinātas brētliņas, ceptas brētliņas, panētas saldētas brētliņas, sālītas brētliņas, marinētas brētliņas, kaltētas brētliņas, brētliņas garšaugu marinādē. Ražo sterilizētus konservus, kuriem ir ilgs uzglabāšanas laiks, un konservētus produktus bez sterilizācijas ar ierobežotu uzglabāšanas laiku, kā arī dažādus pusfabrikātus. Jau antīkajā laikmetā kūpināšanu izmantoja kā vienu no konservēšanas metodēm produktu apstrādē, jo dūmiem piemīt konservējoša iedarbība (Tahsin et al., 2017).



1.3. att. Brētliņu pārstrādes iespējas

Zivju pārstrāde ietver zivju sagatavošanu (var ietvert galvu, astu nogriešanu, iekšējo orgānu izņemšanu u.c.) no izejvielas līdz gatavam produktam lietošanai gala patērētājam. Pārstrādei izmanto gan atvēsinātas, gan saldētas zivis.

1.2.1. Pārstrādātu brētliņu kvalitāti ietekmējošie faktori

Izejvielu (atvēsinātu vai saldētu brētliņu) kvalitāte ir galvenais faktors, kas ietekmē gatavā produkta kvalitāti. Savukārt izejvielu kvalitāti var ietekmēt zivju izmērs, kas ir saistīts ar virsmas laukumu, uz kura var attīstīties mikroorganismi (Zugarramurdi et al., 2004), zivju dzimums un vecums; tauku saturs (tai skaitā taukskābju proporcija starp SFA, MUFA, PUFA), kas papildus saistīts ar tauku oksidāciju; olbaltumvielu saturs; ādas īpašības; nozvejas laiks (sezonālitate) un lokācija (nozvejas zona) (Abbas et al., 2008); nozvejas metode; uzglabāšanas apstākļi (temperatūra, laiks, telpas relatīvais gaisa mitrums); pH (Adebisi, 2012). Gatavo produktu kvalitāti ietekmē arī izmantotās apstrādes tehnoloģijas veids (sālīšana, marinēšana); termiskā apstrāde (kūpināšanas parametri, tehnoloģija), kā arī izmantotā pirmapstrādes līdzekļa pielietošana (Herawati & Angwar, 2016).

Zivju ķīmiskais sastāvs mainās sezonas ietvaros. Tas būtiski ietekmē gan gatavā produkta fizikālos parametrus, gan tā sensorās īpašības (Timberg, 2012). Lai nodrošinātu izejvielu kvalitāti, ir svarīgi ilgāk saglabāt brētliņas atvēsinātas, ko var panākt ar strauju zivju atdzesēšanu, izmantojot sasmalcinātu ledu. Brētliņas atdzesē un uzglabā uzglabāšanas konteineros ar vāku, kuros tās tiek apbērtas ar sasmalcinātu ledu un uzglabātas aukstuma kamerā (relatīvais gaisa mitrums 90–95%) līdz to tālākai pārstrādei vai apstrādei, temperatūrā, kas nepārsniedz 2 ± 2 °C, tādējādi nodrošinot ilgāku zivju svaiguma saglabāšanu, bet tas nespēj apturēt mikroorganismu attīstību vai enzimatisko aktivitāti (Wu et al., 2019).

Tā kā brētliņas tiek zvejotas sezonāli, tās sasaldē un uzglabā vismaz -18 °C temperatūrā, lai nodrošinātu resursu pieejamību pārstrādei visu gadu. Efektīva zivju saldēšanas metode ir ātrā sasaldēšana, kuru veic -30 °C vidēji 30 minūtes (veidojas mazi ledus kristāli audos, zemas temperatūras strauji samazina mikroorganismu aktivitāti un enzīmu darbību, saglabā uzturvielas un pagarina produktu uzglabāšanas laiku) (Pan et al., 2021). Ražošanas apstākļos plaši lieto saldēšanu blokos, kad vienlaikus tiek sasaldēti vienkopus ievietoti 10 vai 20 kg atvēsinātu brētliņu. Saldēta produkta kvalitātes nodrošināšanā liela nozīme ir izejvielu kvalitātei, kas padota uz saldēšanu, uzglabāšanas apstākļu un iepakojuma hermētiskuma nodrošināšanai, kā arī defrostācijas procesam. Lai gan saldēšana nodrošina ilgāku produkta realizācijas laiku (saldētām zivīm derīguma termiņš ir vidēji no 6 līdz 12 mēnešiem), saldēšana var atstāt negatīvu ietekmi uz muskuļaudu struktūru lielu ledus kristālu veidošanās dēļ. Jo ātrāk un vienmērīgāk notiek sasaldēšana, jo mazāki ledus kristāli veidojas. Savukārt lēna saldēšana sekmē lielu ledus kristālu veidošanos un sagrauj šūnu membrānas, sekmējot lielāku tauku oksidācijas risku, struktūras izmaiņas, samazinātu ūdens saistīšanas spēju (Sampels, 2015a) un veicina šūnsulas zudumus, produktu atlaidinot.

Saldēšanas procesā zivīs esošo enzīmu aktivitāte samazinās, arī bioloģisko, ķīmisko un fizikālo procesu norises ātrums būtiski samazinās (Ruiz-Capillas, 2000). Saldētu zivju uzglabāšanas procesā notiek izmaiņas olbaltumvielās, tās var denaturēties, mainot muskuļaudu struktūru, samazinot ūdens saistīšanas spēju. Vienlaikus iespējama lipīdu oksidācija, kas var veidot rūgtu vai skābu garšu, kā arī dzeltenīgu nokrāsu uz zivju virsmas. Kvalitātes zudums saldētās zivīs, kas saistīts ar olbaltumvielu vai tauku izmaiņām, ir cieši saistīts ar garšas un struktūras pārmaiņām (Dawson et al., 2018), autori konstatēja, ka polinepiesātināto taukskābju (PUFA) saturs, jeb taukskābes ar dubultajām saitēm uzglabāšanas laikā samazinās vairāk. Saldēto zivju uzglabāšanas laikā pēc apmēram 180 dienām saglabājas ap 70% no PUFA satura (Béjaoui et al., 2018; Perez et al., 2023)

1.2.2. Brētliņu apstrāde ar sāļiem un skābēm

Lai uzlabotu brētliņu kvalitātes rādītājus – struktūru, krāsu, iznākumu – var izmantot dažādas apstrādes metodes, pielietojot dažādus pirmapstrādes līdzekļus – sāļšanu (ar NaCl, CaCl₂), marinēšanu (ar citronskābi, etiķskābi, pienskābi) vai apstrādi ar sāļu un skābju kombināciju. Taču apstrādes metodei ir atšķirīga ietekme uz produkta krāsu un struktūru (Astruc et al., 2022). Sāls difūziju ietekmē sāļjuma koncentrācija un temperatūra, sāļšanas laiks, šķīduma daudzums, zivju liemeņa muskuļaudu uzbūve un tauku saturs, kā arī zivju suga un izmērs. Mazākas zivis un tās, kurām ir nedaudz mīkstāka struktūra (anšovi, brētliņas), mēdz saistīt sāli ātrāk līdz ar to sāļšanas process norit straujāk. Savukārt zivis ar augstāku tauku saturu, tostarp arī brētliņas, sāli absorbē lēnāk (Timberg, 2012; Ruiz-Alonso et al., 2021).

Sāls uzlabo aromātu, jo gatavošanas laikā no ēdiena izdalās vairāk gaistošo savienojumu. Cilvēka uztverto sāļumu nosaka Na⁺ joni, bet garšas intensitāti nosaka sāls koncentrācija (Zheng et al., 2019). Sāls funkcijas sāļšanas procesā ir daudzpusīgas, tā ietekmē ķīmiskos, fizikālos, mikrobioloģiskos un sensoros rādītājus. Pielietojot pirmapstrādes līdzekļus, produkta pH skaitliskā vērtība tiek attālināta no izoelektriskā punkta, kas kopā ar jonu (Na⁺, Cl⁻, K⁺ vai fosfātu) spēku ietekmē muskuļaudu ūdens saistīšanas spēju. Nātrija hlorīds sākotnēji veicina miofibrilāro olbaltumvielu uzbriešanu, tādējādi tiek palielināta šķidrās fāzes viskozitāte un ūdens saistīšanas spēja olbaltumvielu-olbaltumvielu vai olbaltumvielu-ūdens mijiedarbības

procesu dēļ (Yu et al., 2017). Izmantojot NaCl, tiek novērota uzlabota muskuļaudu struktūra, un to kohēzija, kopējā elastība, kas savukārt netiek novērota, izmantojot Mg^{2+} un Ca^{2+} sāļus (Barat Baviera et al., 2013). Pievienojot 1–2% sāls (NaCl), ir iespējams uzlabot ūdens saistīšanas spēju. Ja pievieno 2–5% sāls maisījuma vai izmanto sauso sāļšanu, miozīns aktīvi uzbriest un veicina stingrākas muskuļaudu struktūras veidošanos, jo sāls izraisa ūdens zudumu no muskuļaudiem un maina olbaltumvielu struktūru (Loje et al., 2013; Corzo et al., 2015). Gallart-Jornet et al. (2007) pētījumā norādīja, ka, palielinoties sāļuma koncentrācijai, muskuļaudu elastīgums samazinās un struktūras stingrība pieaug.

Sāļšana olbaltumvielu struktūru un bioloģisko aktivitāti ietekmē divos atšķirīgos veidos: elektrostatiskā un jonu specifiskā (liotropā) iedarbība. Ja sāls saturs ir līdz 1.2%, dominē elektrostatiskā iedarbība, šajā gadījumā joni nespecifiski piesaistās uz olbaltumvielu virsmas lādētajām grupām, ietekmējot elektrostatisko mijiedarbību gan olbaltumvielu iekšienē, gan ar šķīdinātāju. Savukārt, ja sāls koncentrācija pārsniedz 1.2%, novērojama liotropā iedarbība. Liotropo efektu ietekmē Na^+ un Cl^- , kas raksturojas ar to spēju darboties olbaltumvielu šķīdināšanā, izgulsnēšanā vai izsālīšanā.

Gomes et al. (2021) pierādīja, ka divvērtīgie metālu joni, kā Ca^{2+} , spēj izraisīt olbaltumvielu konformācijas. Miofibrilāro olbaltumvielu izoelektriskajā punktā pH 5.3 veidojas vājš gēls vai arī tā veidošanās tiek kavēta. Pie pH 6 tiek sasniegta optimālā vērtība un notiek miozīna sarecēšana.

Nātrija hlorīda satura samazināšana un $CaCl_2$ satura palielināšana veicina izmaiņas zivju krāsā, tā kļūst gaišāka, kas ir saistīts ar ūdens izdalīšanos un olbaltumvielu denaturāciju (Monteiro et al., 2021; Zhang et al., 2022). Babikova et al. (2020) izpētīja, ka marinētas brētliņas bija gaišākas un ar samazinātu sarkanās krāsas intensitāti (Chow et al., 2009).

Nātrija hlorīda aizstājēju izmantošana neietekmē sarkanās un dzeltenās krāsas intensitāti (Horita et al., 2014). Tieši divvērtīgie katjoni, kā Ca vai Mg joni, un vienvērtīgie katjoni, kā K joni, veicina funkcionālo īpašību veidošanos, jo hlorīdiem ir atšķirīga ietekme uz produktu neitrālo sāļu atklātajām lādētajām grupām (Zheng et al., 2019). Sajaucot sastāvdaļas lielākās koncentrācijās, hlorīdu sāļi nodrošina atšķirīgu garšu, kas ir mazāk izteikta, nekā pievienojot katru no tiem atsevišķi (Sallam et al., 2007), kā arī mazākam NaCl saturam ir vājāka spēja šķīdināt olbaltumvielas. Palielinot aizvietoto nātrija sāli ar kalcija sāli par vismaz 25%, $CaCl_2$ izmantošana ir veiksmīga metode, lai samazinātu uzņemtā NaCl daudzumu, taču produktam sāk veidoties rūgta garša (Sampels, 2015b; Erol et al., 2021). Izmantojot $CaCl_2$ tiek izraisītas miozīna struktūras izmaiņas, jo sildot, miozīna molekula atveras (Hu et al., 2022).

Izmantojot $CaCl_2$ kā NaCl aizstājēju sāļītas gaļas apstrādē, pazeminās pH skaitliskā vērtība un tiek veicināta ūdens aktivitātes samazināšanās, bet palielinās tehnoloģiskie zudumi. Sāļīšanas process, kurā tiek izmantoti 50% NaCl un 50% $CaCl_2$, notiek virsējo muskuļaudu slāņu pastiprināta dehidratācija, kas veido stingru un sausu produkta virsmu un darbojas kā fiziska barjera ūdens migrācijai. Vidal et al. (2019) savos pētījumos norādīja, ka pH samazināšanās, pievienojot $CaCl_2$, ir saistīta ar diviem Cl^- anjoniem, salīdzinot ar vienvērtīgajiem sāļiem – NaCl un KCl. Jo lielāka $CaCl_2$ koncentrācija, jo lielāki masas zudumi novēroti, salīdzinot ar citiem sāļīšanas produktiem.

Sāls kavē mikroorganismu attīstību, kā arī samazina endogēno proteāžu un lipāžu aktivitāti. Osmozes ceļā sāls izraisa audu dehidratāciju, samazinot ūdens aktivitāti (a_w). Tā veicina olbaltumvielu denaturāciju, padarot tās daļēji šķīstošas sāls šķīdumā, kā arī ietekmē muskuļaudu ūdens noturēšanas spēju. Tas skaidrojams ar katjonu un anjonu spēju saistīties ar ūdens molekulām, tādējādi izraisot plazmolīzi, šūnu nāvi vai mikroorganismu attīstības kavēšanu. Sāļi katalizē lipīdu oksidāciju, veicinot kūpināto zivju struktūras, krāsas un sensoro īpašību izmaiņas (Inguglia et al., 2017; Gomes et al., 2021).

Lai pirms kūpināšanas uzlabotu zivju funkcionālās īpašības, var pielietot marinēšanu. Marinēšanas procesā sāls un etiķskābes maisījums (Kilinc & Cakli, 2004), tāpat kā sāļīšanas procesā, osmozes ceļā difundē audos līdz tiek sasniegts līdzsvars. Rezultātā samazinās mitruma saturs audu šūnās (Çağlak, 2015; Serdaroglu et al., 2015; Laub-Ekgreen et al., 2018). Pieaugot

jonu spēkam, samazinās pH vērtība, notiek olbaltumvielu denaturācija (Sampels, 2015a). Zemāks pH pastiprina lizosomālo katēpsīnu aktivitāti, veicinot olbaltumvielu sadalīšanos un tādu garšas savienojumu veidošanos, kas raksturīgi zivju produktiem (Serदारoglu et al., 2015). Tāpat marinēšanas process kavē mikroorganismu attīstību. Skābes ietekmē uzglabāšanas laikā var intensīvi attīstīties heterofermentatīvās pienskābes baktērijas, kas izraisa aminoskābju noārdīšanos un tiek novērota oglekļa dioksīda un tādu dekarboksilēšanās produktu veidošanās kā biogēnie amīni (kadaverīns, putrescīns, triptamīns, tiraīns u.c.) (Gökoglu et al., 2004).

Pop un Frunzā (2015) pētījumos norādīja, ka 10% NaCl un 4% etiķskābes šķīdums spēj pagarināt derīguma termiņu 4 °C temperatūrā treknajām zivīm, tādām kā siļķes, skumbrijas un anšovi. Skābes ietekmē kolagēna šķiedras uzbriest, kas savukārt sekmē mīkstāku konsistenci, taču jāņem vērā marinēšanas ilgums un skābes koncentrācija (Hinkle, 2010).

Marinādei papildus pievienojot NaCl, uzlabojas ūdens saistīšanas spēja un palielinās ūdenī nešķīstošo olbaltumvielu saturs. Etiķskābes nokļūšana audos marinēšanas procesā izraisa ievērojamu strukturālo olbaltumvielu un dažu kolagēna frakciju uzbriešanu saistaudos un muskuļaudu membrānās, turklāt sāls izšķīdina daļu olbaltumvielu. Kopā ar ūdeni marinādē vai sālījumā nonāk arī daļa olbaltumvielu, tauku, brīvās taukskābes un minerālvielas, kas samazina marinādes kvalitāti un ietekmē gatavā produkta iznākumu (Hinkle, 2010), kas saskaņā ar Babikova et al. (2020) ir skaidrojama ar mioglobīna oksidāciju zivju muskuļaudos.

1.2.3. Brētliņu kūpināšanas procesa raksturojums

Pēc zivju sākotnējās apstrādes tās novirza uz termisko apstrādi. Kā termiskās apstrādes veidus var minēt zivju blanšēšanu, vārīšanu, cepšanu, sautēšanu vai kūpināšanu.

Aukstās kūpināšanas procesā tiek uzturēta temperatūra robežās no 20 līdz 35 °C, līdz maksimāli 35 °C, turpretī karstajā kūpināšanā temperatūra tiek uzturēta no 40 līdz 80 °C, maksimāli 170 °C (Hokkanen et al., 2018). Kūpināšanai izmanto piemērotu koksnes materiālu ar noteiktām īpašībām (mitruma saturu, smalcināšanas pakāpi, koksnes veidu), vai arī kūpināšanai var izmantot šķīdros dūmus. Brētliņu kūpināšanā plaši pielieto kūpināšanu augstā temperatūrā, t.i., karsto kūpināšanu. Karsto kūpināšanu realizē vairākos posmos, kur svarīga ir temperatūras nodrošināšana noteiktu laika posmu saskaņā ar tehnoloģiju. Karstajā kūpināšanā temperatūra kamerā pieaug no 40 °C līdz 110 °C, kamēr produktā tiek sasniegta 80–85 °C temperatūra.

Kūpināšanas procesā no zivīm iztvaiko mitrums, kura rezultātā samazinās ūdens aktivitāte (Rizo et al., 2016b). Ūdens satura samazināšanās rezultātā pārējo uzturvielu – olbaltumvielu, tauku, minerālvielu, ogļhidrātu koncentrācija palielinās (El-Lahamy et al., 2019). Zivju pH vērtība samazinās no 7.0, kas ir atvēsinātu zivju pH, uz 6.7 līdz 6.8 (Abbas et al., 2008). Šādas pH vērtības izmaiņas var skaidrot ar uzturvielu koncentrācijas paaugstināšanos un organisko savienojumu (fenolu, organisko skābju, aldehīdu un ketonu, u.c.) saistīšanu no dūmiem kūpināšanas procesa laikā (El-Lahamy et al., 2019).

Kūpināšanas procesā izmainās produkta krāsa, ko ietekmē ūdens saistīšanas spējas samazināšanās un olbaltumvielu denaturācija. Toledo (2008) savos pētījumos norādīja, ka tad, ja produkts tiek termiski apstrādāts (temperatūras, termiskās apstrādes laiks, vai izmainīta vide, pH) noris Maijāra reakcija, kas ir ķīmiska reakcija starp aminoskābēm un ogļhidrātiem (reducējošiem cukuriem), veidojot savienojumus melanoīdus, pirolīnus, tiolus, aldehīdus un citus savienojumus, kas ir atbildīgi par brūnās krāsas veidošanos produktos. Savukārt aukstajā kūpināšanā krāsa tik intensīvi nemainās, jo nav pietiekoši daudz šo savienojumu. Karstās un aukstās kūpināšanas procesos veidojas atšķirīgi fenolu savienojumi, kuru sastāvs un koncentrācija ir atkarīgs no kūpināšanas tehnoloģijas, temperatūras un izmantotās koksnes sadedzināšanas apstākļiem. Karstajā kūpināšanā sastopams kreozols, guajakols, fenols, bet aukstajā kūpināšanā sastopams siringols, metoksifenols, guajakols. Savienojumi ar zemāku molmasu ir atbildīgi par produkta raksturīgās garšas veidošanu, bet savienojumi ar lielāku molmasu piešķir produktam kūpināta produkta sensorās īpašības.

Brētliņu struktūra kūpināšanas procesā kļūst mīkstāka (Lerfall & Østerlie, 2011) salīdzinot ar atvēsinātu zivju struktūru, jo paaugstinātas temperatūras ietekmē tiek sekmēta saistaudu pārveidošanās (Dhanapal et al., 2013). Termiskās apstrādes laikā notiek olbaltumvielu denaturācija, samazinās aminoskābju (glicīna, glutamīnskābes un alanīna) saturs (Swastawati et al., 2016).

Produkta struktūru tā termiskās apstrādes laikā galvenokārt ietekmē miofibrilārās olbaltumvielas (aktīns un miozīns) un saistaudu olbaltumviela kolagēns, kurš ir jutīgs pret karstumu (Kong et al., 2008). Karstuma ietekmē notiek miofibrilāro olbaltumvielu un kolagēna izgulsnēšanās un denaturācija (Zhong et al., 2023). Kolagēna īpašības un, galvenokārt, to saturs un šķīdība nosaka to ietekmi uz zivs gaļas konsistenci. Kopējā miozīna denaturācijas ietekme uz muskuļaudu elastību ir neliela, bet aktīna denaturācijai ir būtiska nozīme. Paaugstinātas temperatūras pielietošana aktīna termiskajai denaturācijai izraisa muskuļšķiedru saraušanos, kā rezultātā gaļa kļūst stingrāka. Tas nozīmē ka aktīna denaturācija ietekmē visu miofibrilāro olbaltumvielu struktūru. Nepilnīga aktīna denaturācija sekmē mīkstākas struktūras veidošanos (Furuta et al., 2022).

Kūpināšanas procesā pielietotajiem dūmgāzes savienojumiem piemīt antimikrobiālas un antioksidantu īpašības, ko nodrošina dūmu savienojumos esošie identificētie vairāk nekā 400 savienojumi (Stołyhwo & Sikorski, 2005). Pēc Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestādes (EFSA) rekomendācijām dižskābardis (*Fagus sylvatica*) ir visvairāk lietotais kūpināšanas materiāls Eiropā. Tipiskais dūmu aromāts un garša ir atkarīga no fenolu savienojumiem dūmos, kā arī zivīs esošā brīvā glutamīnskābe piešķir produktam umami garšu (Swastawati et al., 2016).

Vieni no aktīvākajiem dūmu savienojumiem, kas veidojas, izmantojot tradicionālo kūpināšanu, ir pirogallols, rezorcīns, 4-metilgajakols, mazāk aktīvs ir siringols, gujakols (Stołyhwo et al., 2006). Savukārt šķidrajos dūmos kā galvenie savienojumi ir siringols un krezols, kas piešķir produktam aukstajai kūpināšanai raksturīgās sensorās īpašības. Toledo (2008) savos pētījumos secināja, ka dažu fenolu aromāts ir līdzīgs garšaugiem vai garšvielām, piemēram, eugenols līdzīgs kanēlim, pipariem, muskatriekstam, tam ir tipiska krustnagliņu smarža.

Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu saturs (PAO) produktā ir atkarīgs no temperatūras dūmu ģeneratorā (Stołyhwo & Sikorski, 2005), koksnes mitruma, koksnes veida, izmēra un citiem faktoriem. Kūpinātajiem produktiem tieši PAO ir galvenais ķīmiskā piesārņojuma avots un, jo augstāks šo savienojumu saturs, jo produktam izteiktāka dūmu garša, produkts ir brūnāks un jūtama rūgtena piegarša (El-Lahamy et al., 2019). Kopējais benzo (a) pirēna saturs, saskaņā ar ES regulu 1881/2006, kūpinātās zivīs nedrīkst pārsniegt $2 \mu\text{g kg}^{-1}$. Ražojot šprotas no kūpinātām brētliņām, tas nedrīkst pārsniegt $5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Savukārt PAO4 summa (benzo(a)pirēna, benzo(a)antracēna, benzo(b)fluorantēna un krizēna summa) kūpinātās zivīs nedrīkst pārsniegt $12 \mu\text{g kg}^{-1}$, bet šprotēs $30 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Kūpināšanā var izmantot arī šķīdros dūmus, kas paredz savādāku ražošanas tehnoloģiju. Tos ir ērti lietot (izsmidzināt, iemērkt, samaisīt) un viegli kontrolēt to lietošanu (Swastawati et al., 2012). Ieteicamais šķīdro dūmu lietošanas daudzums ir no 1% līdz 5%. Taču, lai tos liētu ražošanā, ir nepieciešams mainīt tehnoloģiju, jo kūpināšanas process norit atšķirīgi no klasiskās karstās vai aukstās kūpināšanas. Šķidrājiem dūmiem, tāpat kā dūmiem no koksnes, piemīt konservējošas īpašības, un tie spēj inaktivēt mikroorganismus (Dien et al., 2019).

Kūpināšanas procesā par kūpināto zivju krāsu atbild Maijāra reakcijas galaprodukti. Pirms šīs reakcijas notiek, tauku oksidācija, kas ietekmē garšu un aromātu, veidojas fenoli un aldehīdi no koksnes sadedzināšanas, kā arī to vienlaicīga nogulsnēšanās uz zivju virsmas, piešķirot dūmakainu aromātu un daļēji ietekmējot arī krāsu. Mitruma zudums, kā rezultātā palielinās organisko vielu (olbaltumvielu, tauku, minerālvielu) koncentrācija, kas veicina intensīvākas ķīmiskās reakcijas, tostarp Maijāra reakciju. Reakcijas ir saistītas ar kvantitatīvo karbonilgrupu samazināšanos dūmos. Maijāra reakcija ir ne-enzimātiska reakcija, temperatūrā virs 140°C , kad reducējošo cukuru karbonilgrupa reaģē ar aminoskābju vai olbaltumvielu aminogrupām, bet termiskās apstrādes procesa laikā notiek izmaiņas krāsā, garšā (Liu et al.,

2022). Kūpinātu zivju krāsa variē no zeltaini brūnas līdz brūnai atkarībā no kūpināšanas procesā izmantotās koksnes veida un kūpināšanas intensitātes, temperatūras (Varlet et al., 2007). Kūpinātu zivju krāsa ir atkarīga no kūpināšanas tehnoloģijas, pH un sāls satura. Kūpināšana samazina gaišās krāsas intensitāti, kā arī sarkanās un dzeltenās krāsas gammu kūpinātām zivīm salīdzinājumā ar atvēsinātām zivīm (Huong, 2014).

1. nodaļas kopsavilkums

Zinātniskās literatūras analīze parādīja, ka zivju ķīmiskais sastāvs mainās nozvejas sezonā, taču nav pieejama detalizēta analīze, kā ķīmiskā sastāva izmaiņas ietekmē kūpināto brētliņu kvalitāti, jo īpaši struktūru un krāsu. Rudenī nozvejotās brētliņas ir piemērotākas pārstrādei nekā tās, kas nozvejas ziemā vai pavasarī, tomēr ražošanā jāizmanto jebkurā nozvejas periodā iegūtās zivis. Lai nodrošinātu nemainīgu kūpināto zivju kvalitāti, ir iespējams ražošanā izmantot pirmapstrādes līdzekļus. Pieejama plaša informācija par sāls un skābju ietekmi uz zivju muskuļaudiem, tomēr nav informācijas, kā šo līdzekļu izmantošana apstrādē pirms kūpināšanas ietekmē gatavā produkta kvalitāti (sensorās īpašības, mikrobioloģiskos rādītājus, pH, krāsu un struktūru), jo īpaši saistībā ar dažādiem nozvejas periodiem. Ir zināms, ka pirmapstrādes līdzekļiem ir ietekme uz mikrobioloģisko rādītāju uzlabošanu, taču nav analizēta to ietekme uz tehnoloģiskajiem zudumiem.

Promocijas darba **hipotēze**.

Sezonāli mainīgo kūpināto brētliņu kvalitāti iespējams stabilizēt, izmantojot atbilstošus pirmapstrādes līdzekļus (etiķskābi, nātrija hlorīdu un kalcija hlorīdu).

Promocijas **darba mērķis** - izpētīt kūpinātu brētliņu kvalitāti ietekmējošos faktorus saistībā ar atvēsinātu un saldētu brētliņu sezonālajām kvalitātes izmaiņām un atlasīt atbilstošus pirmapstrādes līdzekļus nemainīgas kvalitātes nodrošināšanai.

Lai sasniegtu promocijas darba mērķi, izvirzīti šādi pētnieciskā **darba uzdevumi**:

- 1) izvērtēt brētliņu fizikālo īpašību un ķīmiskā sastāva izmaiņas sezonas ietvaros;
- 2) salīdzināt sezonāli mainīgo kūpinātu brētliņu struktūras, krāsas un tehnoloģisko parametru (kūpināšanas zudumi, nožuvums) izmaiņas, ražošanai izmantojot atvēsinātas vai saldētas brētliņas;
- 3) izvērtēt pirmapstrādes līdzekļu ietekmi uz kūpinātu brētliņu kvalitātes rādītājiem;
- 4) novērtēt pirmapstrādes līdzekļu ietekmi uz kūpinātu brētliņu sensorajiem un mikrobioloģiskajiem rādītājiem, derīguma termiņu.

2. MATERIĀLI UN METODEDES

2.1. Pētījuma laiks un vieta

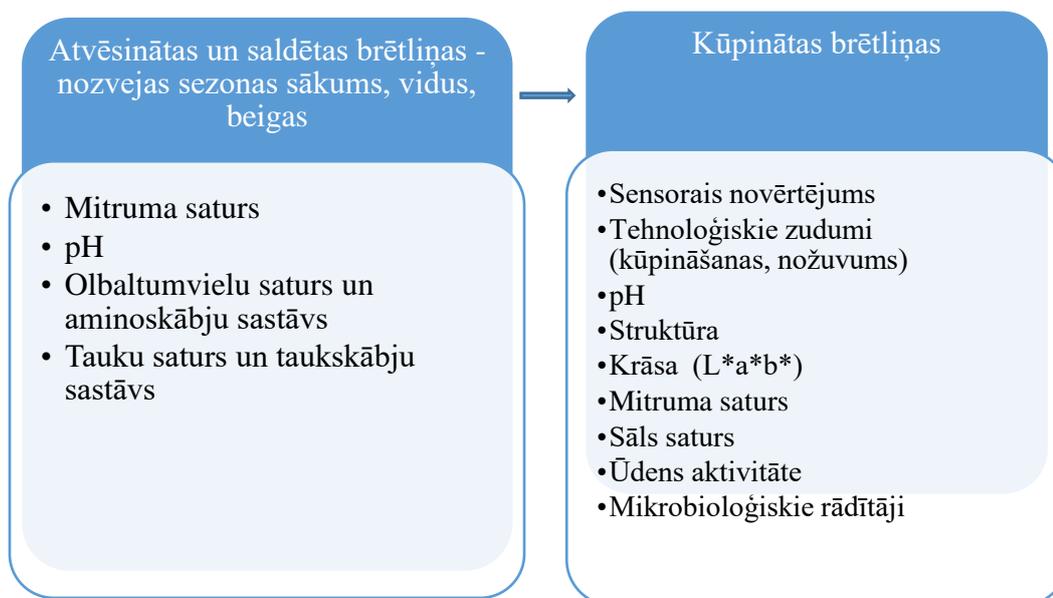
Promocijas darbā veiktais pētījums īstenots laika posmā no 2019. gada septembra līdz 2025. gada jūnijam Latvijas Biozinātņu un tehnoloģiju universitātē, kā arī zivju pārstrādes uzņēmumā NS Estate. Uzņēmumā no atvēsinātām un saldētām brētliņām, tās apstrādājot ar pirmapstrādes līdzekli, tika iegūtas kūpinātas brētliņas, kas turpmākajos pētījumos tika izmantotas dažādu analīžu veikšanai un salīdzināšanai gan LBTU, gan JH Hamilton Baltic laboratorijās. Pētījumu shēma apkopota 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Brētliņu pētījumu shēma

Posma numurs	Posma raksturojums	Publikācijas numurs	Brētliņu nozvejas sezona	Izejvielu apraksts
1. posms	Literatūras analīze	I	–	–
2. posms	Brētliņu ķīmiskā sastāva korelācijas ar kūpināto brētliņu kvalitāti novērtējums dažādos nozvejas periodos (rudens, ziema, pavasaris)	II	2021./2022.	Atvēsinātas un saldētas pēc viena gada uzglabāšanas
3. posms	Pirmapstrādes līdzekļu (nātrija hlorīds, kalcija hlorīds, etiķskābe) atlase, balstoties uz sensoro vērtējumu un šo līdzekļu ietekmes novērtēšana uz kūpinātu brētliņu sensorajām īpašībām	III	2019./2020. 2020./2021.	Saldētas Atvēsinātas
4. posms	Pirmapstrādes līdzekļu ietekmes uz mikrobioloģisko kvalitāti un uzglabāšanas laiku izvērtēšana	IV	2020./2021.	Atvēsinātas
5. posms	Pirmapstrādes līdzekļu ietekmes izvērtējums uz kūpināto brētliņu fizikālajiem kvalitātes rādītājiem (tehnoloģiskie zudumi, pH, mitruma saturs, struktūra un krāsa) atkarībā no nozvejas perioda	V	2021./2022.	Saldētas

Atvēsinātām un saldētām brētliņām nozvejas sezonas laikā (sezonas sākumā, vidū un beigās jeb rudenī, ziemā, pavasarī) tika noteikts mitruma saturs, pH, olbaltumvielu saturs un aminoskābju sastāvs, tauku saturs un taukskābju sastāvs, savukārt kūpinātām brētliņām tika veikts sensorais novērtējums un tehnoloģisko zudumu mērījumi, pH, struktūras mērījumi, krāsas novērtēšana, analizēti mikrobioloģiskie rādītāji, mitruma saturs, sāls saturs, ūdens aktivitāte (2.1. att.).

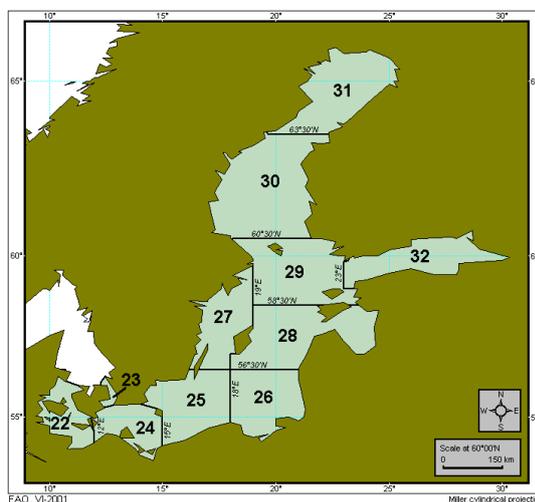


2.1. att. Brētliņu pētījumā analizētie kvalitātes rādītāji

2.2. Pētījumā izmantotie materiāli un paraugu sagatavošana

2.2.1. Baltijas brētliņas

Pētījumā izmantotas Baltijas brētliņas (*Sprattus sprattus balticus*). To nozvejas rajons ir Baltijas jūra FAO27. III. D. 28.2, kas atbilst Centrālajai Baltijas jūras Rīgas jūras līča dienvidu daļai (2.2. att.), to nozvejas metode – pelaģiskais tralis (OTM). Nozvejotās brētliņas saņemtas no viena un tā paša piekrastes piegādātāja.



2.2. att. Zivju nozvejas rajoni ⁵

Pētījumā tika izmantotas gan atvēsinātas, gan saldētas brētliņas no atšķirīgām nozvejas sezonām (2.3. att.) un no tām tika pagatavotas kūpinātas brētliņas. Brētliņas analizētas no sezonas sākuma jeb rudens līdz sezonas beigām jeb pavasarim, kas ir no septembra līdz aprīlim vai maijam. Turpmāk tekstā sezonas sākums ir septembris vai oktobris, sezonas vidus – novembris vai decembris, sezonas beigas – marts vai aprīlis.

⁵ FAO Fisheries and Aquaculture Department [tiešsaiste] (skatīts 25.01.2025) Pieejams: <https://www.fao.org/fishery/docs/maps/Default.htm>

Atvēsinātās brētliņas ražošanas uzņēmumā zvejas sezonas ietvaros nogādātas 48 stundu laikā pēc to nozvejas, nodrošinot, ka temperatūra zivīs ir 2 ± 2 °C. Zivju svaigums atbilst A kategorijai, bet to izmēra kategorija ir 1, kas ir atbilstoši regulai (Padomes regula (EK) Nr. 2406/96 (1996. gada 26. novembris), ar ko paredz kopējus tirdzniecības standartus attiecībā uz noteiktiem zivsaimniecības produktiem, 1997) un līdz apstrādei tās uzglabātas līdz 12 stundām, konteineros ar ledu, attiecībā 1:3. Temperatūra uzglabāšanas kamerā 2 ± 2 °C.

Saldētās brētliņas uzglabā -18 ± 1 °C temperatūrā, gaisa relatīvā mitrumā $75 \pm 5\%$, 12 mēnešus no zivju nozvejas brīža, kad tās nekavējoties sasaldētas (III publikācija). Brētliņas sasaldē pa 10 kg, izmantojot šoka saldēšanu (-30 °C, ventilatora ātrums $5-10$ m s⁻¹, laiks 240–360 min), līdz saldētā zivju bloka ($45 \times 85 \times$ līdz 7.5 cm) centrā tiek sasniegta vismaz -18 °C temperatūra. Pēc tam tās ievieto polietilēna maisiņā (PE) un ievieto mitruma izturīga gofrētā kartona kastēs, kuras pārklātas ar mitruma aizsardzības slāni (no polipropilēna), lai pasargātu no ārējās vides faktoru izraisītām izmaiņām uzglabāšanas procesā. Brētliņas defrostē, izmantojot ūdens tvaika (100 °C) izsmidzināšanas mehānismu, līdz bloka vidū temperatūra sasniedz 0 °C. Brētliņu defrostāciju veic, saldētos blokus (neizņemot no polimēra materiāla maisiņa, kas attiecīgi pēc tam nodrošina efektīvāku izbēršanu zivju konteineros) novietojot uz ratiem un ratus ievietojot defrostācijas kamerā, kur iestata atbilstošu programmu (iestata laiku, mitruma saturu, temperatūru, gaisa plūsmas režīmu). Defrostācijas procesa ilgums atkarīgs no ievietoto zivju daudzuma, taču defrostāciju pārtrauc, kad saldēto zivju bloku centrā, kuri atrodas ratu vidū, ir sasniegta 0 °C temperatūra, defrostācija vidēji ilgst no 30 min līdz 2 stundām atkarībā no ievietotā zivju daudzuma. Turpmāk tekstā brētliņu, kas uzglabātas vienu gadu un pēc saldēšanas atlaidinātas, apzīmēšanai izmantots termins saldētas brētliņas.

2.2.2. Pirmapstrādes līdzekļi

Promocijas darbā tiek izmantots termins **pirmapstrāde**, kas promocijas darbā ietver zivju iepriekšēju sagatavošanu – zivju mērcēšanu dažādas koncentrācijas pirmapstrādes līdzekļu (NaCl, CaCl₂, CH₃COOH) šķīdumos noteiktu laika posmu, tā neietver zivju griešanu, ķidāšanu vai jebkādas citas zivju fizikālas izmaiņas. Pēc pirmapstrādes seko zivju **termiskā apstrāde** – karstā kūpināšana.

Kā zivju pirmapstrādes līdzekļi pētījumā izmantoti:

- etiķskābe – pārtikas piedeva (CH₃COOH), E260, šķīdums, satur 80% etiķskābes, tā iegādāta no piegādātāja kompānijas Safrāns, Rīga, Latvija;
- CaCl₂ – granulēts CaCl₂ satur 97% vielas, E509, no ražotāja Lachner, Čehija;
- NaCl – vārāmais Ekstra sāls, no ražotāja Mozyrsalt, Baltkrievija.

Pirmapstrādes līdzekļus CaCl₂ un CH₃COOH, saskaņā ar Regulu 1331/2008 par pārtikas piedevām, drīkst pievienot *quantum satis* (no latīņu valodas – cik vajadzīgs) daudzumā.

Apstrādes šķīduma pagatavošanai izmanto dažādus iepriekš minētos pirmapstrādes līdzekļus, sajaucot tos ar aukstu ūdeni bez ledus noteiktā proporcijā (2.2. tabula) un maisot, līdz visas vielas ir homogēni sajaukušās ar ūdeni un izšķīdušas, ja izmanto NaCl un CaCl₂. Atlasītie pirmapstrādes līdzekļi un to daudzumi šķīduma pagatavošanai, tika noteikti balstoties uz zinātniskās literatūras analīzi, ražošanas praksi, kā arī sadarbības partneru pieredzi kvalitātes nodrošināšanā mainīgas izejvielas kvalitātes gadījumos.

Brētliņas (ne mazāk kā 1000 g) iemērc šķīdumā proporcijā 1 : 2 (zivis : šķīdums) uz 30 minūtēm un periodiski manuāli apmaisa, bet ne retāk kā ik pēc 5 minūtēm, maisījuma temperatūra nedrīkst pārsniegt 4 °C. Lai temperatūra visu mērcēšanas laiku būtu atbilstoša, izmanto sasmalcinātā ledus vannu. Kontroles paraugam (*Control*) netiek pielietoti pirmapstrādes līdzekļi un brētliņas uzreiz pēc defrostācijas ver uz irbjem un pārvieto uz termisko apstrādi.

Brētliņu pirmapstrādes šķīdumu receptūra

Paraugi	Šķīduma pagatavošanas receptūras, %		
	granulēts NaCl	granulēts CaCl ₂	etiķskābe CH ₃ COOH
<i>Control</i> *	–	–	–
<i>Na</i> *	2.91	–	–
<i>3Na2Ca</i> *	2.86	1.67	–
<i>2Na3Ca</i> *	1.67	2.86	–
<i>Ace</i> *	–	–	0.99
<i>NaAce</i> *	2.88	–	0.71
<i>CaAce</i> *	–	2.88	0.71
<i>NaCa</i>	2.83	2.83	–
<i>Ca</i>	–	2.91	–
<i>3Na3CaAce</i>	2.80	2.80	0.94
<i>3Na2CaAce</i>	2.84	1.65	0.95

Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Produkti, kas atzīmēti ar *, izvēlēti tālākai apstrādei, produkti bez * netiek analizēti pētījuma turpinājumā.

Pēc izturēšanas sagatavotajā pirmapstrādes līdzekļu šķīdumā zivis uzver uz irbjiem (10 zivis uz viena irbja) un veic karsto kūpināšanu. To veic periodiskas darbības kūpināšanas krāsnī (*Reich Foodsystems*, Vācija). Kūpināšanai kā degmateriālu izmanto dižskābarža (*Fagus sylvatica*) šķeldu ar mitruma saturu 15%.

Galvenie kūpināšanas parametri karstai kūpināšanai kūpināšanas krāsnī no 60 minūtēm līdz 82 minūtēm: vispirms apžāvēšana 35 līdz 40 minūtes 45 līdz 65 °C, tad vārīšana 10 līdz 12 minūtes 60 līdz 75 °C, tvaika padeve 2 līdz 5 minūtes 75 līdz 77 °C, dūmu pievienošana 10 līdz 15 minūtes 77 līdz 80 °C un atdzesēšana 5 līdz 10 minūtes līdz produktā tiek sasniegta vismaz 72 °C temperatūra. Procesā vadība ir automātiska. Ja produkts ir paredzēts tālākai izmantošanai šprotu ražošanā, pēc kūpināšanas zivis dzesē aukstuma tunelī līdz 10 °C temperatūrā un tās padod uz galvu un astu nogriešanas iekārtu. Ja zivis nav paredzētas šprotu ražošanai, kūpinātās brētliņas noņem no irbjiem un ievieto uzglabāšanas kamerā. Zivis uzglabā augsta blīvuma polietilēna (HDPE) kastēs aukstuma kamerā 2 ± 2 °C maksimāli līdz 48 stundām.

Ražošanā kūpinātajiem produktiem kūpināšanas zudumus nosaka uzreiz pēc brētliņu atdzesēšanas, pirms ievietošanas uzglabāšanas kamerā, bet nožuvumu pēc 24 stundu uzglabāšanas aukstuma kamerā. Savukārt fizikālās analīzes veic uzreiz pēc nožuvuma mērījumu veikšanas, kad kūpinātajām brētliņām tiek veikti krāsas, struktūras un pH mērījumi.

2.3. Pētījumā lietotās analīžu metodes

2.3.1. Pirmapstrādes līdzekļu atlase, balstoties uz sensoro vērtēšanu

Pētījuma pirmajā, sākuma daļā, lai atlasītu pirmapstrādes līdzekļu kombinācijas, veikta sensorā vērtēšana, izmantojot tieši laikā (*Just About Right* – JAR) metodi kūpinātajām brētliņām. Šai metodei ir pieejami starptautiski atzīti gan ISO (ISO 13299:2016; ISO 11136:2014), gan ASTM (ASTM E1490-12(2017); ASTM E253-12(2008)) standarti, kuros rekomendētais ekspertu skaits ir no 8 līdz 12 ekspertiem.

Sensoro vērtēšanu veica 22 dažādi apstrādātiem kūpināto brētliņu paraugiem, lai atlasītu piemērotākos paraugus tālāko pētījumu veikšanai. Ir veikta atlase 11 kūpinātu brētliņu veidiem (2.2. tabula), kas pagatavoti no atvēsinātām brētliņām, un 11 kūpināto brētliņu paraugiem, kas pagatavoti no saldētām zivīm.

Paraugi vērtēšanai tika sadalīti divās daļās un analizēti divās dienās; katrā dienā pa 11 paraugiem. Sākotnēji tika analizēti kūpināto brētliņu paraugi, kas gatavoti no atvēsinātām brētliņām un otrajā dienā kūpināto brētliņu paraugi no saldētām un pēc tam defrostētām brētliņām. Produktu identifikācijai paraugiem tika piešķirti šifri (2.3. tabula).

2.3. tabula

Kūpināto brētliņu paraugu identifikācija pētījuma pirmajā posmā

Produktu veidi	Kūpināto brētliņu paraugu apzīmējumi	
	no saldētām brētliņām	no atvēsinātām brētliņām
<i>Control</i> *	FR11	F11
<i>Ace</i> *	FR8	F8
<i>Na</i> *	FR6	F6
<i>CaAce</i> *	FR5	F5
<i>NaAce</i> *	FR4	F4
<i>2Na3Ca</i> *	FR3	F3
<i>3Na2Ca</i> *	FR1	F1
<i>3Na2CaAce</i>	FR10	F10
<i>3Na3CaAce</i>	FR9	F9
<i>Ca</i>	FR7	F7
<i>NaCa</i>	FR2	F2

Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem.

* Produkti izvēlēti tālākai apstrādei, produkti bez * netiek analizēti pētījuma turpinājumā.

Pētījuma otrajā daļā turpināta sensorā vērtēšana sešiem pirmapstrādes variantiem, kas pirmajā posmā bija saņēmuši visatbilstošāko novērtējumu, un viens kontroles paraugs (*Control*), kuram netika veikta nekāda apstrāde pirms kūpināšanas (III publikācija).

Kūpināto zivju paraugus analizē, izmantojot “tieši laikā” metodi JAR, novērtējot tādus sensoros rādītājus kā aromāts, krāsa, struktūra, garša, nosakot šo īpašību intensitāti un atbilstības pakāpi. Katru paraugu raksturojošās sensorās īpašības novērtē 5 punktu skalā, kur ar 1 apzīmē “par maz”, bet 5 apzīmē “par daudz,” savukārt 3 apzīmē “tieši laikā”. Sensorajā novērtējumā piedalījās 8 eksperti (zivju pārstrādes nozares darbinieki). Kūpinātos zivju paraugus novieto uz plastmasas šķīvīša (katram vērtētajam nodrošina divas kūpinātās zivis no katra parauga) un veic novērtēšanu.

2.3.2. Atvēsināto un saldēto brētliņu ķīmisko un fizikālo rādītāju noteikšanas metodes

Lai novērtētu brētliņu ķīmisko sastāvu un tā izmaiņas sezonas ietvaros, ir noteikts tauku saturs un taukskābju sastāvs, kā arī olbaltumvielu saturs un aminoskābju sastāvs. Testēšana veikta akreditētā laboratorijā J. S. Hamilton (Polija). Analīžu rezultātu ieguvei veikti trīs analītiskie atkārtojumi un katrs paraugs sagatavots no trīs neatkarīgiem atkārtojumiem.

Kopējais taukskābju saturs analizēts atvēsinātām brētliņām, izmantojot gāzu hromatogrāfiju pēc taukskābju transmetilēšanas sārmainos apstākļos saskaņā ar PN-EN ISO 12966-1:2015-01; PN-EN ISO 12966-2:2017-05; PN-EN ISO 12966-4:2015-07.

Tauku saturs un olbaltumvielu saturs analizēts kā atvēsinātām, tā arī saldētām brētliņām, kur tauku saturs analizēts pēc ISO 1443: 1973, bet olbaltumvielu saturs analizēts balstoties uz Kjeldāla metodes principu, izmantojot slāpekļa konversijas koeficientu 6.25, pieņemot, ka vidējais slāpekļa saturs olbaltumvielās ir 16% (Hayes, 2020). Kopējais aminoskābju saturs noteikts tikai atvēsinātām brētliņām saskaņā PB – 53/HPLC ed. II no 30.12.2008 metodi, kas paredz kopējo aminoskābju sastāva analīzi, izmantojot augstas efektivitātes šķidrums hromatogrāfiju (līdzīgs ISO 13903:2005, ISO20483:2013). Savukārt triptofāna noteikšanai tika izmantota PB – 53/HPLC ed. II no 30.12.2008 metode (ISO 17025), kas ietver sārmaino

hidrolīzi un pēc tam neitralizāciju un filtrāciju. Analīzi veica ar augstas izšķirtspējas šķidrums hromatogrāfiju un UV detektoru.

Lai analizētu pH, izmanto pH-metru JENWAY 3520 (Jenway, EU). Kūpinātās brētliņas sasmalcina pietā un 1 g homogēna parauga ievieto traukā ar 9 mL destilēta ūdens, sajauc ar stikla spieķīti. Katru paraugu analizē trīs reizes.

Mitruma satura noteikšanai izmanto standarta metodi ISO 1442:1997. Izkarsētās smiltis kopā ar 3 g parauga, izmantojot stikla irbulīti rūpīgi samaisa. Pēc tam to karsē žāvskapī 150 °C tik ilgi, līdz svara izmaiņas vairs nav novērotas (apmēram 60 minūtes). Ūdens aktivitātes noteikšanai izmantota PN-ISO 21807:2005 standarta metode.

Atvēsināto brētliņu uzturvērtības izvērtējums, ņemot vērā taukskābju profilu.

Ņemot vērā lipīdu frakcijā esošo taukskābju proporciju, tās var raksturot pielietojot aterogēno indeksu (IA), trombogēno indeksu (IT) un hipoholesterinēmisko indeksu (HH), kuru sākotnēji izveidoja Ulbricht and Southgate (1991). Indeksus aprēķina pēc 2.1. – 2.3. formulām. Jāņem vērā ka brētliņām šis indekss mainās, jo attiecīgi mainās muskuļaudu daudzums un tauku saturs zivīs. IA indekss norāda proporciju starp piesātināto un nepiesātināto taukskābju summu. Savukārt IT indekss nosaka piesātināto un mononepiesātināto, n-6 un n-3 taukskābju proporciju. HH indekss raksturo holesterīna metabolismu.

$$IA = \frac{((C12:0) + (4 \times C14:0) + (C16:0))}{MUFA + (PUFA_{n-6}) + (PUFA_{n-3})}, \quad (2.1.)$$

kur:

- IA – aterogēnais indekss;
- C12:0 – taukskābe (laurīnskābe), %;
- C14:0 – taukskābe (miristīnskābe), %;
- C16:0 – taukskābe (palmitīnskābe), %;
- MUFA – mononepiesātinātās taukskābes, %;
- PUFA_{n-6} – polinepiesātinātās taukskābes (omega-6 taukskābes), %;
- PUFA_{n-3} – polinepiesātinātās taukskābes (omega-3 taukskābes), %.

$$IT = \frac{(C14:0 + C16:0 + C18:0)}{((0.5 \times MUFA) + (0.5 \times PUFA_{n-6}) + (3 \times PUFA_{n-3}) + \left(\frac{PUFA_{n-3}}{PUFA_{n-6}}\right))} \quad (2.2.)$$

kur:

- IA – trombogēnais indekss;
- C14:0 – taukskābe (miristīnskābe), %;
- C16:0 – taukskābe (palmitīnskābe), %;
- C18:0 – taukskābe (stearīnskābe), %;
- MUFA – mononepiesātinātās taukskābes, %;
- PUFA_{n-6} – polinepiesātinātās taukskābes (omega-6 taukskābes), %;
- PUFA_{n-3} – polinepiesātinātās taukskābes (omega-3 taukskābes), %.

$$HH = \frac{((C18:1n-9 + C18:2n-6) + C18:3n-3 + C20:5n-3 + C22:5n-3 + C22:6n-3)}{(C12:0 + C14:0 + C16:0)} \quad (2.3.)$$

kur:

- HH – hipoholesterinēmiskais indekss;
- C18:1n-9 – mononepiesātinātā taukskābe (oleīnskābe), %;
- C18:2n-6 – polinepiesātinātā taukskābe (linolskābe), %;
- C18:3n-3 – polinepiesātinātā taukskābe (alfa linolēnskābe), %;

- C20:5*n*-3 – polinepiesātināta taukskābe (eikozapentaēnskābe), %;
- C22:6*n*-3 – polinepiesātināta taukskābe (dokozaheksaēnskābe), %;
- C12:0 - taukskābe (laurīnskābe), %;
- C14:0 – taukskābe (miristīnskābe), %;
- C16:0 – taukskābe (palmitīnskābe), %.

2.3.3. Kūpinātu brētliņu mikrobioloģisko rādītāju noteikšana

Kūpināto brētliņu paraugu atlase veikta nejaušas izlases veidā no paraugu uzglabāšanas kastēm uzglabāšanas kamerā (vienu dienu, vienu nedēļu, divas nedēļas pēc to nokūpināšanas), paraugus (vismaz 200 g), ievietojot sterilos transportēšanas maisiņos (sterilie HDPE stomahera paraugu maisiņi ar – polipropilēna aizvēršanas uzlīmi, izmērs 11 × 30 cm, biezums 70 μm). Mikrobioloģisko rādītāju testēšana veikta pēc standartmetodēm, kas apkopotas 2.4. tabulā (IV publikācija). Testēšana veikta akreditētā laboratorijā J. S. Hamilton (Polija).

2.4. tabula

Mikrobioloģiskās testēšanas metodes

Parametrs	Metode
Raugi	LVS ISO 21527 –2: 2008
Pelējumi	LVS ISO 21527–2: 2008
Mezofili aerobo un fakultatīvi anaerobo mikroorganismu kopskaits (MAFAM / <i>Total plate count (TPC)</i>)	LVS EN ISO 4833–1: 2014
<i>Bacillus cereus</i>	LVS EN ISO 7932: 2005
<i>Salmonella</i> spp.	LVS EN ISO 6579–1: 2017
<i>Listeria monocytogenes</i>	LVS EN ISO 11290–2: 2017
<i>Pseudomonas</i> spp.	PN-EN ISO 13720: 2010
<i>Clostridium perfringens</i>	LVS EN ISO 7937: 2005
β-glikuronidāzes pozitīvie <i>Escherichia coli</i>	LVS ISO 16649–2: 2007
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	PN-EN ISO 21872–1: 2017–10

2.3.4. Fizikālās metodes kūpināto brētliņu analīzēm

Tehnoloģiskie zudumi kūpinātām brētliņām.

Kūpināšanas zudumi (KZ) ir galvenais tehnoloģiskais parametrs, kas var raksturot ražotās produkcijas iznākumu. Tas ir parametrs, kas interesē ražotāju - zemāki kūpināšanas zudumi sekmē lielāku iznākumu. Kūpināšanas zudumus aprēķina, izmantojot masu pirms apstrādes un masu pēc apstrādes, izmantojot 2.4. formulu.

$$KZ = \frac{(m_0) - (m_1)}{(m_0)} \times 100 \quad (2.4.)$$

kur:

- KZ – kūpināšanas zudumi, %;
- m_0 – masa pirms kūpināšanas, g;
- m_1 – masa pēc kūpināšanas, g.

Vērtības zem 30% definē kā ļoti labas, tāpēc, ka lielākoties kūpināšanas zudumi ir robežās no 35% līdz 50%, kas mainās atkarībā no tehnoloģijas, izejvielas un atlasītā apstrādes veida.

Zudumus virs 50% raksturo, kā ļoti lielus kūpināšanas zudumus un ražotājam ir jāizvērtē, ko uzlabot, lai tos samazinātu.

Pēc kūpināšanas, uzglabāšanas kamerā zivīm veidojas nožuvums (NZ) un vislielākais tas ir novērots tieši pirmās diennakts laikā, tāpēc ir svarīgi to minimizēt.

$$NZ, \% = \frac{(m_0) - (m_1)}{(m_0)} \times 100 \quad (2.5.)$$

kur:

NZ – nožuvums, %;

m_0 – masa pirms uzglabāšanas, g;

m_1 – masa pēc uzglabāšanas, g.

Tehnoloģisko zudumu noteikšanai, katrai apstrādes metodei kūpināšanu veic vismaz trīs partijās, katru ne mazāk par 200 g.

Lai noteiktu apstrādes ietekmi uz mitruma un sāls saturu, kā arī pH vērtības un ūdens aktivitātes izmaiņām uzglabāšanas laikā, tika veikta testēšana, pielietojot standartmetodes.

Ūdens aktivitātes noteikšanai izmantota standartmetode ISO 18787:2017, kur metodes pamatā ir ūdens tvaika spiediena attiecība produktā pret tīrā ūdens tvaika spiedienu produktā. Mitruma satura noteikšanai pielietota gravimetriskā metode. Sāls satura noteikšanai pārrēķina koeficients ($\text{Na} \times 2.5$). Savukārt pH mērīšanai izmantots pH-metrs JENWAY 3520 un rezultātu iegūšanai homogenizēti zivju muskuļaudi ir sajaukti ar destilētu ūdeni attiecībā 1 : 9 un nekavējoties veikts mērījums trijos atkārtojumos.

Kūpinātu brētliņu struktūras analīze. Struktūras noteikšanai izmanto struktūras analizatoru (~1 mm biezuma plaknes nazis, kura izmērs ir 60 × 80 mm) TA.HD.Plus (Stable Microsystems, Lielbritānija) ar plaknes *Warner-Bratzler* nazi.

Katru kūpināto brētliņu sadala, izņem asaku, iegūstot divus atdalītus filejas gabalus, platumā līdz 10 mm, ne biezākus kā 0.4 mm. Pirms novietošanas uz struktūras analizatora nomēra filejas platumu un parametru ievada programmā. Naža griešanas ātrums iestatīts konstants (kompresijas ātrums) 2 mm s⁻¹. Katru fileju griež vienu reizi, lai noteiktu griešanas spēku un bīdes darbu. Katram apstrādes veidam testēšanu atkārtoti vismaz septiņām filejām. Kūpināto brētliņu temperatūra ne augstāka par 6 °C.

Kūpināto brētliņu krāsas analīze. Lai analizētu kūpinātu brētliņu krāsas parametrus, kūpinātās brētliņas novieto uz koka dēlīša, kurš pārklāts ar polietilēna plēvi. Uz tās novieto zivis, pārklāj ar polietilēna plēvi un veic testēšanu. Pirms darba uzsākšanas veic iekārtas kalibrēšanu ar melnu un baltu plāksni. Krāsu mērīšanai izmanto *ColorTec-PCM* (Accuracy Microsensors Inc., ASV) ar programmatūru *Color-Tec – Color Sowl QCW*, izmantojot dienasgaismas dabīgo apgaismojumu un 10° standarta novērotāju. Datus atspoguļo CIE (L*a*b*) sistēmā, kur L* vērtība apzīmē gaišumu skalā no 0 (melns) līdz 100 (balts), a* vērtība atspoguļo krāsas izmaiņas no zaļas (negatīvas vērtības) uz sarkanu (pozitīvas vērtības +) un b* vērtības no zilās (negatīvas vērtības –) uz dzeltenu (pozitīvas vērtības +). Krāsu nosaka uz kūpināto zivju virsmas vismaz piecām kūpinātajām zivīm. Uz vienas zivs neveic vairāk kā trīs mērījumus dažādās vietās. Testēšanu atkārtoti vismaz septiņas reizes.

Krāsas novērtēšanai papildus aprēķināts arī hroma indekss (C*), kas raksturo krāsas piesātinājumu un kura aprēķināšanai izmanto a* un b* vērtības, skatīt 2.6. formulu.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0.5} \quad (2.6.)$$

kur:

C^* – hroma indekss;

a^* – zaļās/sarkanās krāsas indekss;

b^* – zilās/dzeltenās krāsas indekss.

Papildus aprēķināts arī nokrāsas leņķis H_0 , kas raksturo relatīvo krāsu gammu, kuru izsaka grādos pēc 2.7. formulas.

$$H_0 = \tan^{-1} \times \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (2.7.)$$

kur:

H_0 – nokrāsas leņķis;

a^* – zaļās/sarkanās krāsas indekss;

b^* – zilās/dzeltenās krāsas indekss.

2.4. Datu statistiskā apstrāde

Visi rezultāti atspoguļoti kā vidējās vērtības. Vidējās vērtības un standartnovirzes (SD) aprēķinātas izmantojot MS Office Excel 2016 datorprogrammu. Grafisko datu attēlošanai papildus izmantotas MS Office Excel diagrammas.

Sensorās vērtēšanas datu apstrāde veikta, izmantojot *Penalty* analīzi (*XLSTAT 2020*), kuras pamatā ir daudzkārtējās atbilstības analīze *Just-About-Right* (JAR), ar kuru novērtēta kūpināto brētliņu krāsa, garša, pēcgarša, aromāts un struktūra. Sensorās vērtēšanas datus grupē pēc ekspertu viedokļiem JAR analīzē. Vērtējuma novirze (*mean drop*) aprēķināta kā starpība starp vidējo patikšanas pakāpi, vērtējot paraugu īpašības ar atzīmi “par maz” vai atzīmi “par daudz” un vērtējumu “tieši atbilstošs.” Sensorā vērtējuma datu analīzei izmantota datora programma *XLSTAT 2020* (Addinsoft, ASV).

Sezonas un izmantotā apstrādes materiāla ietekmes izvērtēšanai uz kūpināto brētliņu krāsu un struktūru veikta vienfaktora un daudzfaktoru dispersijas analīze (ANOVA). Pēc tam paraugi salīdzināti savā starpā, pielietojot t-testu vai *Post Hoc Tukey* testu, *Post Hoc LSD* (IBM SPSS Statistics, Version 28.0.1.1. (15)) (SPSS Inc., Čikāga, IL, ASV), pie būtiskuma $p \leq 0.05$; $p \leq 0.01$ un $p \leq 0.001$, kā norādīts tabulās un attēlos.

Vairāku faktoru ietekmes novērtēšanai uz kūpināto brētliņu kvalitātes rādītājiem, ja tās ražotas no atvēsinātām vai saldētām zivīm, kā arī sezonas ietekmes izvērtēšanai, izmantota multikritēriju lēmumu analīze. Kritēriju izstrādē piedalījās eksperti no LBTU Pārtikas institūta un zivju pārstrādes uzņēmuma, kuriem ir pieredze kūpināto brētliņu ražošanā. Balstoties uz piecu ekspertu viedokli un literatūras analīzi, definēts kvalitāti ietekmējošo kritēriju nozīmīgums. Galvenie kvalitātes rādītāji ir noteikti balstoties uz ieguldījuma procentuālo vērtību (2.5. tabula).

2.5. tabula

Kvalitāti ietekmējošo kritēriju nozīmīgums multikritēriju lēmumu analīzē

Parametrs	Vērtība	Vēlamā vērtība
Struktūra	25	< 0.99 N mm ⁻¹ ; 2.16 N mm ⁻¹ s
Mitruma saturs	20	> 61.5%
Kūpināšanas zudumi	20	Min
Nožuvums	20	Min
Nokrāsas leņķis (h_0)	5	Max
Krāsas piesātinājuma indekss (C^*)	5	Max
pH	5	Vidēji 6.73
Kopā	100	

Multikritēriju analīzes pirmajā posmā iegūto punktu skaita rezultātus sakārto pēc nozīmīguma. Jo mazāks iegūtais punktu skaits, jo produktam tiek panākta augstāka kvalitāte. Tādējādi iespējams atlasīt piemērotākos apstrādes materiālus atbilstoši nozvejas periodam (rudens, ziema, pavasaris) un izejvielas veidam (atvēsināta vai saldēta).

Datu grafiskai attēlošanai, lai noteiktu atšķirības starp diviem mainīgajiem kvalitātes rādītājiem, kā sezona un ķīmiskais sastāvs, tika izmantota arī korespondences analīze (CA), ietverot kategoriskos datus nevis skaitliskos mērījumus, lai analizētu saistības starp kategoriskajiem mainīgajiem. Atšķirības tika analizētas, izmantojot t-testu ($p \leq 0.05$).

Galveno komponentu (PCA) dziļāka datu analīze (skaitliskie mērījumi) veikta, izmantojot *Python Release 3.9.0* programmu, pielietojot *Scikit-learn* bibliotēkas funkcijas principu un *Matplotlib* datu vizualizācijai. Dati apstrādāti izmantojot Z-punktu normalizāciju, lai novērstu mainīgo mērogu ietekmi un nodrošinātu to salīdzināmību.

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Atvēsināto brētliņu ķīmiskā sastāva izmaiņas sezonas laikā

Pētījuma dati liecina, ka Baltijas brētliņās visaugstākais tauku saturs novērots nozvejas sezonas sākumā (rudeni) $19.2 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$, bet nozvejas sezonas beigās (pavasari) tajās ir visaugstākais mitruma saturs – līdz $70 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ (3.1. tabula). Tas apstiprina Timberg et al. (2011) aprakstīto, ka pavasarī (aprīlis / maijs), tauku saturs ir zems $13 \pm 1.60\%$, bet rudenī, kad sākas nozvejas sezona (septembris/oktobris), tas ir augsts ap $22 \pm 3 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$. Līdzīgi dati iegūti arī Usydus et al. (2012) pētījumā, kur tauku saturs variē no $5.10 \pm 0.87 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ nozvejas sezonas (aprīlis / maijs) beigās, kad ir viszemākais un rudenī kad ir beidzies barošanās posms visaugstākais $15.46 \pm 2.02 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$. Brētliņu tauku saturs, neatkarīgi no nozvejas perioda liecina, ka brētliņas ir treknās zivis (Stołyhwo et al., 2006).

3.1. tabula

Atvēsinātu brētliņu (2020./2021. gada sezona) ķīmiskais sastāvs dažādos nozvejas periodos

Parametri	Pētījumā iegūtie dati			Literatūras dati (Timberg et al., 2011; Usydus et al., 2012)	
	rudens	ziema	pavasaris	rudens	pavasaris
Mitruma saturs, $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$	62.4 ± 1.2^b	69.2 ± 1.2^a	70.0 ± 1.2^a	66.40	77.48
Olbaltumvielu saturs, $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$	16.4 ± 1.3^a	14.9 ± 1.3^a	16.8 ± 1.3^a	16.61	17.06
Tauku saturs, $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$	19.2 ± 1.3^a	12.9 ± 1.3^b	12.1 ± 1.3^b	15.46	5.10

*Nozvejas sezona: novembris – marts. Vidējās vērtības ($n = 3$) \pm standartnovirze (SD). Vienādi burti vienā rindā norāda, ka starp paraugiem nav būtiskas atšķirības $p > 0.05$ (t-tests).

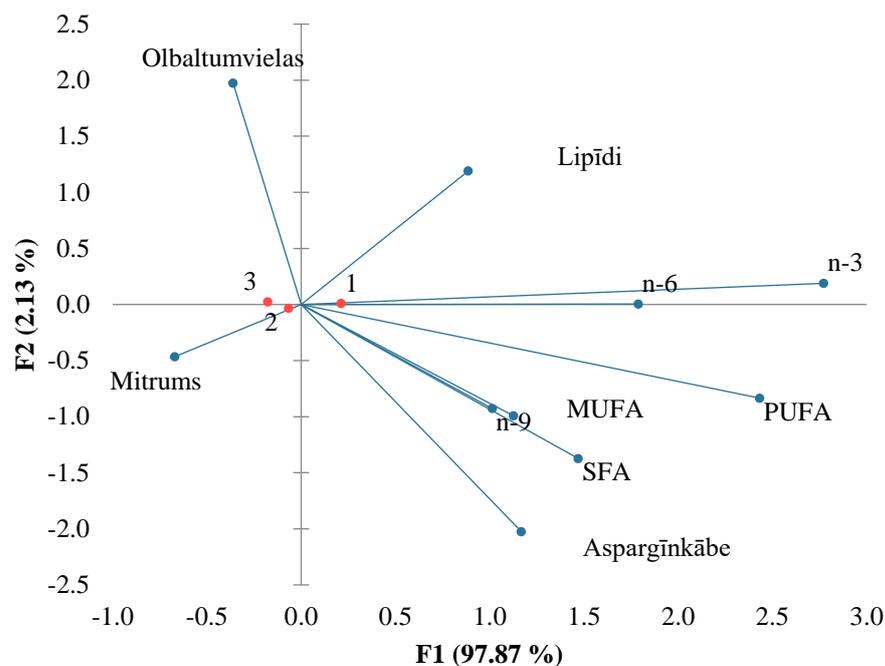
Pie zemākā $62.4 \pm 1.2 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ mitruma satura ir visaugstākais tauku saturs $19.2 \pm 1.3 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ un otrādi, kas sakrīt ar Timberg et al. (2011) pētījuma rezultātiem.

Pētījuma dati atspoguļo diezgan stabilu olbaltumvielu saturu sezonas laikā (3.1. tabula) no $16.4 \pm 1.3 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ nozvejas perioda sākumā līdz $16.8 \pm 1.3 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ beigās. Arī Usydus et al. (2012) pētījumā tas nedaudz mainījās – no $17.06 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ pavasarī līdz $16.61 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ rudenī.

Korespondences analīze (3.1. att.) parāda ķīmisko īpašību (tauku, taukskābju, olbaltumvielu un aminoskābju saturs) un mitruma satura saistību ar dažādiem nozvejas periodiem (pavasaris, ziema, rudens). Analīze liecina, ka 97.98% mainīguma attiecināms uz faktoru 1 (F1), bet 2.13% uz faktoru 2 (F2). Mitruma un *n*-3 taukskābju saturs bija vissvarīgākie F1 faktori, katrs ar 0.252 ieguldījumu. Savukārt olbaltumvielu saturam bija visnozīmīgākais ieguldījums F2, attiecīgi 0.522. Atbilstības analīze norāda uz lineāru sakarību starp mitruma un tauku saturu, jo tie ir atspoguļoti pretējos kvadrantos.

Ziemas un pavasara periodā nozvejoto zivju ķīmiskais sastāvs bija līdzīgs, abi nozvejas periodi korespondences analīzes grafikā atrodas pa kreisi (3.1. att.). Savukārt rudenī nozvejojotajām zivīm bija izteiktākas atšķirības no pārējiem analizētajiem paraugiem.

Olbaltumvielas veido atsevišķu vektoru, kas virzīts pozitīvā F2 virzienā, kas atspoguļo neatkarīgu ieguldījumu, tāpat tas ir vairāk grupēts ar pavasara sezonu (3), kur olbaltumvielu saturs bija visaugstākais. Savukārt paraugs no rudens zivīm (1) grupējas ar visaugstāko tauku saturu, jo atrodas vienā kvadrantā. Tā kā polinepiesātināto taukskābju frakciju taukskābes kā *n*-3 taukskābes un *n*-6 taukskābes ir tuvu novietotas viena otrai, tas apliecina, ka pastāv cieša savstarpēja korelācija.



3.1. att. Ķīmiskā sastāva un nozvejas perioda korespondences analīzes grafiks nozvejas sezonā: rudens (1), ziema (2), pavasaris (3), MUFA – mononepiesātinātās taukskābes; PUFA – polinepiesātinātās taukskābes; SFA – piesātinātās taukskābes

Brētliņas, tāpat kā sardīnes (*Sardinella brasiliensis*) (Saldanha et al., 2008) ir bagātas ar *n*-3 un *n*-6 PUFA, tostarp EPA un DHA, kas ir oksidatīvi nestabilas (Stołyhwo et al., 2006). Arī saskaņā ar Merdzhanova et al. (2018) pētījumu brētliņās ir augsts *n*-3 taukskābju saturs. Sezonas laikā *n*-3 taukskābju saturs brētliņās variēja atkarībā no nozvejas perioda, sezonas sākumā tas bija $6.3 \pm 0.8 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ (II publikācija), savukārt beigās $1.9 \pm 0.2 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ (skatīt 3.2. tabulu). Balstoties uz Regulas 1924/2006 pielikumu par uzturvērtības un veselīguma norādēm uz pārtikas produktiem par *n*-3 taukskābju avotu ir norāde, ka produkts ir taukskābju avots, ja tajā ir vismaz 40 mg EPA un DHA 100 g produkta, līdz ar to brētliņas ir *n*-3 taukskābju avots, ko var norādīt kā papildus uzturvielu norādi.

3.2. tabula

Taukskābju grupu izmaiņas 2020./2021. gada sezonā atvēsinātām Baltijas brētliņām, $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$

Taukskābes	Rudens	Ziema	Pavasaris
Kopējās piesātinātās taukskābes (SFA)	4.9 ± 0.6^a	3.2 ± 0.4^b	2.3 ± 0.3^c
Kopējās mononepiesātinātās taukskābes (MUFA)	6.6 ± 0.9^a	4.6 ± 0.6^b	3.6 ± 0.5^c
Kopējās polinepiesātinātās taukskābes (PUFA)	7.0 ± 0.9^a	3.6 ± 0.5^b	2.2 ± 0.3^c
Kopējās <i>n</i> -3 taukskābes	6.3 ± 0.8^a	3.1 ± 0.4^b	1.9 ± 0.2^c
Kopējās <i>n</i> -6 taukskābes	0.7 ± 0.1^a	0.4 ± 0.1^b	0.3 ± 0.1^b

Vidējās vērtības ($n = 3$) \pm SD. Vienādi burti vienā rindā norāda, ka nav būtiskas atšķirības $p > 0.05$ (t-tests).

Kopējais taukskābju saturs nozvejas sezonas laikā samazinājās, līdz ar to paraugos, kuros rudenī tas bija visaugstākais, pavasarī bija viszemākais. Taukskābju uzturvērtības izmaiņas atspoguļo ar trīs indeksiem – aterogēnais indekss (IA), trombogēnais indekss (IT) un hipoholesterinēmijas taukskābju proporcija (HH) (3.3. tabula).

Taukskābju indeksu izmaiņas brētliņās nozvejas sezonā

Indekss	Rudens	Ziema	Pavasaris
Aterogēnais indekss (IA)	0.43 ± 0.04 ^b	0.48 ± 0.04 ^b	0.66 ± 0.04 ^a
Trombogēnais indekss (IT)	0.14 ± 0.03 ^c	0.15 ± 0.03 ^b	0.21 ± 0.03 ^a
Hipoholesterinēmijas taukskābju proporcija (HH)	2.52 ± 0.02 ^a	2.44 ± 0.02 ^b	2.50 ± 0.02 ^a

Vidējās vērtības (n = 3) ± SD. Vienādi burti vienā rindā norāda, ka nav būtiskas atšķirības (p > 0.05).

Attiecība starp PUFA/SFA ir viena no iespējam novērtēt taukskābju profilu un analizēt produktu nozīmi uzturā. Chen & Liu (2020) norādīja savos pētījumos (II publikācija), ka šī attiecība svaigai tilapijai (*Oreochromis niloticus*) bija 0.5, savukārt sudrabkarūsai (*Carassius gibelio*) 1.62. Pavasarī zvejojām brētliņām tā svārstās robežās no 0.95 līdz 1.42.

IA indekss norāda proporciju starp piesātināto taukskābju summu un nepiesātināto taukskābju summu, kur brētliņām tā palielinājās no 0.43 ± 0.04 rudenī līdz 0.66 ± 0.04 pavasarī, tikmēr Chen & Liu (2020) pētījumos konstatēja, ka Atlantijas siļķēm *Clupea harengus* IA indekss bija augstāks 0.70. Zemākas IA indeksa vērtības norāda uz nelabvēlīgu ietekmi lipīdu cilvēka metabolismā, kas var veicināt aterosklerozes attīstību, holesterīna uzkrāšanos un aterosklerotisko plātnišu veidošanos asinsvados, kas izraisa artēriju sašaurināšanos.

IT indekss ir proporcija starp piesātinātajām taukskābēm un MUFA, *n*-6 un *n*-3 taukskābju saturu. Jūras zivīm tas ir augstāks nekā saldūdens zivīm, kur Łuczynska et al. (2017) izpētīja, ka Atlantijas siļķēm (*Clupea harengus*) tas bija 0.70, bet karpām (*Cyprinus carpio*) 0.31, lielākoties zivīm tas svārstās no 0.14 līdz 0.87.

HH indekss ir rādītājs, kas raksturo taukskābju ietekmi uz holesterīna līmeni asinīs, proti, tas parāda, vai konkrētais tauku avots veicina holesterīna samazināšanos vai palielināšanos. Brētliņām, kā atspoguļo pētījuma dati, sezonas laikā tas mainās no viszemākā ziemā sasniedzot 2.44 līdz vislielākajām rudenī 2.52. Tas nozīmē, ka rudenī nozvejojās brētliņas ir ar labāku uzturvērtību pēc HH indeksa. Chen & Liu (2020) norādīja, ka zivīm tas lielākoties ir no 1.54 līdz 4.83. Zemākie IA un IT indeksi brētliņām konstatēti rudenī, kad HH indekss bija augstākais, kas arī liecina par augstāku brētliņu uzturvērtību. Taukskābju sastāva novērtēšanai un analizēšanai visbiežāk pielieto IA un IT indeksus, taču lai gan šie indeksi ir noderīgi pārtikas produktu izvērtēšanā, nav izstrādātas rekomendētās vērtības.

Rudenī nozvejojās brētliņās neizvietoājamo aminoskābju summa bija 6.25 ± 0.36 g 100 g⁻¹, bet pavasarī 6.11 ± 0.35 g 100 g⁻¹ (3.4. tabula), kas apstiprina olbaltumvielu un aminoskābju stabilitāti sezonas ietvaros.

Pētījumā neatkarīgi no nozvejas perioda visvairāk konstatēta glutamīnskābe, asparagīnskābe un no neizvietojamajām aminoskābēm – lizīns un leicīns (3.4. tabula). Šādus datus aprakstīja arī Usydus et al. (2009), ka lielāko daļu no kūpinātās brētliņās esošajām aminoskābēm veido asparagīnskābe un glutamīnskābe. Līdzvērtīgus datus atspoguļoja Özden (2005), kur marinētās un atvēsinātās forelēs, anšovos 31% no visām aminoskābēm bija lizīns, asparagīnskābe un glutamīnskābe.

Atvēsinātās brētliņās aminoskābe alanīns tika konstatēts nelielā daudzumā, bet glicīna saturs sezonas ietvaros nedaudz palielinājās pavasarī. Lai gan Swastawati et al. (2016) pētījumā par kūpinātu piena zivi (*Chanos chanos*), pēc kūpināšanas glicīna un alanīna saturs samazinājās, kas var būt skaidrojams ar temperatūras ietekmi, jo tās ir jutīgas pret augstu temperatūru, kā arī karstās kūpināšanas laikā kopā ar citām šķīstošajām vielām iztvaiko no produkta virsmas. Timberg et al. (2014) pētījumā arī galvenās aminoskābes, kas saglabā stabilitāti uzglabāšanas procesā, ir lizīns, leicīns un glutamīnskābe.

**Kopējās aminoskābju satura izmaiņas atvēsinātās brētliņās
2020./ 2021. gada sezonas ietvaros, g 100 g⁻¹**

Aminoskābe	Rudens	Ziema	Pavasaris
Daļēji neaizvietojamās/aizvietojamās			
Arginīns (Arg)	0.86 ± 0.14 ^a	0.92 ± 0.14 ^a	0.86 ± 0.14 ^a
Asparagīnskābe (Asp)	1.36 ± 0.22 ^a	1.16 ± 0.19 ^a	1.14 ± 0.18 ^a
Cisteīns (Cys)	0.11 ± 0.02 ^a	0.10 ± 0.02 ^b	0.10 ± 0.02 ^b
Glutamīnskābe (Glu)	2.02 ± 0.32 ^a	2.13 ± 0.34 ^a	1.98 ± 0.32 ^a
Glicīns (Gly)	0.73 ± 0.12 ^b	0.76 ± 0.12 ^a	0.74 ± 0.12 ^a
Serīns (Ser)	0.57 ± 0.09 ^b	0.57 ± 0.09 ^a	0.56 ± 0.09 ^{ab}
Neaizvietojamās aminoskābes			
Histidīns (His)	0.47 ± 0.08 ^a	0.38 ± 0.06 ^b	0.34 ± 0.05 ^b
Izoleicīns (Ile)	0.58 ± 0.09 ^a	0.59 ± 0.09 ^a	0.58 ± 0.09 ^a
Leicīns (Leu)	1.07 ± 0.17 ^a	1.14 ± 0.17 ^a	1.11 ± 0.18 ^a
Lizīns (Lys)	1.25 ± 0.20 ^a	1.25 ± 0.21 ^a	1.24 ± 0.20 ^a
Metionīns (Met)	0.44 ± 0.07 ^a	0.46 ± 0.08 ^a	0.46 ± 0.07 ^a
Fenilalanīns (Phe)	0.57 ± 0.09 ^a	0.58 ± 0.09 ^a	0.58 ± 0.09 ^a
Treonīns (Thr)	0.65 ± 0.10 ^a	0.67 ± 0.10 ^a	0.64 ± 0.10 ^a
Valīns (Val)	0.74 ± 0.12 ^a	0.67 ± 0.11 ^a	0.71 ± 0.11 ^a
Triptofāns (Trp)	0.48 ± 0.08 ^a	0.45 ± 0.07 ^a	0.45 ± 0.07 ^a

Vidējās vērtības (n = 3) ± SD. Vienādi burti vienā rindā norāda, ka nav būtiskas atšķirības p > 0.05 (t-tests).

Uzglabāšanas procesā atvēsinātās zivīs pirmās olbaltumvielu izmaiņas ir saistītas ar zivju ķīmiskā sastāva izmaiņām muskuļaudos jeb sastinguma iestāšanos pēc to nāves (*Rigor mortis*), nobriešanu un pēc tam ar muskuļu autolīzi (Timberg et al., 2014). Olbaltumvielu zudums ir atkarīgs no sāls satura zivīs (Sampels, 2015a), tāpēc, ja izmanto pirmapstrādes līdzekļus, tas ir papildus jāņem vērā.

3.1. nodaļas kopsavilkums

Atvēsinātu brētliņu ķīmiskais sastāvs mainās atkarībā no nozvejas perioda. Rudenī ir visaugstākais tauku saturs un viszemākais mitruma saturs, kas savukārt apgriezti proporcionāli mainās pavasarī. Olbaltumvielu saturs sezonas ietvaros būtiski nemainās. Balstoties uz taukskābju frakcijas indeksiem labāka uzturvērtība ir rudenī nozvejojām brētliņām, kur IT un IA indeksu vērtības ir viszemākās.

3.2. Kūpināto brētliņu sensorais novērtējums

Kūpināto brētliņu sensorajā novērtējumā tika veikta pirmapstrādes līdzekļu atlase, pamatojoties uz sensoro vērtēšanu. Atlasītajiem paraugiem tika novērtēta pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz sensorajiem rādītājiem – aromātu, garšu, struktūru, pēcgaršu un krāsu.

3.2.1. Pirmapstrādes līdzekļu atlase

Balstoties uz zinātniskās literatūras analīzi, tika izvēlēti dažādi pirmapstrādes līdzekļi un to koncentrācijas. Pirmapstrādes līdzekļu piemērotības novērtēšanai kūpinātu brētliņu ražošanai, kad kā izejviela tiek izmantotas atvēsinātas vai saldētas brētliņas, tika veikta sensorā vērtēšana zivju pārstrādes uzņēmumā, pielietojot JAR metodi.

Vismazāk izteikts aromāts konstatēts paraugiem, kas apstrādāti ar nātrija un kalcija hlorīdu vienādās proporcijās (*NaCa*), un paraugiem, kas apstrādāti ar nātrija un kalcija hlorīdiem kombinācijā ar etiķskābi (*3Na2CaAce*) (3.5. tabula). Savukārt pārāk izteikts aromāts ir konstatēta paraugam *3Na3CaAce*.

Analizējot garšu starp kūpināto brētliņu paraugiem no atvēsinātām un no saldētām brētliņām, paraugi *Ace* un *3Na3CaAce* saņēma vērtējumu ar “par daudz”, kas bija skāba, metāliska, rūgta. Šo specifisko metālisko garšu veido brīvo aminoskābju un nukleotīdu mijiedarbības procesos, kurš pie pārāk augstas temperatūras vai pie pārāk ilga kūpināšanas procesa samazinās, tāpēc kūpināšana tikai pastiprina vai pavājina atkarībā no procesa intensitātes. Savukārt paraugos *3Na2CaAce* ir vērojama vismazāk izteiktā garšas intensitāte, saņemot vērtējumu “par maz”.

Vērtējot struktūras rādītājus (konsistenci, stingrību, elastību), paraugi bez apstrādes bija ar stingrāko struktūru, kas bija atzīta kā pārāk izteikta, taču atbilstošākā struktūra konstatēta paraugiem *CaAce* un *NaAce*, kas iespējams skaidrojams ar skābes un sāļu klātbūtnes balansu. Paraugiem *3Na2CaAce* novērota visneatbilstošākā struktūra (par mīkstu). Paraugiem, kuriem pievienots NaCl, struktūra kļuva stingrāka, kas saskan ar Bjørnevik et al. (2018) pētījumu. Tāpat arī pētījumā, kurā izmantoja CaCl₂, notika ūdens izspiešana no audiem un sāļu difūzija tajos, savukārt pievienojot skābes, palielinājās jonu spēks šūnās un tas veidoja stingrāku struktūru (Serdaroglu et al., 2015).

3.5. tabula

Kūpināto brētliņu sensorais novērtējums pirmapstrādes līdzekļu atļasei

Paraugi	Aromāts			Garša			Struktūra			Pēcgarša			Krāsa		
	Par maz	Tieši laikā	Par daudz	Par maz	Tieši laikā	Par daudz	Par maz	Tieši laikā	Par daudz	Par maz	Tieši laikā	Par daudz	Par maz	Tieši laikā	Par daudz
FR1	37.5	62.5	0.0	12.5	75.0	12.5	37.5	62.5	0.0	50.0	50.0	0.0	75.0	25.0	0.0
F1	0.0	62.5	37.5	12.5	75.0	12.5	12.5	75.0	12.5	37.5	50.0	12.5	12.5	50.0	37.5
FR2	100	0.0	0.0	25.0	12.5	62.5	62.5	25.0	12.5	37.5	25.0	37.5	75.0	25.0	0.0
F2	87.5	12.5	0.0	25.0	12.5	62.5	75.0	12.5	12.5	75.0	12.5	12.5	75.0	12.5	12.5
FR3	88.0	12.0	0.0	25.0	75.0	0.0	37.5	37.5	25.0	25.0	37.5	37.5	0.0	62.5	37.5
F3	12.5	75.0	12.5	25.0	62.5	12.5	12.5	50.0	37.5	12.5	50.0	37.5	0.0	62.5	37.5
FR4	12.5	75.0	12.5	12.5	50.0	37.5	0.0	75.0	25.0	25.0	75.0	0.0	12.5	50.0	37.5
F4	12.5	87.5	0.0	0.0	75.0	25.0	0.0	87.5	12.5	25.0	62.5	12.5	0.0	62.5	37.5
FR5	37.5	50.0	12.5	0.0	87.5	12.5	0.0	62.5	37.5	25.0	50.0	25.0	12.5	75.0	12.5
F5	12.5	75.0	12.5	12.5	50.0	37.5	0.0	62.5	37.5	37.5	50.0	12.5	0.0	87.5	12.5
FR6	37.5	50.0	12.5	37.5	25.0	37.5	62.5	37.5	0.0	12.5	87.5	0.0	62.5	37.5	0.0
F6	25.0	62.5	12.5	25.0	37.5	37.5	37.5	62.5	0.0	0.0	75.0	25.0	37.5	37.5	25.0
FR7	12.5	37.5	50.0	37.5	25.0	37.5	37.5	25.0	37.5	37.5	25.0	37.5	25.0	25.0	50.0
F7	0.0	50.0	50.0	0.0	25.0	75.0	0.0	25.0	75.0	37.5	25.0	37.5	0.0	12.5	87.5
FR8	37.5	37.5	25.0	0.0	25.0	75.0	12.5	25.0	62.5	12.5	50.0	37.5	37.5	62.5	0.0
F8	0.0	62.5	37.5	0.0	37.5	62.5	0.0	37.5	62.5	12.5	50.0	37.5	0.0	75.0	25.0
FR9	37.5	25.0	37.5	0.0	37.5	62.5	12.5	37.5	50.0	37.5	12.5	50.0	62.5	37.5	0.0
F9	0.0	0.0	100	0.0	37.5	62.5	0.0	25.0	75.0	0.0	0.0	100	0.0	25.0	75.0
FR10	62.5	25.0	12.5	62.5	25.0	12.5	75.0	25.0	0.0	50.0	50.0	0.0	87.5	12.5	0.0
F10	87.5	12.5	0.0	87.5	12.5	0.0	75.0	25.0	0.0	87.5	12.5	0.0	0.0	62.5	37.5
FR11	25.0	25.0	50.0	0.0	25.0	75.0	12.5	37.5	50.0	0.0	37.5	62.5	25.0	25.0	50.0
F11	0.0	12.5	87.5	25.0	25.0	50.0	0.0	25.0	75.0	0.0	25.0	75.0	0.0	25.0	75.0

FR – kūpinātas brētliņas no saldētām brētliņām, F – kūpinātas brētliņas no atvēsinātām brētliņām. 1 – *3Na2Ca*; 2 – *NaCa*; 3 – *2Na3Ca*; 4 – *NaAce*; 5 – *CaAce*; 6 – *Na*; 7 – *Ca*; 8 – *Ace*; 9 – *3Na3CaAce*; 10 – *Control*; 11 – *3Na2CaAce*.

Par daudz izteikta pēcgarša novērojama *Control* paraugiem un sevišķi par daudz vērojama kūpinātās brētliņās no atvēsinātām brētliņām. Savukārt kūpinātām brētliņām no

svaigām zivīm, pielietojot nātrija un kalcija sāļus kombinācijā ar etiķskābi ($3Na_3CaAce$), pēcgarša novērtēta ar “sevišķi par daudz”.

Paraugu krāsas atbilstība variē visvairāk no visām vērtētajām kūpinātu zivju sensorajām īpašībām. Atbilstošs krāsas parametrs ir vērojams *Control* paraugam, kuram netika izmantoti nekādi apstrādes materiāli, un paraugam, kas apstrādāts ar kalcija hlorīdu (*Ca*), $3Na_3CaAce$; savukārt *NaCa* paraugiem vērojama mazāk izteikta krāsa nekā paraugiem *CaAce*, *NaAce* un $2Na_3Ca$.

Sākotnējā produktu vērtēšana notika pēc JAR kritērijiem, analizējot kūpinātu zivju struktūras, aromāta, krāsas, garšas un pēcgaršas atbilstību produkta sagaidāmajām sensorajām īpašībām. Rezultātā tālākajam pētījumam atlasītas septiņas pirmapstrādes līdzekļu kombinācijas, kas nodrošināja visvairāk atbilstības ar vērtējumu “tieši laikā”.

Kā neatbilstoši paraugi tika atzīti $3Na_3CaAce$, $3Na_2CaAce$, *Ca* un *NaCa*, kur visiem paraugiem pēc zivju kūpināšanas nav saņemts novērtējums tieši laikā, un pie sensorās novērtēšanas šiem paraugiem novērots vizuāls defekts, ādas lobīšanās. Kā arī izmantojot apstrādi ar *Ca* un *NaCa* jūtama izteikti rūgta pēcgarša. Tāpēc šie četri paraugu veidi atzīti kā neatbilstoši tālākai izpētei. Kā norāda autori Sampels (2015a), Vidal et al. (2019), Zakipour Rahimabadi & Faralizadeh (2016) kalcija vai kālija hlorīda pievienošana veido metālisku garšu. Savukārt dos Santos Alves et al. (2017), savos pētījumos norādīja, ka aizvietojojam nātrija hlorīdu ar kālija hlorīdu, pat apmācīti vērtētāji tikai 30% gadījumu atklāja rūgto garšu.

3.2.2. Izvēlētā pirmapstrādes līdzekļa ietekme uz kūpināto brētliņu sensorajām īpašībām

Izmantotais pirmapstrādes līdzeklis ietekmē kūpināto brētliņu sensoros rādītājus (3.2. att.) (III publikācija). Izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams uzlabot kūpināto brētliņu sensorās īpašības, taču tas ir jāpiemēro atbilstoši nozvejas periodam, kurā mainās zivju ķīmiskais sastāvs un tādējādi tiek ietekmētas kūpināto brētliņu īpašības. Kūpināšanas procesā veidojas tādi produktam raksturīgie sensorie rādītāji kā garša, krāsa un struktūra (Sérot et al., 2004).

Analizējot sensoro novērtējumu kūpinātām brētliņām pēc “mean drop” vidējo vērtību novirzes (3.2. att.), ir redzams, ka paraugiem no saldētajām brētliņām a grafikā (krāsa) *FR_CaAce*, c grafikā (aromāts) *FR_Na* un d grafikā (garša) *FR_NaAce* ir lielākā vidējo vērtību novirze, starp paraugiem no atvēsinātajām brētliņām b grafikā (struktūra) $3Na_2Ca$ ir lielākā vidējo vērtību novirze. Savukārt paraugi *Control* un *FR_Control* visos grafikos neuzrāda vidējo vērtību novirzi, kas nozīmē to mērenu stabilitāti.

Izvērtējot atvēsinātu zivju izmantošanu kūpinātu brētliņu ražošanai, kā visatbilstošākie pēc krāsas novērtēti paraugi *CaAce* un *Ace*, visneizteiktākā krāsa ir paraugiem *Control* un *Na*. Kā visatbilstošākā struktūra novērtēta paraugiem $3Na_2Ca$ un *NaAce*, struktūra “par daudz” novērtēta paraugam *Ace*. Aromāts vislabāk novērtēts paraugiem *NaAce* un $2Na_3Ca$, savukārt aromāts “par maz” visvairāk atzīmēts paraugam *Na*. Par paraugiem ar vislabāko garšu atzīti paraugi $3Na_2Ca$ un *NaAce*, savukārt *Control* paraugam tā ir “par maz”.

Starp kūpinātām brētliņām, kas ražotas no saldētām zivīm, visatbilstošākā krāsa bija paraugiem $2Na_3Ca$ un *Ace*, *CaAce*. Kā visatbilstošākā struktūra novērtēta paraugiem $3Na_2Ca$, *NaAce* un *CaAce*, bet parauga *Ace* struktūra saņēmusi vērtējumu “par daudz”, līdzvērtīgi kā tas bija, ražošanā izmantojot atvēsinātās brētliņas. Aromāts vislabāk novērtēts *NaAce* un $2Na_3Ca$, savukārt *Control* paraugs novērtēts ar “par maz”. Par paraugiem ar vislabāko garšu atzīti paraugi *CaAce*, $2Na_3Ca$ un $3Na_2Ca$, bet *Control* paraugs ir ieguvis vērtējumu “par maz”.

Tomēr, kūpinātajām brētliņām bez apstrādes (*Control*) paraugam, ir lielāka atšķirība, ja tās ražotas no atvēsinātām vai saldētām zivīm, kur JAR variē no 13 līdz 50%. *Control* paraugam no atvēsinātām brētliņām un saldētām brētliņām, izmantojot *Ace*, ir pārāk stingra struktūra un pārāk intensīva garša.

ražošanā nebija izmantoti pirmapstrādes līdzekļi. Nātrija hlorīds kombinācijā ar etiķskābi (paraugš *NaAce*) uzlaboja kūpināto brētliņu struktūru, aromātu un garšu. Savukārt nātrija un kalcija hlorīdu kombinācija dažādās proporcijās (paraugi *2Na3Ca* un *3Na2Ca*) nodrošināja uzlabotu kūpināto brētliņu krāsu, struktūru, aromātu un garšu.

3.3. Mikrobioloģisko rādītāju izmaiņas kūpinātās brētliņās

Mikrobioloģisko rādītāju kontroli nosaka Komisijas regula (EK) Nr. 2073/2005 (2005. gada 15. novembris) par pārtikas produktu mikrobioloģiskajiem kritērijiem. Balstoties uz šo regulu, ir iespējams definēt kūpinātu zivju uzglabāšanas laiku un noteikt to kvalitāti. Mikrobioloģiskos rādītājus analizē kopā ar zivīs noteikto ūdens aktivitāti, mitruma un sāls saturu, kā arī pH vērtību (IV publikācija). Izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, izmainās fizikālie parametri, veidojas nelabvēlīgi apstākļi mikroorganismu attīstībai audu virsmā un tālākai difūzijai. Līdz ar šo pirmapstrādes līdzekļu pielietošanu pirms kūpināšanas ir iespējams sekmēt ilgāku derīguma termiņa nodrošināšanu, ko apstiprina pētījumā iegūtie dati (3.6. tabula). Huong (2014) secināja, ka kūpināšanas procesā tiek kavēta toksīnu attīstība produktos un palēnināta mikroorganismu attīstība. Kūpināšana nodrošina produktam garāku derīguma termiņu, ko piešķir dūmos esošie savienojumi, kā arī samazināts produkta mitruma saturs, ūdens aktivitāte un pH. Kūpināšanas temperatūra un dūmos esošie savienojumi ietekmē mikroorganismu attīstības intensitāti (Kołodziejska & Sikorski, 2004). Kūpinātās brētliņas tika uzglabātas perforētās plastmasas (HDPE) kastēs ar vāku aukstuma kamerā temperatūrā, kas nepārsniedz 4 °C.

3.6. tabula

Kūpinātu brētliņu mikrobioloģisko parametru dinamika uzglabāšanas laikā

Paraugi*	MAFam, KVV g ⁻¹			<i>Pseudomonas</i> spp., KVV g ⁻¹		Raugi, KVV g ⁻¹			Pelējumi, KVV g ⁻¹		
	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2	3
Laiks**											
<i>Control</i>	4.2·10 ²	2.3·10 ⁷	3.3·10 ⁸		7.0·10 ⁸		3.9·10 ⁵	1.2·10 ⁶			1.0·10 ²
<i>Na</i>	5.6·10 ²	3.5·10 ⁵	9.5·10 ⁶		2.9·10 ³		1.1·10 ³	4.2·10 ⁵			
<i>3Na2Ca</i>	3.0·10 ²	2.6·10 ³	7.2·10 ⁵		1.0·10 ³		1.5·10 ²	9.5·10 ⁴			
<i>2Na3Ca</i>	4.5·10 ²	9.6·10 ³	3.4·10 ⁴	<10		<10	5.8·10 ³	3.4·10 ⁴	<10	<10	<10
<i>Ace</i>	7.0·10 ¹	5.2·10 ²	1.2·10 ⁵		<10		3.7·10 ²	8.3·10 ⁴			
<i>NaAce</i>	6.0·10 ¹	2.6·10 ⁴	2.1·10 ⁶				2.5·10 ⁶	1.7·10 ⁶			
<i>CaAce</i>	8.0·10 ¹	6.4·10 ²	4.4·10 ⁵				7.5·10 ²	2.5·10 ⁵			

* Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistīti ar ķīmiskajiem simboliem. Ar zaļu atzīmēti atbilstošie paraugi uzglabāšanas procesā.

**Testēšanas laiks: 1 – vienu dienu pēc kūpināšanas; 2 – vienu nedēļu pēc kūpināšanas; 3 – divas nedēļas pēc kūpināšanas.

Analizējot pētījumā iegūtos datus, ir redzams, ka, izmantojot sāļu un skābju kombināciju (*NaAce*), ir iespējams kavēt MAFam skaita palielināšanos pēc vienas uzglabāšanas nedēļas, salīdzinājumā ar citiem pirmapstrādes līdzekļiem. Sāļi un skābes difundē muskuļaudos, dehidrē audus - samazina to pH un ūdens aktivitāti. Jo lielāka ir pievienotā atlasīto pirmapstrādes līdzekļu koncentrācija, jo produkts ir mikrobioloģiski stabilāks.

Visātrāk bojājas (vislielākais MAFam skaits) paraugs *Control*, jo paraugam nav veikta pirmapstrāde ar kādu no līdzekļiem. *Control* paraugam otrajā nedēļā MAFam ir konstatēts visaugstākais salīdzinājumā ar citiem paraugiem 2.3×10^7 KVV g⁻¹. Šim paraugam arī ir visaugstākais pH 6.6, visaugstākā ūdens aktivitāte 0.951, vislielākais mitruma saturs 67.5%, kā arī zems sāls saturs 0.35% (skatīt 3.9. tabulu). Savukārt viszemākais pH bija paraugam *CaAce* (pH 5.6), viszemākā ūdens aktivitāte paraugos *3Na2Ca* (0.937) un *CaAce* (0.946), viszemākais mitruma saturs paraugā *2Na3Ca* (61.5%) un *CaAce* (61.7%), kā arī visaugstākais sāls saturs paraugā *3Na2Ca* (0.90%).

Atvēsinātās brētliņās MAFAM nedrīkst pārsniegt 1×10^5 KVV g^{-1} , bet apstrādātām zivīm tas nedrīkst pārsniegt 1×10^4 KVV g^{-1} (Regula (EK) Nr. 2073/2005 un Starptautiskā komisija pārtikas specifikāciju jautājumos). Savukārt patogēnā mikroorganisma (*Pseudomonas anguilliseptica* vai *Pseudomonas aeruginosa*) vai pelējumu atrašanās produktā nav pieļaujama. Raugi kūpinātās zivīs vairāk ir kvalitātes faktors, ne tik daudz drošības faktors. Tie ir pieļaujami līdz 1×10^5 KVV g^{-1} , taču jāievēro labas ražošanas un labas higiēnas prakses vadlīnijas, jo raugu klātbūtne norāda uz tīrīšanas un dezinfekcijas procesa efektivitāti (Bagge-Ravn et al., 2003). Raugu klātbūtne atvēsinātās zivīs ir novērota, taču apstrādes vai pārstrādes procesā to skaits var palielināties, nonākot produktā no apkārtējās vides vai iekārtām (Bagge-Ravn et al., 2003).

Izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams kavēt mikroorganismu attīstību uzglabāšanas procesā, ko parāda apstrādāto paraugu salīdzinājums ar kontroles paraugu. Otrajā kūpinātu zivju uzglabāšanas nedēļā aukstuma kamerā MAFAM skaits strauji pieauga kontroles paraugam, kas bija visaugstākā neatbilstošā vērtība uzglabāšanas laikā. Neviena pirmapstrādes līdzekļa pielietošana nenodrošināja atbilstošus MAFAM rādītājus pēc otrās uzglabāšanas nedēļas, pārsniedzot kritisko robežu.

MAFAM skaits lēni pieauga kūpinātās brētliņās *Ace* un *CaAce*, kur paraugiem tika izmantota etiķskābe. Pēc vienas nedēļas uzglabāšanas to vērtība nepārsniedza 5.2×10^2 KVV g^{-1} un 6.4×10^2 KVV g^{-1} , to saskan ar Sengun et al. (2021) pētījuma datiem, ka skābes inhibē raugu un pelējumu attīstību un kavē to augšanu.

Izmantojot pirmapstrādes līdzekli, ir iespējams kavēt pelējumu attīstību, jo pēc divām uzglabāšanas nedēļām tikai *Control* paraugā tika konstatēti pelējumi 1.0×10^2 KVV g^{-1} . Lai gan ir raugi un pelējumi, kas ir sāls toleranti, to augšanai produktā ir nepieciešama noteikta ūdens aktivitāte (Tournas et al., 2001). Pelējumi veido mikotoksīnus, metabolītu produktus, kuri ir kancerogēni produktos (Ayuba et al., 2013), tāpēc to klātbūtne produktos nav pieļaujama. *Control* paraugā, raugi sāka būtiski attīstīties, pēc vienas uzglabāšanas nedēļas sasniedzot 3.9×10^5 KVV g^{-1} .

Clostridium perfringens, *Vibrio parahaemolyticus*, kā arī *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* uzglabāšanas procesā netika konstatēti nevienā paraugā, sākot ar pirmo testēšanas dienu. Taču Mejlholm et al. (2012) savos pētījumos konstatēja, ka, pielietojot pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams kavēt *Vibrio parahaemolyticus* attīstību.

Pseudomonas spp. stabilitāti un augšanu ietekmē sāls saturs un pH, līdz ar to pirmapstrādes līdzekļiem ir ietekme uz to attīstību (Abd El-Aziz, 2015), kā arī pie zemāka pH to attīstība tiek kavēta, ko apliecina arī iegūtie dati, ja zivju apstrādei pirms uzglabāšanas izmantota skābe. *Control* paraugam pēc vienas nedēļas uzglabāšanas tika konstatēts visaugstākais mikroorganismu kopskaits 7×10^8 KVV g^{-1} un visaugstākais pH. Arī Duman et al. (2021) konstatēja, ka *Pseudomonas* spp. stabilitāti un to augšanu ietekmē sāls koncentrācija, uzglabāšanas temperatūra un pH.

Paraugiem *NaAce* un *CaAce*, kuru apstrādei izmantoja etiķskābi kombinācijā ar sāli vai paraugiem *2Na3Ca*, kuru apstrādei tika izmantota sāļu kombinācija, *Pseudomonas* spp. skaits saglabājās sākotnējā līmenī, tāpat kā tas bija pirmajā uzglabāšanas dienā. Wang et al. (2014) pētījumā tika noteikts, ka saldūdens karpai 12 dienu uzglabāšanas posmā *Pseudomonas* spp. kopējais skaits strauji pieauga.

3.3. nodaļas kopsavilkums

Apstrādājot brētliņas pirms kūpināšanas ar pirmapstrādes līdzekļiem, ir iespējams uzlabot to mikrobioloģiskos rādītājus, tādējādi pagarināt kūpināto brētliņu derīguma termiņu no vienas dienas līdz vienas vai divām nedēļām no kūpināšanas. Visstraujākais mikroorganismu skaita pieaugums tika novērots *Control* paraugam. Paraugiem *CaAce*, *Ace* un *3Na2Ca* ir iespējams pagarināt uzglabāšanas laiku līdz vienai nedēļai.

3.4. Pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz kūpinātu brētliņu fizikālajiem parametriem

Pirmapstrādes līdzekļiem ir atšķirīga ietekme uz fizikālajiem parametriem, jo marinēšana vai sāļšana sekmē sāls un skābes migrāciju audos un vienlaikus nodrošina zemāku mitruma saturu un pH produktā salīdzinājumā ar kontroles paraugu, kuram nav lietoti pirmapstrādes līdzekļi.

3.4.1. Tehnoloģiskie zudumi brētliņu kūpināšanas procesā

Kūpināšanas zudumi un nožuvums uzglabāšanas kamerā *Control* paraugam bez pirmapstrādes līdzekļu izmantošanas bija līdzvērtīgi kūpinātām brētliņām, kas ražotas no svaigām vai saldētām brētliņām. Pēc kūpināšanas zivju masa samazinājās par 30%, bet pēc 24 h produkta masa samazinājās vēl par 1.6% līdz 1.8%, ko veidoja nožuvums (3.7. tabula) (III publikācija). Pielietojot pirmapstrādes līdzekļus ir vērojami sākotnēji masas zudumi, taču piedevu difūzija audos pirms kūpināšanas var arī sekmēt kūpināšanas zudumu samazināšanos.

Pēc zivju izturēšanas šķīdumā zivju masa var izmainīties 5% robežās. Kūpināšanas procesā daļa ūdens iztvaiko, kā rezultātā produkta masa samazinās, bet sausas (tostarp tauku, olbaltumvielu un sāls) relatīvais saturs palielinās (Lerfall & Østerlie, 2011). Pielietojot apstrādi ar nātrija hlorīdu vai tā kombināciju ar etiķskābi (paraugi *Na* vai *NaAce*), ir vērojami nelieli kūpināšanas zudumi, taču palielināts nožuvums, kas jāņem vērā tālākos zivju apstrādes procesos. Ja pirmapstrādes līdzekļos ir pielietots nātrija hlorīds palielinās olbaltumvielu šķīdība, samazinās ūdens saistīšanas un noturēšanas spēja, kas ir olbaltumvielu denaturācijas procesa rezultāts (Abraha et al., 2018).

3.7. tabula

Tehnoloģiskie zudumi kūpinātām brētliņām

Paraugi*	Kūpināšanas zudumi, %		Nožuvums (pēc 24 h, 2 ± 1 °C), %	
	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm
<i>Control</i>	29.57 ± 0.64 ^{aB}	29.68 ± 0.27 ^{aC}	1.60 ± 0.16 ^{aD}	1.80 ± 0.06 ^{bD}
<i>Na</i>	28.04 ± 0.17 ^{aB}	30.39 ± 0.58 ^{bC}	3.40 ± 0.34 ^{aB}	3.50 ± 0.07 ^{bB}
<i>3Na2Ca</i>	32.31 ± 0.26 ^{aA}	30.76 ± 0.56 ^{bC}	0.30 ± 0.03 ^{aF}	0.40 ± 0.07 ^{bF}
<i>2Na3Ca</i>	30.73 ± 0.44 ^{aAB}	31.95 ± 0.07 ^{aBC}	1.70 ± 0.17 ^{aD}	1.70 ± 0.03 ^{aD}
<i>Ace</i>	22.09 ± 0.09 ^{aD}	33.02 ± 0.17 ^{bB}	4.90 ± 0.56 ^{aA}	4.80 ± 0.40 ^{aA}
<i>NaAce</i>	26.05 ± 0.20 ^{aC}	25.67 ± 1.54 ^{aD}	2.10 ± 0.24 ^{aC}	2.20 ± 0.10 ^{aC}
<i>CaAce</i>	32.21 ± 0.02 ^{aA}	36.09 ± 0.11 ^{bA}	0.60 ± 0.06 ^{aE}	0.80 ± 0.03 ^{bE}

* Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Vidējās vērtības (n = 3) ± SD. Kūpināšanas zudumiem, nožuvumam, kolonās norādītie dažādie mazie ^(a-c) burti un rindās norādītie dažādie lielie ^(A-B) burti norāda, ka starp paraugiem ir būtiskas atšķirības (p ≤ 0.05).

Paraugam *Ace* bija vismazākie kūpināšanas zudumi, ja tika izmantotas atvēsinātās brētliņas. Šīs izmaiņas var skaidrot ar skābju izraisītu spēju noturēt mitrumu un sekmēt tā stabilizēšanu temperatūras iedarbībā. Savukārt uzglabāšanas procesā tieši paraugam *Ace* neatkarīgi no izejvielas veida ir lielāks nožuvums. Nožuvuma būtiskās izmaiņas var skaidrot ar to, ka temperatūras ietekmē etiķskābes tvaiki iztvaiko ātrāk nekā ūdens, palielinoties temperatūrai palielinās iztvaikošanas ātrums (Xia et al., 2020).

Analizējot datus kopumā, kūpinātām brētliņām no atvēsinātām zivīm, salīdzinājumā ar brētliņām no saldētām zivīm ir nedaudz mazāki gan kūpināšanas, gan nožuvuma zudumi. Kā pirmapstrādes līdzekli izmantojot nātrija hlorīdu, ir iespējams iegūt līdzvērtīgus kūpināšanas zudumus kā *Control* paraugam, jo sāls tik strauji neizmaina produkta vidi, kā to dara skābes. Paraugam *Na* ar nātrija hlorīdu kūpinātām brētliņām no atvēsinātām zivīm nožuvums sasniedza 3.40 ± 0.34% un kūpinātām brētliņām no saldētām zivīm 3.50 ± 0.07%, bet, izmantojot tikai

etiķskābi (paraugs *Ace*), nožuvums sasniedza 5% robežu. Viszemākie kūpināšanas zudumi tika sasniegti kūpinātajām brētliņām no atvēsinātajām zivīm $22.09 \pm 0.09\%$, bet no saldētajām zivīm viszemākie kūpināšanas zudumi tika sasniegti, paraugam *NaAce*, $25.67 \pm 1.54\%$. Tas norāda, ka šādas brētliņas ir ekonomiski un tehnoloģiski izdevīgi pārstrādāt uzreiz nevis atstāt uzglabāšanas kamerā. Kopumā rezultāti uzrāda, ka, izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams samazināt nožuvumu līdz 0.3–0.4%. Ņemot vērā ražošanas specifiku, ir pieļaujama kūpināto brētliņu uzglabāšana.

Ir svarīgi panākt zemākus tehnoloģiskos zudumus, jo tas ir svarīgs ražotāja kontroles rādītājs. Kūpināšanas un nožuvuma zudumi lielāki ir kūpinātajām brētliņām no saldētām zivīm, kur ledus kristāli bojā šūnas un ietekmē kūpinātā produkta kvalitāti. Tādējādi paraugiem *Na*, *2Na3Ca*, *Ace* un *CaAce* paraugiem no saldētām zivīm ir lielāki zudumi nekā no atvēsinātām zivīm, kas saistīts ar produkta fizikālajām izmaiņām saldēšanas un defrostācijas procesā. Izvēloties pirmapstrādes līdzekļus, ir svarīgi saprast tālākos apstrādes posmus un režīmus, lai atlasītu piemērotāko pirmapstrādes līdzekli. Paraugam *Ace* kūpināšanas zudumi būtiski atšķiras, ja kūpinātās brētliņas ražotas no atvēsinātām vai saldētām zivīm. Uzglabāšanas procesā saldētām brētliņām mainījās fizikālie parametri neatkarīgi no tā vai izmantoti pirmapstrādes līdzekļi.

3.4.2. Brētliņu pH, mitruma saturs, ūdens aktivitāte un sāls saturs

Paraugiem, kuru apstrādē ir izmantoti pirmapstrādes līdzekļi, salīdzinājumā ar paraugu *Control*, kurā nav izmantoti pirmapstrādes līdzekļi, ir zemāks pH. Samazinoties pH, mainās tādi rādītāji kā ūdens aktivitāte, mitruma saturs un sāls saturs, kas bieži savā starpā korelē. pH ir izšķiroša nozīme muskuļaudos esošā ūdens saistīšanas spējām, palielinot sāls koncentrāciju par 1 līdz 2% ir iespējams uzlabot šo spēju (Sigurgisladottir et al., 2000).

No atvēsinātām brētliņām ražoto kūpināto brētliņu pH bija lielāks nekā no saldētām un tas bija tuvāks atvēsinātu zivju pH 2020. gada – 2021. gada nozvejas sezonā (III publikācija). Atvēsinātu kūpinātu brētliņu pH nozvejas periodā bija stabils, bet saldēto kūpinātu brētliņu pH bija mainīgs nozvejas periodos, sasniedzot zemāko vērtību pavasarī (3.8. tabula). Sezona ietekmē atvēsinātu zivju pH, bet saldētām, tas ir atkarīgs no uzglabāšanas laika un pienskābes veidošanās intensitātes.

3.8. tabula

Kūpinātu brētliņu pH vērtību izmaiņas pirms un pēc kūpināšanas

Veids	Rudens		Ziema		Pavasaris	
	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm
Neapstrādātas brētliņas	6.70 ± 0.02^b	6.24 ± 0.02^c	6.98 ± 0.02^a	6.50 ± 0.03^{bc}	6.93 ± 0.06^a	6.15 ± 0.01^c
Kūpinātas brētliņas	7.01 ± 0.01^a	6.48 ± 0.07^b	7.06 ± 0.05^a	6.70 ± 0.17^b	7.12 ± 0.02^a	6.52 ± 0.08^b

Vidējās vērtības ($n = 3$) \pm SD. Vienādi burti vienā rindā norāda, ka starp paraugiem nav būtiskas atšķirības $p > 0.05$ (t-tests).

Atvēsinātu zivju pH ir ap 7, uzglabājot tas sākotnēji nedaudz pieaug (uzglabāšanas laiks līdz 1–2 dienas), kas saistīts ar sārmaino enzīmu (proteāzes) aktivitāti muskuļu šūnās, kur autolītiskie enzīmi sāk šķelt olbaltumvielas un atbrīvo amonjaku (Abbas et al., 2008). Taču pēc nelielas uzglabāšanas (1–2 dienas) pH samazinās līdz 6.6 ± 0.15 (*Control*) (3.9. tabula), līdz ar to pH var lietot kā svaiguma indikatoru (Rizo et al., 2016a). Izmaiņas, kuras saistītas ar pH samazinājumu, var skaidrot ar tādu mikroorganismu izraisītu aktivitāti, kuri veido pienskābi un citas organiskās skābes

Sālīšanas vai marinēšanas procesa ātrumu ietekmē zivju svaigums, zivju izmērs, sālīšana ar ādu vai bez ādas, zivis ar zvīņām vai bez zvīņām (Bonoco & Kurt Kaya, 2018). Pētījumā

analizēta dažādu izvēlēto pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz kūpinātu brētliņu fizikālajiem rādītājiem no pavasara nozvejas brētliņām (3.9. tabula) (IV publikācija). Pavasarī būtiskāk mainās bioloģiskie cikli un ir nārsts, kurā ir izteiktākas pH svārstības, palielinās mitruma saturs.

3.9. tabula

Kūpinātu brētliņu fizikālie parametri atkarībā no izmantotā pirmapstrādes līdzekļa

Paraugi	pH	Ūdens aktivitāte (a _w)	Mitruma saturs, %	Aprēķinātais sāls saturs (NaCl), %
<i>Control</i>	6.60 ± 0.15 ^a	0.951 ± 0.026 ^a	67.5 ± 3.5 ^a	0.35 ± 0.07 ^c
<i>Na</i>	6.44 ± 0.13 ^{ab}	0.948 ± 0.023 ^a	66.7 ± 3.3 ^a	0.70 ± 0.13 ^{ab}
<i>3Na2Ca</i>	6.04 ± 0.11 ^{bc}	0.937 ± 0.024 ^a	62.5 ± 3.6 ^a	0.90 ± 0.17 ^a
<i>2Na3Ca</i>	5.83 ± 0.10 ^c	0.949 ± 0.023 ^a	61.5 ± 3.2 ^a	0.62 ± 0.12 ^{ab}
<i>Ace</i>	6.11 ± 0.11 ^{bc}	0.950 ± 0.026 ^a	65.7 ± 3.4 ^a	0.32 ± 0.06 ^c
<i>NaAce</i>	6.03 ± 0.05 ^{bc}	0.948 ± 0.024 ^a	62.9 ± 3.2 ^a	0.85 ± 0.16 ^{ab}
<i>CaAce</i>	5.61 ± 0.08 ^d	0.946 ± 0.023 ^a	61.7 ± 3.1 ^a	0.40 ± 0.08 ^{bc}

* Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Nozvejas sezona – 2021. gada marts, atvēsinātas brētliņas. Vidējās vērtības (n = 3) ± SD. Vienādi burti vienā rindā norāda, ka atšķirības nav būtiskas (p > 0.05).

Kūpinātu brētliņu pH variē atkarībā no izmantotā pirmapstrādes materiāla. Viszemākais pH bija *CaAce* paraugiem, kur izmantoja kalcija hlorīdu kombinācijā ar etiķskābi. Uzglabāšanas procesā svaigu zivju pH parasti palielinās, kas ir skaidrojams ar sārmaino metabolītu veidošanos, kas veicina zivju bojāšanos (Abbas *et al.*, 2008). *Control* paraugam vislīdzīgākais pH bija ar paraugu *Na*, kur kā pirmapstrādes līdzekli izmantoja sāli, šajā produktā netika pievienota skābe, kas sekmētu straujāku pH samazinājumu. Pirmapstrādes līdzekļu pielietošana palielina sāls saturu produktā, kā arī sekmē pH un ūdens satura samazināšanos. Izmantojot dažādus pirmapstrādes līdzekļus, Abbas *et al.* (2009) konstatēja, ka nav novērotas būtiskas atšķirības starp ūdens aktivitāti un mitruma saturu, bet vērojama būtiska atšķirība produkta pH un sāls saturā. Tāpat nokonstatēts pH vērtības samazinājums, izmantojot kalcija hlorīdu, jo tas satur divus Cl jonus, kas izraisa zemākas pH vērtības, nekā izmantojot nātrija hlorīdu (Vidal *et al.*, 2019).

Brētliņām, kuras apstrādātas ar kalcija hlorīda šķīdumiem, salīdzinājumā ar citiem apstrādes materiālu šķīdumiem, ir konstatēts samazināts mitruma saturs, ko var skaidrot ar olbaltumvielu un to savstarpējo saišu veidošanos pēc pievienošanās kalcija joniem (Zhang *et al.*, 2022).

Pētījumā konstatēts, ka visaugstākais mitruma saturs 67.5 ± 3.5% (3.9. tabula) bija *Control* paraugam. Sāļiem un skābēm ir ietekme uz olbaltumvielām, sekmējot olbaltumvielu denaturāciju un sāls migrāciju muskuļu audos un izmainot mitruma saturu produktā (Martinez *et al.*, 2012). Tāpat samazinās zivju sulīgums, jo skābes sagrauj saistaudus un to membrānas, līdz ar to samazinot ūdens saistīšanas spēju (Ruiz-Alonso *et al.*, 2021).

Control paraugā sāls saturs bija 0.35 ± 0.07%, zemāks sāls saturs bija konstatēts tikai izmantojot etiķskābi, t.i., paraugā *Ace* attiecīgi 0.32 ± 0.06%, bet ūdens aktivitāte 0.951 ± 0.026, savukārt paraugā *3Na2Ca* sāls saturs bija 0.70 ± 0.13%, bet ūdens aktivitāte viszemākā 0.937±0.024 (satīt 3.9. tabulu). Sāls klātbūtne zivīs ietekmē ūdens aktivitāti. Pētījumā iegūtie dati apstiprina, jo augtāks ir sāls saturs produktā, jo zemāka ir ūdens aktivitāte, ko norādīja arī Ruiz-Alonso *et al.* (2021). Palielinot sāls saturu pirmapstrādes līdzekļa šķīdumā paraugiem *2Na3Ca* un *3Na2Ca*, sāls saturs palielinās no 0.62 ± 0.12% *2Na3Ca* paraugā līdz 0.90 ± 0.17% *3Na2Ca* paraugā. Līdzvērtīgus datus ieguva pētījumā, kurā izmantojot sāļījumu ar koncentrāciju no 8 līdz 10% un izturot šķīdumā 60 minūtes, sāls saturs paraugos pieauga vidēji par 1.1 līdz 1.6% (Zakipour Rahimabadi & Faralizadeh, 2016).

Izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams samazināt ūdens aktivitāti, kas ir svarīgs indikators mikroorganismu attīstībai zivīs. Visaugstākā ūdens aktivitāte bija paraugam *Control*

(0.951 ± 0.028). Arī Babikova et al. (2020) konstatēja, ka marinētiem anšoviem (*Engraulis anchoita*) ūdens aktivitāte samazinās līdz 0.94. Literatūrā atvēsinātām brētliņām ūdens aktivitāte norādīta 0.97, savukārt atvēsinātām zivīm ūdens aktivitāte ir 0.99, bet apstrādes procesā ūdens aktivitāte parasti samazinās. Savukārt uzglabāšanas procesā tā palielinās. Ūdens aktivitātes palielināšanos uzglabāšanas laikā ietekmē temperatūra, mitrums, skābekļa klātbūtne, uzglabāšanas laiks, produkta vides skābums.

Pēc kūpināšanas pH samazinājās. Kūpināto brētliņu *Control* paraugam no saldētām zivīm pH samazinājās līdz 6.38 ± 0.03 (3.10. tabula), bet kūpinātām brētliņām no atvēsinātām zivīm tas bija augstāks 6.73 ± 0.01 , un tas bija visaugstākais no eksperimentā iegūtajiem rezultātiem. Etiķskābes izmantošana sekmē pH samazināšanos (Özden, 2005), taču citā pētījumā zemāku pH uzrādīja sāļu pievienošana (Serdaroglu et al., 2015).

3.10. tabula

Kūpinātu brētliņu pH atkarībā no atvēsinātas vai saldētas izejvielas

Paraugi*	No atvēsinātām brētliņām**	No saldētām brētliņām***
<i>Control</i>	6.73 ± 0.01^{aA}	6.38 ± 0.03^{adB}
<i>Na</i>	6.43 ± 0.01^{abA}	6.53 ± 0.01^{aA}
<i>3Na2Ca</i>	5.94 ± 0.03^{cA}	5.88 ± 0.02^{cA}
<i>2Na3Ca</i>	5.91 ± 0.01^{cA}	5.90 ± 0.04^{cA}
<i>Ace</i>	6.36 ± 0.03^{bA}	6.28 ± 0.05^{adA}
<i>NaAce</i>	6.22 ± 0.03^{bA}	6.12 ± 0.04^{adA}
<i>CaAce</i>	5.74 ± 0.06^{cA}	5.51 ± 0.10^{cB}

* Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. **Atvēsinātas brētliņas, nozvejas sezona – 2020. gada septembris; ***Saldētas brētliņas, nozvejas sezona 2019. gada septembris. Vidējās vērtības ($n = 3$) \pm SD. Dažādi mazie (^{a-d}) burti kolonnās un dažādi lielie (^{A-B}) burti rindās norāda, ka pastāv būtiskas atšķirības starp paraugiem $p \leq 0.05$ (t-tests).

Izmantojot etiķskābi kombinācijā ar kalcija hlorīdu, pH strauji samazinājās līdz 5.74 ± 0.06 kūpinātās brētliņās no atvēsinātām un līdz 5.51 ± 0.10 kūpinātās no saldētām. Izmantojot atvēsinātas vai saldētas brētliņas kūpinātu brētliņu ražošanā, pH ir līdzvērtīgs līdz ar to ar pirmapstrādes līdzekļu pielietošanu paraugos ir iespējams panākt stabilu pH neatkarīgi no saldēšanas veida un ilguma (Köse, 2010).

Control paraugam, kuram netika pielietota pirmapstrāde, pH izmaiņa ir nelielas (3.11. tabula), salīdzinājumā ar pirmapstrādes paraugiem, kuru pH izmaiņa sezonas ietekmē atkarībā no izmantotā pirmapstrādes līdzekļa vai nu palielinās, vai samazinās. *Control* paraugam pH palielinājās no 7.01 ± 0.09 līdz 7.12 ± 0.05 , savukārt paraugam *Ace* tas samazinājās līdz pH 6.32 ± 0.03 pavasarī. Savukārt ziemā pH samazinājums konstatēts paraugiem *3Na2Ca* un *2Na3Ca*, kur rudenī pH attiecīgi bija 6.41 ± 0.05 un 6.11 ± 0.14 . Babikova et al., (2020) pētījumos norādīja, ka saldētu un pēc tam atlaidinātu brētliņu pH ir 6.87, kas ir ļoti līdzīgs šī pētījuma datiem un to var ietekmēt sezona, ķīmiskais sastāvs un nozvejas vietas ģeogrāfiskā lokācija. Izmantojot pirmapstrādi, ir iespējams ietekmēt produkta pH. Viszemākais pH tika konstatēts rudenī, paraugam *CaAce*, ziemā arī paraugam *CaAce*, bet pavasarī paraugam *NaAce*. Čağlak (2015) savā pētījumā konstatēja, ka foreļu (*Oncorhynchus mykiss*) uzglabāšanas laikā, izmantojot foreļu apstrādei etiķskābi, konstatēts pH samazinājums no pH 6.72 zivīm bez apstrādes līdz pH 6.28 pēc apstrādes ar etiķskābi, bet pievienojot sāli, produkta pH ir augstāks. Ilgstošas uzglabāšanas laikā pH vērtība var palielināties.

Izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams samazināt pH, kas ietekmē gan mikrobioloģiskos rādītājus, gan arī produkta sensorās īpašības. Ūdens saturs audos ietekmē apstrādes vielu transportēšanu un migrāciju, tādējādi ietekmējot gala produkta pH.

Kūpināto brētliņu pH izmaiņas, ja tās ražotas no saldētām brētliņām

Pirmapstrādes līdzekļi	Rudens	Ziema	Pavasaris
<i>Control</i>	7.01 ± 0.09 ^{aA}	7.06 ± 0.04 ^{aA}	7.12 ± 0.05 ^{aA}
<i>Na</i>	6.74 ± 0.03 ^{bA}	6.79 ± 0.01 ^{bA}	6.47 ± 0.01 ^{bA}
<i>3Na2Ca</i>	6.41 ± 0.05 ^{cA}	5.96 ± 0.07 ^{cB}	6.23 ± 0.04 ^{cAB}
<i>2Na3Ca</i>	6.11 ± 0.14 ^{dA}	5.95 ± 0.10 ^{cA}	6.08 ± 0.03 ^{dA}
<i>Ace</i>	6.48 ± 0.02 ^{cA}	6.27 ± 0.05 ^{cA}	6.32 ± 0.03 ^{cA}
<i>NaAce</i>	6.48 ± 0.03 ^{cA}	6.30 ± 0.02 ^{cA}	6.08 ± 0.03 ^{dB}
<i>CaAce</i>	6.02 ± 0.03 ^{dA}	5.50 ± 0.06 ^{dB}	6.24 ± 0.01 ^{cdA}

* Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Nozveja 2020.–2021. Vidējās vērtības (n = 9) ± SD. Kolonnās norādītie vienādie mazie burti (^{a-d}) un rindās norādītie vienādie lielie burti (^{A-B}) norāda, ka nav būtiska atšķirība pie $p > 0.05$.

Kalcija hlorīda vai etiķskābes pielietošana izraisa lielākas pH izmaiņas nekā nātrija hlorīda pielietošana. pH ir svarīgs faktors, kas ietekmē muskuļaudos esošo olbaltumvielu ūdens saistīšanas spēju.

3.4.3. Pirmapstrādes līdzekļu ietekme uz kūpinātu brētliņu krāsu un struktūru

Tumšākas (zemāka L^* vērtība) bija tās kūpinātās brētliņas, kuras bija apstrādātas ar nātrija un kalcija hlorīdu maisījumu (3.12. tabula), attiecīgi $L^* 45.58 \pm 8.9$ (*3Na2Ca*) un $L^* 47.59 \pm 13.9$ (*2Na3Ca*), kuru pH attiecīgi bija 6.0 ± 0.2 un 5.8 ± 0.2 (IV publikācija). Šie rezultāti bija pretēji Chan et al. (2020) pētījumos konstatētajam, ka zemāks pH nodrošina gaišāku krāsu. Novērota negatīva sarkanās krāsas (a^* vērtības) korelācija ar ūdens aktivitāti ($r = -0.55$); zemāka ūdens aktivitāte sekmē sarkanās krāsas intensitātes palielināšanos zivīs, bet citiem krāsas parametriem korelācija ar fizikālajiem parametriem netika novērota.

Termiskās apstrādes laikā produktam mainās garša un krāsa, ko lielākoties ietekmē Maijāra reakcijas galaprodukti (Liu et al., 2022). Yamaguchi et al. (2009) norādīja, ka nātrija vai hlorīda joni ietekmē Maijāra reakcijas ātrumu. Savukārt citos pētījumos, kā norādīja Kwak & Lim (2004), brūnēšanai ir tendence paātrināties metālu jonu kā Fe^{2+} un Cu^{2+} klātbūtnē, bet to kavē NaCl klātbūtnē.

Kūpinātu brētliņu krāsas un struktūras izmaiņas atkarībā no izmantotā pirmapstrādes līdzekļa

Paraugi*	Krāsa			Struktūra	
	L^*	a^*	b^*	bīdes darbs, N mm ⁻¹ s	griešanas spēks, N mm ⁻¹
<i>Control</i>	57.28 ± 6.7 ^a	-5.14 ± 6.2 ^a	15.54 ± 9.0 ^c	1.27 ± 0.28 ^b	0.54 ± 0.12 ^c
<i>Na</i>	63.65 ± 11.8 ^a	-13.84 ± 13.5 ^b	32.42 ± 12.8 ^{ab}	0.94 ± 0.21 ^d	0.37 ± 0.08 ^d
<i>3Na2Ca</i>	45.58 ± 8.9 ^b	-1.04 ± 12. ^a	26.20 ± 15.6 ^{abc}	2.38 ± 0.92 ^{abc}	1.05 ± 0.49 ^{abc}
<i>2Na3Ca</i>	47.59 ± 13.9 ^b	-6.9 ± 9.9 ^{ab}	16.88 ± 12.2 ^{bc}	1.42 ± 0.25 ^{bc}	0.62 ± 0.13 ^{ac}
<i>Ace</i>	52.66 ± 13.0 ^{ab}	-6.71 ± 5.9 ^b	26.56 ± 5.1 ^{ab}	1.75 ± 0.30 ^{abc}	0.71 ± 0.14 ^{abc}
<i>NaAce</i>	62.89 ± 10.2 ^a	-8.32 ± 10.4 ^b	17.19 ± 13.0 ^{abc}	1.76 ± 0.54 ^{abc}	0.71 ± 0.24 ^{abc}
<i>CaAce</i>	61.19 ± 10.5 ^a	-7.19 ± 16.2 ^b	26.38 ± 17.2 ^{abc}	1.73 ± 0.26 ^{abc}	0.82 ± 0.12 ^{abc}

* Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Nozvejas sezona – 2021 marts, atvēsinātas brētliņas. Vidējās vērtības (n = 7) ± SD. Vienādi burti kolonnās norāda, ka nav būtiskas atšķirības pie $p > 0.05$.

Marinēšana pirms kūpināšanas var uzlabot zivju kvalitātes parametrus. Dhanapal et al. (2013) pētījumos aprakstīja, ka zivīm, kas mērcētas 10% sāls un skābes šķīdumā 60 minūtes,

uzlabojās krāsa un struktūra, kā arī sensorie parametri, kas ir redzams arī šī pētījuma datos, par krāsas komponentu izmaiņām brētliņām, kas apstrādātas ar pirmapstrādes līdzekļiem salīdzinājumā ar *Control* paraugu.

Kūpināto brētliņu struktūra tiek aprakstīta ar griešanas spēku, kas ir maksimālais spēks, lai pārgrieztu paraugu un ar to atspoguļo lielākoties cietību, savukārt bīdes darbs ir kopējā enerģija, kas nepieciešama lai pilnībā pārgrieztu paraugu, kuru mēra kā laukumu zem spēku deformācijas līknes, tas ir cietību un elastību raksturojošais rādītājs.

Salīdzinot kontroles paraugu (*Control*), kuram bīdes darbs bija $1.27 \pm 0.28 \text{ N mm}^{-1} \text{ s}$ un griešanas spēks $0.54 \pm 0.12 \text{ N mm}^{-1}$, ar paraugu, kuram izmantota apstrāde ar skābi, bīdes darbs bija $1.75 \pm 0.30 \text{ N mm}^{-1} \text{ s}$, griešanas spēks $0.71 \pm 0.14 \text{ N mm}^{-1}$ konstatēts, ka struktūra kļūst stingrāka. Parauga struktūras izmaiņas iespējams skaidrojamas ar metāla jonu saišu stipruma pieaugumu (Çağlak, 2015) un pH samazinājumu. Vistingrākā struktūra iegūta paraugam $3\text{Na}2\text{Ca}$, kur attiecīgi bīdes darbs bija $2.38 \pm 0.92 \text{ N mm}^{-1} \text{ s}$, bet griešanas spēks $1.05 \pm 0.49 \text{ N mm}^{-1}$, kas skaidrojams ar sāls ietekmi uz olbaltumvielu ūdens saistīšanas spējām (Martinez et al., 2012), kā arī ar skābes migrāciju audos. Pastāv vidēji negatīva korelācija starp ūdens aktivitāti un struktūru, kur, pieaugot ūdens aktivitātei, samazinās bīdes darbs ($r = -0.75$) un griešanas spēks ($r = -0.78$).

Ņemot vērā, ka kalcija hlorīds ir pārtikas piedeva, cietinātājs, tas ietekmē zivju struktūru. Salīdzinot paraugu, kur kalcija hlorīds ir augstākā koncentrācijā, $2\text{Na}3\text{Ca}$ kopējais nātrija jonu daudzums ir zemāks nekā paraugam ar $3\text{Na}2\text{Ca}$ un viszemākais ūdens saturs produktā 61.5%. Ņemot vērā iegūtos datus, var secināt, ka struktūru ietekmē ne tikai pievienotās piedevas saturs, bet arī fizikālie parametri – zemāks pH un zemāks mitruma saturs sekmē stingrākas struktūras veidošanos.

Krāsas izmaiņa ir atkarīga no sāls satura un pH vērtības. Saskaņā ar Adebisi (2012), pētījumu tieši pH izmaiņas ir cieši saistītas ar krāsas parametriem. Kūpinātajām brētliņām, kuru pirmapstrādei izmantoja sāli, bija augstāks sāls saturs nekā brētliņām, kuras gatavoja izmantojot citus līdzekļus. Tas varētu atvieglot tālāko produktu ražošanas procesu, kad nav nepieciešams pievienot papildus sāli, piemēram, ražojot sterilizētus zivju konservus, kur sāli pievieno tehnoloģiskajā procesā kā papildus piedevu. Krāsa nosaka produktam raksturīgo zeltaino toni un tas ir svarīgs kvalitātes rādītājs. *Control* paraugam, kuram netika pielietota pirmapstrāde, L^* vērtība kūpinātām brētliņām no atvēsinātām zivīm konstatēta 58.16 ± 0.11 , bet kūpinātām brētliņām no saldētām zivīm tā bija nedaudz zemāka 54.04 ± 0.93 (3.13. tabula) (III publikācija).

3.13. tabula

Kūpināto brētliņu krāsa, ja tās ražotas no atvēsinātām vai saldētām zivīm

Paraugi	L^*		a^*		b^*	
	atvēsinātas	saldētas	atvēsinātas	saldētas	atvēsinātas	saldētas
<i>Control</i>	58.16 ± 0.11^{aA}	54.04 ± 0.93^{cB}	-10.32 ± 0.19^{aA}	-6.29 ± 0.69^{cB}	26.81 ± 1.1^{bcA}	27.97 ± 1.2^{bA}
<i>Na</i>	56.97 ± 0.14^{aB}	62.11 ± 0.12^{aA}	-6.09 ± 0.32^{cA}	-4.82 ± 1.0^{cB}	25.01 ± 1.5^{cA}	21.11 ± 0.9^{cB}
$3\text{Na}2\text{Ca}$	47.41 ± 0.12^{bB}	55.78 ± 0.68^{cA}	-8.19 ± 0.93^{bA}	-5.04 ± 0.92^{cB}	25.80 ± 1.5^{cA}	20.45 ± 1.7^{cB}
$2\text{Na}3\text{Ca}$	39.91 ± 0.83^{cB}	50.69 ± 0.11^{dA}	-5.82 ± 0.71^{dA}	-4.86 ± 1.4^{cA}	20.55 ± 1.4^{dB}	26.51 ± 1.4^{bA}
<i>Ace</i>	50.75 ± 0.14^{bB}	61.15 ± 0.83^{abA}	-10.76 ± 0.94^{aA}	-11.55 ± 0.89^{aA}	28.48 ± 1.4^{bB}	36.51 ± 1.0^{aA}
<i>NaAce</i>	54.43 ± 1.09^{aA}	50.43 ± 0.89^{dB}	-9.91 ± 0.50^{abB}	-13.83 ± 0.97^{aA}	33.43 ± 0.98^{aA}	28.25 ± 1.0^{bB}
<i>CaAce</i>	59.05 ± 1.17^{aA}	58.62 ± 1.21^{bA}	-10.99 ± 0.87^{aA}	-8.81 ± 0.91^{bB}	30.48 ± 1.2^{aA}	28.00 ± 0.68^{bB}

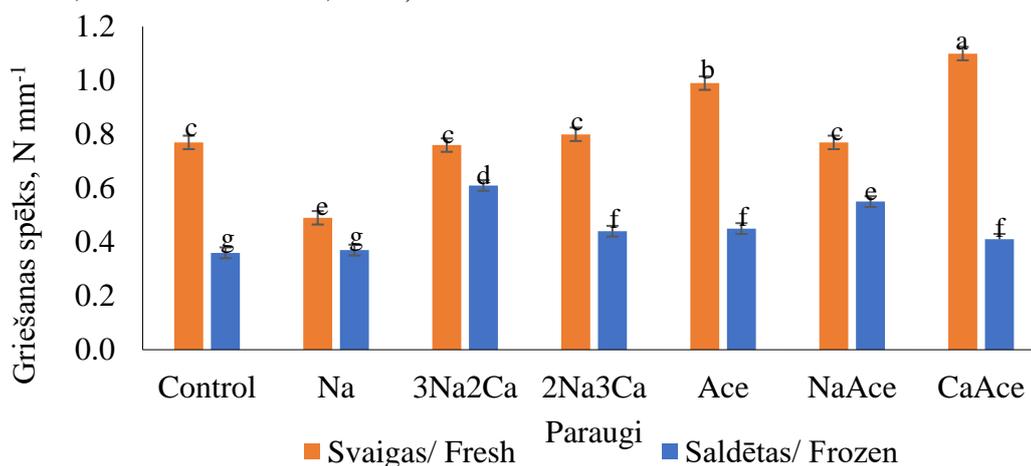
* Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Nozveja 2020–2021. Vidējās vērtības ($n = 10$) \pm SD. Katram krāsas parametram ($L^*a^*b^*$) kolonās pa parametru veidiem norādītie mazie (a-e) burti un rindās norādītie lielie (A-B) burti norāda, ka nav būtiskas atšķirības pie $p > 0.05$.

Sezonas laikā kūpinātās brētliņas no atvēsinātās izejvielas bija gaišākas nekā kūpinātās brētliņas no saldētās izejvielas, kas skaidrojams ar mitruma un pH izmaiņām saldēšanas, uzglabāšanas un defrostācijas procesos.

Kūpinātu brētliņu parauga $2Na_3Ca$, kas ražots no atvēsinātām zivīm, krāsas intensitāte L^* samazinājās līdz 39.91 ± 0.83 , bet kūpinātajām brētliņām no saldētajām zivīm nesamazinājās. Kūpinātās brētliņas no atvēsinātām zivīm ir gaišākas nekā no saldētām zivīm bez apstrādes, bet, pielietojot pirmapstrādes līdzekļus, saldētās brētliņas ir gaišākas nekā atvēsinātās. Tas nozīmē, ka, ir iespējams ietekmēt kūpināto brētliņu krāsas intensitāti, pielietojot atšķirīgus pirmapstrādes līdzekļus. Savukārt b^* vērtība, kas raksturo dzeltenās krāsas diapazonu, vairāk (+) novērota, izmantojot apstrādi ar etiķskābi (paraugs *Ace*), kur saldētajām brētliņām tā sasniedza 36.51 ± 1.0 . Izmantojot pirmapstrādei nātrija hlorīdu, vai kalcija hlorīdu bez skābes, kūpināto brētliņu gaišums palielinājās vairāk tām, kas ražotas no saldētām zivīm, nekā tām no atvēsinātajām zivīm, bet ar etiķskābi vairāk palielinājās kūpinātām no atvēsinātām brētliņām.

Kūpināšanas procesā notiek muskuļaudu struktūras izmaiņas, ko lielā mērā ietekmē olbaltumvielu denaturācija un saišu pārkārtošanās. Miozīns un aktīns sāk denaturēties jau 60°C temperatūrā, muskuļaudi kļūst stingrāki, bet saistaudi vājāki (Adebisi, 2012). Saskaņā ar Martinez et al. (2012) sāļšana veicina izmaiņas muskuļu olbaltumvielās un ūdens saistīšanas spējā. Mīkstāka struktūra novērota kūpinātām brētliņām no atvēsinātām zivīm, kas varētu būt skaidrojams ar augstāku mitruma saturu nekā saldētajās zivīs. Taču pētījumā iegūtie dati apliecina pretēju tendenci, kur iespējams lielāka ietekme ir pirmapstrādes līdzeklim vai nozvejas periodam, lai tā nebūtu pārāk mīksta. Sāls kopā ar dūmos esošajiem savienojumiem ir svarīgs faktors, kas ietekmē ne tikai mikrobioloģiskos parametrus, bet arī produkta struktūru. Pieaugot sāls saturam, samazinās mitruma saturs, kas nodrošina stingrāku struktūru. Brētliņu struktūra tiek uzskatīta par labāku, ja tā ir stingrāka, jo tas veicina produkta strukturālo noturību arī turpmākos apstrādes procesos (Bjørnevik et al., 2018).

Paraugiem $2Na_3Ca$ un $3Na_2Ca$, kā arī *CaAce* kūpinātām no atvēsinātām brētliņām (3.3.att.) bija stingrāka struktūra, kas ir saskaņā ar citu pētnieku datiem, kuri apstiprināja, ka struktūra kļūst stingrāka, ja pieaug sāļu koncentrācija. Tāpat, izmantojot etiķskābi, ir iespējams panākt stingrāku produkta struktūru, kas skaidrojams ar olbaltumvielu denaturāciju (Bjørnevik et al., 2018; Ruiz-Alonso et al., 2021).



3.3. att. Griešanas spēks kūpinātām brētliņām, kas nozvejotas sezonas 2019. gadā saldētās un 2020. gadā atvēsinātās

Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Vidējās vērtības ($n = 7$) \pm SD. Atšķirīgie burti norāda būtiskas atšķirības ($p \leq 0.05$).

Saldēšana ietekmē zivju muskuļu struktūru, produkts kļūst sausāks, zaudē sākotnējo zivju struktūru (Andrews, 2014), bet to ir iespējams ietekmēt, izmantojot piemērotus pirmapstrādes līdzekļus. Kā liecina pētījumā iegūtie dati, saldēšanas laikā produkts zaudē mitrumu, taču to

atgūst produkta pirmapstrādes procesā. Dati rāda, ka kūpinātu brētliņu, kas ražotas no saldētām brētliņām, struktūras parametri ir līdzīgi atvēsinātām, taču saldētām brētliņām salīdzinājumā ar atvēsinātām ir tendence būt nedaudz atšķirīgām garšā, tās ir nedaudz skābākas (Timberg et al., 2014).

Pētījuma dati parādīja, ka kūpināšanai izmantojot dažādas zivis, svaigām vai saldētām brētliņām, to struktūrā ir būtiskas atšķirības. Kūpinātas zivis kuras ražotas no svaigām un saldētām brētliņām *Control*, *Ace* un *CaAce* paraugos ir būtiskas atšķirības struktūrā, saldētajām struktūra ir gandrīz divas reizes stingrāka. Struktūra ir līdzīga, ja tiek izmantoti pirmapstrādes līdzekļi. Arī Trigo et al. (2018) konstatēja, ka saldēšana izmaina produkta struktūras, uzturvielu un sensoros parametrus saldētām zivīm. Saldēšanai pirms kūpināšanas, ir negatīva ietekme uz tādiem zivju struktūras parametriem, kā audu adhēzija, audu kohēzija, saldēšana izmaina arī krāsas īpašības (Martinez et al., 2010).

Analizējot struktūras parametrus, ir redzams, ka, izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams uzlabot kūpināto brētliņu struktūru gan tām, kas ražotas no atvēsinātām, gan no saldētām zivīm. Saldēšana un atļaidināšana ietekmē struktūru, krāsu, sekmē tauku oksidācijas procesu norisi un brīvo aminoskābju veidošanos (Timberg, 2012). Brētliņām, kuras ražotas izmantojot etiķskābi, ir stingrāka struktūra, kas saistīta ar skābes migrāciju audos (Serdaroglu et al., 2015), kā arī notiek olbaltumvielu denaturācija, kur pH tuvojas olbaltumvielu izoelektriskajam punktam pie pH 5.0, tad olbaltumvielas zaudē spēju noturēt ūdeni un koagulē, kā rezultātā veidojas stingrāki muskuļaudi. Tāpat notiek ūdens aktivitātes un mitruma samazināšanās, samazinot ūdens noturēšanas spēju (Li et al., 2023).

Sālīšana samazina līdz 10% mitruma saturu atvēsinātām sardīnēm, kas savukārt ietekmē strukturālos parametrus (Wawire et al., 2019), veidojot stingrāku struktūru. Analizējot struktūras parametrus (bīdes darbu un griešanas spēku) kopumā, redzams, ka pastāv būtiskas atšķirības starp rudeni un pavasari.

Izmantojot dažādus pirmapstrādes līdzekļus, ja tiek izmantotas saldētas brētliņas, struktūru ir iespējams uzlabot. Rudenī visstingrākā struktūra konstatēta paraugam *Ace* ($0.84 \pm 0.23 \text{ N mm}^{-1}$), ziemā paraugam *3Na2Ca* ($1.05 \pm 0.53 \text{ N mm}^{-1}$), turpretī pavasarī paraugam *2Na3Ca* ($1.27 \pm 0.3 \text{ N mm}^{-1}$) (V publikācija). Izvēlēto pirmapstrādes līdzekļu veids un to koncentrācija sezonas ietvaros atšķirīgi ietekmē kūpināto brētliņu kvalitātes rādītājus. Paraugiem *NaAce* un *CaAce* kūpinātu brētliņu struktūra sezonas ietvaros kļūst stingrāka, kas skaidrojams ar mitruma izmaiņām produktā un skābes iedarbību uz zivju muskuļaudiem (Chan et al., 2020).

Rudenī, izmantojot pirmapstrādes līdzekļus, nav iespējams būtiski ietekmēt krāsas L^* vērtību. Bet kopumā sezonas ietvaros ir iespējams izmainīt L^* vērtību. Arī Ruiz-Alonso et al. (2021) pētījumos konstatēja, ka sālītas un kūpinātas tilapijas pirmapstrāde un kūpināšana samazināja L^* vērtību, kur iespējams krāsas samazinājums skaidrojams to, ka tilapija ir baltā un liesā zivs. Bradley et al. (2011) konstatēja, ka etiķskābe uzlabo mikrobioloģisko stāvokli, samazina pH, tā kavē patgēnās mikrofloras attīstību un veicina struktūras un krāsas izmaiņas, padarot zivs gaļu gaišāku un stabilāku. Vienlaicīgi etiķskābe denaturē proteīnus, atbrīvojot vairāk brīvās aminoskābes un peptīdus, pastiprinot Maijāra reakcijas. Maijāra reakcija veido melanoīdus, kas ir tumši brūnā krāsa, kura savukārt samazina L^* vērtību, tāpat var ietekmēt a^* un b^* vērtības.

Sengun et al. (2021) savos pētījumos norādīja, ka sarkanās krāsas izmaiņas ir iespējams ietekmēt, izmantojot 1% ozonētu ūdeni ar 5% etiķskābi, vienlaicīgi kavējot oksidācijas procesu, jo ozons ir ļoti spēcīgs oksidētājs. Analizējot pētījumā iegūtos datus par sezonas laikā nozvejoto brētliņu ķīmisko rādītāju uz kūpināto brētliņu krāsu, ir konstatēts, ka sezonai ir būtiska ietekme uz krāsas komponentu izmaiņām, kā arī uz griešanas spēka un bīdes darba izmaiņām (3.14. tabula).

Nozvejas perioda un saldēšanas ietekme uz kūpinātu brētliņu krāsu un struktūru

Parametri	Rudens		Ziema		Pavasaris	
	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm	no atvēsinātām zivīm	no saldētām zivīm
L^*	63.46±0.54 ^c	69.81±1.04 ^b	57.28±0.67 ^d	58.96±1.39 ^d	77.92±0.74 ^a	57.28±0.67 ^d
a^*	-15.82±1.20 ^a	-10.32±1.49 ^{bc}	-5.14±0.61 ^d	-12.89±0.75 ^{bc}	-12.97 ± 1.32 ^b	-5.14±0.62 ^d
b^*	36.76±1.20 ^a	26.81±0.96 ^b	9.90±1.70 ^e	22.62±1.08 ^c	13.91±1.33 ^d	11.32±0.56 ^e
Bīdes darbs, N mm ⁻¹	0.87±0.20 ^d	1.7±0.55 ^{ab}	1.16±0.21 ^{bcd}	1.27±0.28 ^{ab}	2.16±0.79 ^a	1.15±0.39 ^{cd}
Griešanas spēks, N mm s ⁻¹	0.36±0.09 ^d	0.77±0.27 ^{ab}	0.52±0.10 ^{bc}	0.54±0.12 ^{bc}	0.99±0.39 ^a	0.48±0.18 ^c

Vidējās vērtības (n = 7) ± SD. Vienādie burti rindās norāda, ka nav būtiskas atšķirības (p > 0.05).

Kūpinātu brētliņu paraugos, kas apstrādāti ar pirmapstrādes līdzekļiem ir novērojami uzlaboti kopējie kvalitātes rādītāji salīdzinājumā ar paraugu *Control*. Kūpināto brētliņu krāsas komponentes L^* a^* b^* variē sezonas laikā, neatkarīgi no tā vai tās ražotas no atvēsinātajām vai no saldētajām brētliņām. Kūpinātās brētliņas, kas ražotas no atvēsinātām zivīm pavasarī, ir ļoti gaišas (77.92 ± 0.74), salīdzinājumā ar tām, kas ražotas no saldētajām brētliņām (57.28 ± 0.67). Lai izmainītu kūpināto brētliņu krāsu, ražojot gan no atvēsinātām, gan saldētām zivīm, var izmantot pirmapstrādes līdzekļus.

3.4. nodaļa kopsavilkums

Atkarībā no tālākās apstrādes veida un uzglabāšanas ilguma jāizvēlas piemēroti pirmapstrādes līdzekļi. Pielietojot atbilstošus pirmapstrādes līdzekļus, ir iespējams samazināt tehnoloģiskos zudumus. Lai samazinātu kūpināšanas zudumus var pielietot apstrādi ar nātrija hlorīdu un etiķskābi vai arī abu kombināciju kā *Na*, *Ace* vai *NaAce*, savukārt, lai samazinātu nožuvumu, ieteicams pielietot apstrādi ar kalcija hlorīda un etiķskābes kombināciju vai nātrija un kalcija hlorīdu kombināciju kā paraugiem *CaAce* vai *3Na2Ca*.

Lai panāktu zemāku pH rudenī, ir ieteicams izmantot apstrādi kā paraugiem *CaAce* vai *2Na3Ca*, ziemā kā paraugiem *CaAce*, *2Na3Ca* vai *3Na2Ca* un pavasarī kā paraugiem *2Na3Ca* vai *NaAce*. Šādu līdzekļu lietošana sekmē atbilstošas kvalitātes nodrošināšanu sezonas ietvaros.

Pirms zivju kūpināšanas pielietojot skābes un sāļus zivju pirmapstrādei, brētliņu struktūra kļūst stingrāka, kas skaidrojams ar metāla jonu stipruma pieaugumu, sāls ietekmi uz ūdens saistīšanas spēju un to migrāciju audos. Tāpat zemāks pH un mitruma saturs sekmē stingrākas struktūras veidošanos. Izmantojot saldētās brētliņas, struktūru ir iespējams uzlabot ar jebkuru darbā pārbaudīto pirmapstrādes līdzekli, taču to nav iespējams uzlabot, pielietojot tos pašus pirmapstrādes līdzekļus atvēsinātām brētliņām, jo kontroles parauga struktūra, kuram nav pielietoti pirmapstrādes līdzekļi, ir stingrāka salīdzinājumā ar izmantotiem dažiem pirmapstrādes līdzekļiem.

Kūpinātās brētliņas no atvēsinātām zivīm ir gaišākas nekā no saldētām zivīm bet, izmantojot atsevišķus pirmapstrādes līdzekļus ir iespējams ietekmēt kūpināto brētliņu krāsas intensitāti.

3.5. Pirmapstrādes līdzekļu izvēle atkarībā no nozvejas perioda

Struktūras novērtēšanā veikts salīdzinājums, kā apstrādes metode un sezonālitate ietekmē kūpināto brētliņu struktūru, ja ražošanā izmanto saldētās brētliņas (3.15. tabula). Rudenī pirmapstrādes līdzekļiem nav būtiska ietekme uz kūpināto zivju struktūru, iespējams augstā tauku satura un zemā ūdens satura dēļ, kuru rezultātā ir lēnāka pirmapstrādes līdzekļa migrācija

audos. Saskaņā ar Martinez et al. (2012) lipīdi treknajās zivīs ir fizisks šķērslis sāls difūzijai tauku hidrofobitātes dēļ. Ja pielieto pirmapstrādi ar etiķskābi kopā ar nātrija hlorīdu vai etiķskābi ziemā vai pavasarī nozvejotām zivīm, kūpināto brētliņu struktūra kļūst stingrāka. Babikova et al. (2020) norādīja, ka Eiropas brētliņu (*Sprattus sprattus*) mehāniskās struktūras īpašības pieaug pēc to marinēšanas, kas saistīta ar olbaltumvielu denaturāciju un ūdens absorbcijas spējas samazināšanos.

Analizējot 3.15. tabulas datus, ir redzams, ka bīdes darbs un griešanas spēks būtiski tiek ietekmēti ar pirmapstrādes veidu, sezonu un abu faktoru mijiedarbību (skatīt 3.15. tabulu). Izmantojot etiķskābi (*Ace*), un sāļu kombināciju (*2Na3Ca*), novērota būtiska ietekme uz bīdes darbu. Tie dod ievērojami augstākas vērtības salīdzinājumā ar *Control* paraugu. Bīdes darbs ir visaugstākais S3 sezonā, īpaši apstrādājot ar NaCl un CaCl₂. Savukārt apstrādes ar kalcija hlorīdu un etiķskābi (*CaAce*) ietekmei uz bīdes darbu visvairāk vērojama S1 sezonā. Sāļi un skābes spēj uzlabot struktūru, tie ievērojami palielina griešanas spēku (*2Na3Ca*, *CaAce*). Visaugstākais griešanas spēks, tāpat kā bīdes darbs, vērojams paraugiem S3 sezonā, kuriem izmantotas sāļu un skābju kombinācijas. Tāpat 3.16. tabulas dati apstiprina, ka sezonālas atšķirības ir novērojamas un tās ir būtiskas tieši starp S3 un S1 sezonu, kur visstingrākā struktūra ir S3 sezonas brētliņām.

3.15. tabula

Sezonas un pirmapstrādes līdzekļa ietekme uz kūpinātu brētliņu struktūru

Parametrs	Pirmapstrādes līdzekļa ietekme (vienfaktora ANOVA, Tjūkija tests)	Sezonas ietekme (vienfaktora ANOVA, Tjūkija tests)	Pirmapstrādes līdzeklis × sezona (daudzfaktoru ANOVA, Post Hoc LSD)
Bīdes darbs	F (6;153) = 4.05, p = 0.001 <i>Ace</i> * > <i>Control</i> <i>3Na2Ca</i> *, <i>2Na3Ca</i> *, <i>Ace</i> ** > <i>Na</i>	F (2;157) = 11.09, p < 0.05 S3 > S1***, S2**	F (12;161) = 3.48, p < 0.001 <i>Na</i> : S3 > S1**, S2** <i>2Na3Ca</i> : S3 > S1***, S2*** <i>3Na2Ca</i> : S1 < S2***, S3** <i>CaAce</i> : S1 < S3** <i>Ace</i> : ns; <i>NaAce</i> : ns; <i>Control</i> : ns
Griešanas spēks	F (6;153) = 4.26, p=0.001 <i>Ace</i> * > <i>Control</i> <i>2Na3Ca</i> ***, <i>Ace</i> ***, <i>CaAce</i> * > <i>Na</i>	F (2;157) = 10.08, p < 0.001 S3 > S1***, S2**	F (12;161) = 3.89, p<0.001 <i>Na</i> : S2 < S3** <i>2Na3Ca</i> : S3 > S1***, S2*** <i>Ace</i> : S3 > S2** <i>CaAce</i> : S1 < S3** <i>3Na2Ca</i> : S1 < S2*** <i>NaAce</i> : ns; <i>Control</i> : ns

Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Lietotie apzīmējumi: S1 – sezonas sākums (rudens); S2 – sezonas vidus (ziema); S3 – sezonas beigas (pavasaris). Būtiskas atšķirības pastāv ar norādēm pie *p < 0.05; **p < 0.01; ***p < 0.001; ns – nepastāv būtiskas atšķirības.

Stingrāka struktūra novērojama pie zemāka pH. Savā pētījumā Kołakowski & Bednarczyk (2002) norādīja, ka Baltijas siļķu mehāniskās īpašības samazinās, ja palielina

skābes koncentrāciju robežās no 1 līdz 5%. Savukārt šajā pētījumā novērota negatīva korelācija starp griešanas spēku un kūpinātu brētliņu pH vērtību (-0.488), kas ir līdzīgi tam, ko norādīja Babikova et al. (2020), ka visstingrākā struktūra novērota tām brētliņām, kurām ir viszemākais pH. Balstoties uz kūpinātu brētliņu pirmapstrādes līdzekļu un nozvejas perioda ietekmi, ir redzams, ka kūpināto brētliņu struktūra pavasarī būtiski atšķiras no paraugiem rudens un ziemas periodā (V publikācija).

Saldētām brētliņām kvalitātes parametri ir jānodrošina saldēšanas procesā un arī pēc zivju defrostācijas. Pirmapstrāde, tāpat kā saldēšana ietekmē griešanas spēku sezonas ietvaros, radot arī stingrāku struktūru, samazinot sulīgumu.

Rudenī un ziemā sāļu izmantošana kā paraugiem *Na*, *2Na3Ca*, *NaAce* un *CaAce* zivju pirmapstrādei pirms kūpināšanas būtiski neietekmēja to struktūru, bet sezonas beigās ievērojami palielināja bīdes darbu un griešanas spēku, kas vienlaicīgi norāda uz stingrāku struktūru. Sezonas ietekmi noteikti var saistīt ar lielāku zivju mitruma saturu, kas pavasarī būtiski atšķiras no rudens. Lielāks ūdens saturs brētliņās sekmē labāku sāls migrāciju audos. Kā norādīja Gomes et al. (2021), sāļiem ir būtiska loma olbaltumvielu šķīdināšanai un olbaltumvielu ekstrakcijai, uzlabojot ūdens aizturēšanas spēju. Sāls izraisa struktūras izmaiņas muskuļaudos, galvenokārt caur elektrostatiskām mijiedarbībām starp olbaltumvielu molekulām un nātrija (Na^+) un hlorīda (Cl^-) joniem. Šīs savstarpējās mijiedarbības izraisa miofibrilu uzbriešanu, muskuļu pavedienu depolimerizāciju un miofibrilu disociāciju aktomiozīna kompleksos, savukārt kalcija hlorīda pievienošana izraisa transformāciju miozīna struktūrai pārejot no alfa spirāles uz beta pagriezīnu un beta loksnes konfigurāciju. Sildot, miozīna struktūra atveras, un kalcija joni var mijiedarboties ar miozīna aktīvajām grupām. Miozīns sasaistās ar kalcija joniem un veidojas gēla tīklveida struktūra (Totosaus & Pérez-Chabela, 2009; Hu et al., 2022).

Papildus konstatēts, ka saldēšana un atļaidināšana ietekmē ūdens saistīšanas un saturēšanas spēju, jo lielāks mitruma saturs var ietekmēt miofibrilārās olbaltumvielas, to denaturāciju un agregāciju. Saldēšana un atļaidināšana maina olbaltumvielu dabīgo struktūru, ietekmējot to spēju saistīt ūdeni turpmākajos procesos. Palielinot sāls saturu, palielinās stingrība, ko apstiprina arī citi autori (Gallart-Jornet et al., 2007; Bjørnevik et al., 2018). Tāpat Babikova et al. (2020) norādīja, ka saldēšana ne tikai izmaina olbaltumvielu un lipīdu frakcijas, bet arī ietekmē krāsas pigmentus zivīs.

Krāsas izmaiņas intensīvi notiek uz zivju virsmas, jo sāls un skābes migrē zivju audos. Apstrāde ar etiķskābi vai tās apvienošana ar sāļiem, veido tumšāku brētliņu krāsu. Starp tauku saturu un L^* vērtību vērojama negatīva korelācija ($r = -0.646$), savukārt vāja korelācija novērota starp tauku saturu un krāsas komponenti a^* , kā arī starp tauku saturu un krāsas komponenti b^* . Vissvarīgākā kūpinātu brētliņu krāsas komponente ir L^* , kas atspoguļo gaišākas vai tumšākas krāsas intensitāti, un b^* , kas atspoguļo zeltainās krāsas intensitāti pēc produkta kūpināšanas. Kā redzams pēc iepriekš minētajiem datiem, rudenī kūpināto brētliņu krāsa bija visgaišākā un komponente L^* būtiski atšķīrās no sezonas vidus vai sezonas beigām (3.16. tabula). Kūpinātās brētliņas, kuras ražotas no saldētām brētliņām pēc viena gada uzglabāšanas bija ar lielāku a^* un zemāku b^* vērtību. Savukārt krāsas komponentes L^* un a^* bija stabilas visu nozvejas sezonu, bet b^* bija novērojama tendence samazināties nozvejas sezonas beigās, kas skaidrojams ar tauku satura samazinājumu. Paraugos *CaAce*, *NaAce* pirmapstrādes līdzekļiem ir būtiska ietekme uz L^* vērtību paraugos. Pirmapstrādes līdzekļiem kā paraugos *Na*, *3Na2Ca*, *2Na3Ca* ir mazāka ietekme S1 sezonā, bet būtiska S3 sezonā. Līdz ar to gaišāka krāsa kopumā vērojama produktos rudenī, bet pavasarī (S1) paraugi bija tumšāki, zemāka L^* vērtība. Savukārt *Control* paraugam nav novērojamas būtiskas izmaiņas sezonālītātē $L^*a^*b^*$ vērtībās. Pirmapstrādei nav būtiskas ietekmes uz a^* krāsu ($p = ns$), bet rādītāji ir visaugstākie sezonā S3 un viszemākie S1, līdz ar to šie paraugi (ar sāļiem un skābēm) ir intensīvāka sarkanā krāsa (piemēram *Na*, *2Na3Ca*, *Ace*).

Izteiktāks dzeltenums vērojams S2 un S3 sezonās *Ace*, *NaAce*, *CaAce* paraugiem, un viszemākais tas ir *Na* paraugam S1 sezonā. Apstrāde ar *NaAce* samazina b^* vērtību, turklāt dzeltenuma intensitāte pieaug S2 un S3 sezonā.

3.16. tabula

Sezonas un pirmapstrādes līdzekļa ietekme uz kūpināto brētliņu krāsu

Parametrs	Pirmapstrādes līdzekļa ietekme – vienfaktora ANOVA; Tjūkija tests	Sezonas ietekme – vienfaktora ANOVA; Tjūkija tests	Pirmapstrādes līdzeklis × sezona – daudzfaktoru ANOVA, Post Hoc LSD
L^*	F (6;157) = 2.50, p < 0.05 <i>CaAce</i> > <i>2Na3Ca</i> *, <i>NaAce</i> *	F (2;161) = 24.16, p < 0.001 S1 < S2***, S3***	F (12;161) = 6.01, p < 0.001 <i>Ace</i> : ns; <i>Control</i> : ns <i>Na</i> : S2 < S3** <i>3Na2Ca</i> : S1 < S2***, S3*** <i>2Na3Ca</i> : S1 < S2***, S3*** <i>NaAce</i> : S1 < S2***, S3*** <i>CaAce</i> : S1 < S3***
a^*	F (6;157) = 1.70, p = ns	F (2;161) = 14.14, p < 0.001 S1 > S2***, S3***	F (12;161) = 6.01, p < 0.001 <i>NaAce</i> : ns; <i>Control</i> : ns <i>Na</i> : S3 < S2** <i>3Na2Ca</i> : S1 > S2** <i>2Na3Ca</i> : S1 > S2***, S3** <i>Ace</i> : S1 > S2**, S3*** <i>CaAce</i> : S3 < S1***; S2**
b^*	F (6;157) = 2.60, p < 0.05 <i>NaAce</i> < <i>Na</i> ^t , <i>Ace</i> ^t , <i>CaAce</i> ^t	F (2;161) = 13.12, p < 0.001 S1 > S2***, S3***	F (12;161) = 6.01, p < 0.001 <i>3Na2Ca</i> : ns; <i>Control</i> : ns; <i>NaAce</i> : ns <i>Na</i> : S1 > S2***, S3** <i>2Na3Ca</i> : S2 > S3** <i>Ace</i> : S1 > S2***, S3** <i>CaAce</i> : S1 > S2***

Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistāmi ar ķīmiskajiem simboliem. Lietotie apzīmējumi: S1 – sezonas sākums; S2 – sezonas vidus; S3 – sezonas beigas. Būtiskas atšķirības pastāv ar norādēm pie *p < 0.05; **p < 0.01; ***p < 0.001; ns – nepastāv būtiskas atšķirības, t – tendence.

Samazināto dzeltenās krāsa intensitāti var skaidrot ar samazinātu astaksantīna saturu (Nie et al., 2011), savukārt etiķskābe darbojas kā šķīdinātājs, kurš atbrīvo pigmentu un rada izteiktāku kūpināto zivju ādas dzelteno krāsu, taču krāsas intensitāte ir atkarīga no izmantotajam pirmapstrādes līdzekļa. Skābes ietekme ir būtiska uz mioglobīna autooksidāciju un daži autori norādīja, ka etiķskābes pievienošana veido krāsas blāvumu (Šimat et al., 2019). Etiķskābes izmantošana nozvejas perioda beigās paaugstina zivju virsmas dzeltenās krāsas intensitāti salīdzinājumā ar *Control* paraugu.

Lai noteiktu, kuru no pirmapstrādes līdzekļiem pielietot konkrētajā nozvejas periodā, izmantojot atvēsinātas vai saldētas brētliņas kūpinātu brētliņu ražošanā, tiek pielietota multikritēriju lēmumu shēma, kas balstās uz ekspertu definētajiem izvēles kritērijiem un to nozīmīgumu. Saskaņā ar šo analīzi (3.17. tabula) rudenī, ziemā un arī pavasarī vislabākās zivis

ir tad, ja izmanto atvēsinātās zivis ar pirmapstrādi kā paraugiem $3Na_2Ca$ vai $CaAce$, *Control*, savukārt kā visneatbilstošākās ir atvēsinātās zivis ar pirmapstrādi kā paraugiem Ace , Na , $NaAce$. Analizējot saldēto brētliņu izmantošanu ar pirmapstrādi kā paraugiem $3Na_2Ca$ vai $CaAce$ un rudenī un ziemā $2Na_3Ca$, bet pavasarī $NaAce$.

3.17. tabula

Multikritēriju lēmumu analīzes rezultāti kūpinātu brētliņu ražošanai no atvēsinātām un saldētām brētliņām

Paraugi	Atvēsinātās brētliņas						Saldētas brētliņas					
	rudens		ziema		pavasaris		rudens		ziema		pavasaris	
	Ranžējums	Vērtība	Ranžējums	Vērtība	Ranžējums	Vērtība	Ranžējums	Vērtība	Ranžējums	Vērtība	Ranžējums	Vērtība
<i>Control</i>	3	1.73	3	1.61	3	1.71	4	1.82	5	1.84	4	1.85
<i>Na</i>	6	2.80	6	2.94	6	2.94	6	2.91	6	2.74	6	3.02
$3Na_2Ca$	1	0.84	1	0.98	1	1.02	1	0.85	1	1.10	1	1.10
$2Na_3Ca$	4	1.8	5	1.93	5	2.15	3	1.66	3	1.74	5	1.93
<i>Ace</i>	7	3.88	7	3.71	7	3.34	7	3.80	7	3.98	7	3.96
<i>NaAce</i>	5	2.00	4	1.91	4	1.87	5	1.91	4	1.76	3	1.82
<i>CaAce</i>	2	1.05	2	1.17	2	1.25	2	1.1	2	1.18	2	1.20

Paraugi apzīmēti ar saīsinājumiem, kas nav tieši saistīti ar ķīmiskajiem simboliem. Ranžējums: 1 – vislabākais novērtējums; 7 – vissliktākais novērtējums.

Paraugiem $3Na_2Ca$ un $CaAce$ pielietotie pirmapstrādes līdzekļi sezonas ietvaros atvēsinātajām un arī saldētajām zivīm tiek atzīti kā visatbilstošākie neatkarīgi no nozvejas perioda, taču sezonas beigās saldēto brētliņu apstrādei ieteicams izmantot nātrija hlorīda un etiķskābes kombināciju ($NaAce$).

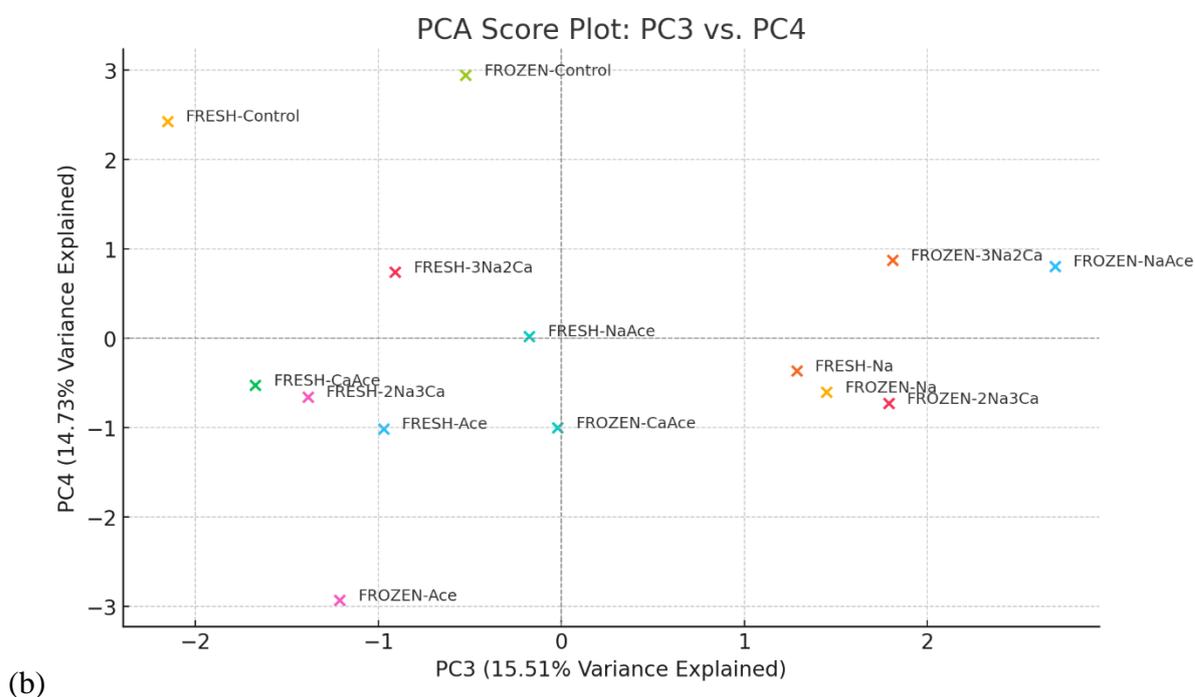
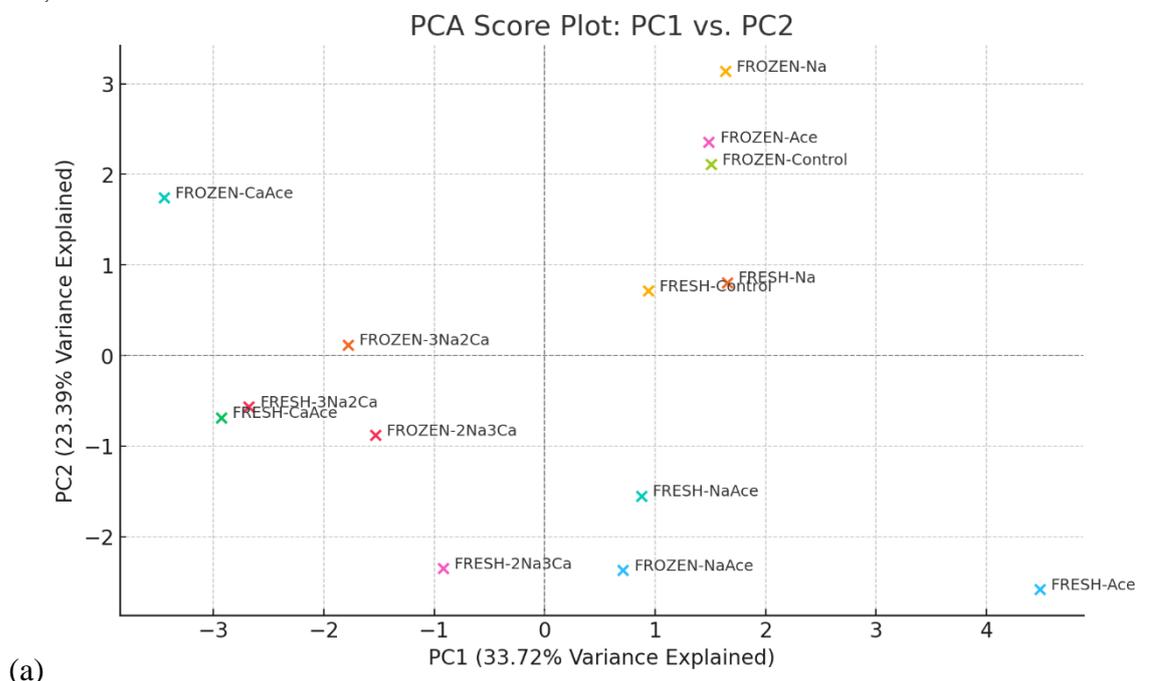
Galveno komponentu analīze (PCA – *Principal Component Analyses*) tika izmantota, lai noteiktu sezonālās un apstrādes materiālu ietekmi uz kūpināto brētliņu kvalitāti (3.4. att.). Ieguldījuma procentuālā daļa veido 33.72.% (PC1) un 23.39% (PC2), kas norāda uz atšķirībām sezonas laikā. Starp paraugiem ir novērojamas korelācijas pa vairākām grupām.

Paraugu sadalījumu pa galvenajām komponentēm (3.4.a att.), kur saldēto brētliņu apstrādes paraugi un atvēsināto brētliņu apstrādes paraugi veido atšķirīgas kopas, norāda, ka apstrādes metodes būtiski ietekmē produkta fizikāli-ķīmiskās īpašības. Tā kā saldēto brētliņu paraugi ir ciešāk grupēti, tas norāda uz lielāku strukturālo stabilitāti visā datu kopā. Taču atvēsināto brētliņu apstrādes paraugi ir vairāk izkliedēti, kas norāda uz lielāku fizikālo īpašību izkliedi sezonas laikā, īpaši atzīmējot tādus rādītājus kā mitrums un krāsa. Galvenais komponents (PC1) norāda, ka ar struktūru saistītās īpašības (griešanas spēks un bīdes darbs) ir galvenais faktors, kas ietekmē un atšķir paraugus, savukārt PC2 ir kūpināšanas zudumi, nožuvums, pH un mitruma saturs.

Mitruma saturs, pH vērtība un nožuvums cieši korelē ar PC2, kas nozīmē, ka tam ir sezonālas ietekmes radītās izmaiņas. Strukturālās īpašības un krāsu parametri vairāk ietekmē PC1, norādot to nozīmi apstrādes metožu atlasē.

Savukārt 3.4.b att. norāda uz detalizētākām variācijām starp paraugiem. Struktūras un krāsas izmaiņas sezonā parādās izteiktāk, jo paraugi maina pozīciju lokācijas starp sezonām. Atvēsināto brētliņu paraugi atspoguļo lielākas atšķirības starp PC3 un PC4, kas nozīmē, ka struktūra un krāsa vairāk mainās atvēsināto brētliņu paraugos salīdzinot ar saldētu brētliņu paraugiem.

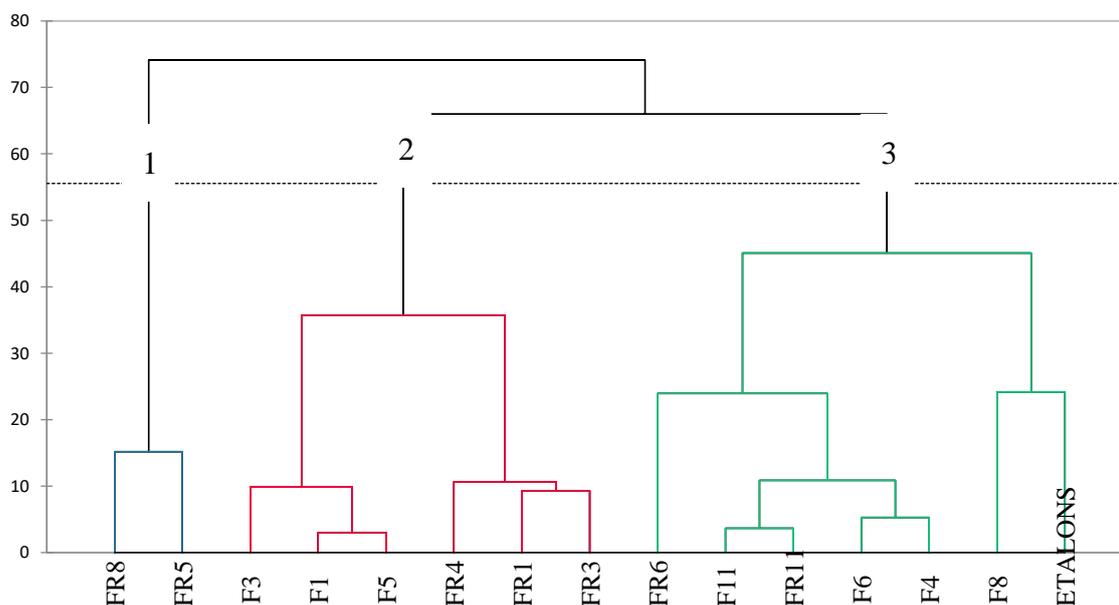
Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, pētījumā secināts, ka saldēto brētliņu paraugiem ir augstāka struktūras stabilitāte, bet atvēsināto brētliņu paraugiem fizikāli ķīmiskās īpašības. Paraugu *Na* un *NaAce* apstrāde būtiski ietekmē pH un nožuvumu. Atvēsināto brētliņu paraugi ir daudz vairāk atkarīgi no ārējiem faktoriem (uzglabāšanas apstākļiem un pašas izejvielas kvalitātes) nekā saldēto brētliņu paraugi, līdz ar to kvalitātes kontrole tieši atvēsinātajām brētliņām ir būtiskāka.



3.4. att. PCA diagramma – (a) paraugu sadalījums pa komponentēm un (b) papildus to analīze PC3 vs PC4

Kūpinātās brētliņas no atvēsinātām un saldētām brētliņām, ja tiek izmantota apstrāde kā paraugam *Na*, ir līdzīgas. Būtiski atšķiras paraugs no saldētām brētliņām, kura apstrādei izmantots kalcijs hlorīds kombinācijā ar etiķskābi (*CaAce*) un no atvēsinātām brētliņām paraugs *2Na3Ca*. Kūpināto brētliņu ražošanā no saldētām brētliņām piemērotākā pirmā apstrāde - rudenī un ziemā kā paraugiem *2Na3Ca*, bet pavasarī, kā paraugam *NaAce*.

Tika konstatēti trīs galvenie klāsteri ar vairākām apakšgrupām atvēsināto zivju un saldēto zivju paraugiem ar atšķirīgām apstrādes metodēm (3.5. att.), kur vidējais klāsteris (2) ir homogēnāks nekā pārējie divi (1; 3). Kā redzams, paraugi no saldētām brētliņām *CaAce* un *Ace* būtiski atšķiras no atvēsināto brētliņu paraugiem *CaAce*, *Ace*.



3.5. att. Klasteri (AHC-aglomeratīvā hierarhiskā klasterizācija) pēc pirmapstrādes līdzekļiem un izmantotā zivju veida

FR – kūpinātas brētliņas no saldētām brētliņām, F – kūpinātas brētliņas no atvēsinātām brētliņām. 1 – $3Na2Ca$; 2 – $NaCa$; 3 – $2Na3Ca$; 4 – $NaAce$; 5 – $CaAce$; 6 – Na ; 7 – Ca ; 8 – Ace ; 9 – $3Na3CaAce$; 10 – $3Na2CaAce$; 11 – *Control*.

Kā atspoguļo klasteri, *Control* paraugs, kas izgatavots, izmantojot saldētās vai atvēsinātās brētliņas, ir līdzīgi savā starpā, kamēr pārējos klasteros līdzīgākas īpašības uzrāda produkti tikai no atvēsinātajām brētliņām kā paraugi $3Na2Ca$ (F1) un $CaAce$ (F5) ar $2Na3Ca$ (F3). Etalona noteiktās vērtības ir visvairāk līdzīgas ar paraugu *Ace* no atvēsinātām brētliņām. Analizējot iegūtos datus pa nozvejas periodiem, ir konstatēts, ka kūpinātās brētliņas no saldētām vai atvēsinātām brētliņām rudenī vairāk atšķiras nekā pavasarī

3.5. nodaļas kopsavilkums

Sezonai un pirmapstrādes līdzekļiem ir būtiska ietekme uz kūpināto brētliņu kvalitāti, ja tās ražo no atvēsinātām vai saldētām brētliņām. Brētliņu kvalitāti ietekmē dažādi faktori, no kuriem, izvērtējot ar multikritēriju analīzi, ir iespējams atlasīt visatbilstošāko izejvielu sezonas katrā posmā. Paraugiem $3Na2Ca$ un $CaAce$ pielietotie pirmapstrādes līdzekļi sezonas ietvaros atvēsinātajām un arī saldētajām zivīm tiek atzīti kā visatbilstošākie, neatkarīgi no nozvejas perioda, taču pavasarī saldēto brētliņu apstrādei ieteicams izmantot nātrija hlorīda un etiķskābes kombināciju ($NaAce$), kā visneatbilstošākie sezonas katrā posmā ir novērtēti paraugi *Ace* un paraugs *Na*.

Brētliņu kvalitātes īpašību noteikšanā izšķiroša nozīme ir apstrādes metodei (atvēsināta vai saldēta), sezonalitātei un fizikāli ķīmiskajām īpašībām. Paraugi, kas ražoti no saldētām vai atvēsinātām brētliņām, veido atšķirīgas grupas, izceļot būtiskas īpašību atšķirības. Saldēto brētliņu paraugi grupējas ciešāk, norādot uz lielāku fizikāli ķīmisko stabilitāti, savukārt atvēsinātiem paraugiem ir lielāka mainība. Atvēsināto brētliņu paraugi ir daudz vairāk atkarīgi no ārējiem faktoriem (uzglabāšanas apstākļiem un pašas izejvielas kvalitātes) nekā saldēto brētliņu paraugi, līdz ar to kvalitātes kontrole tieši atvēsinātajām brētliņām ir būtiskāka.

SECINĀJUMI

1. Pētījumā iegūtie rezultāti apstiprina hipotēzi, ka sezonāli mainīgo kūpināto brētliņu kvalitāti iespējams panākt, izmantojot pirmapstrādes līdzekļus.
2. Pastāv sakarība starp mitruma un tauku saturu Baltijas brētliņās, kur visaugstākais tauku saturs $19.2 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ un viszemākais mitruma saturs $62.4 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ konstatēts nozvejas sezonas sākumā (rudenī), bet nozvejas sezonas beigās (pavasārī) tajās ir visaugstākais mitruma saturs $70.0 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ un viszemākais tauku saturs $12.1 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$.
3. Olbaltumvielu saturs brētliņās sezonas laikā ir stabils, bet daļēji aizvietoājamo aminoskābju (glutamīnskābe, asparagīnskābe) saturs samazinās nozvejas sezonas laikā.
4. Baltijas brētliņās ir augsts mononepiesātināto un polinepiesātināto taukskābju saturs, kas sezonas laikā mainās. Taukskābju frakciju kvalitātes indeksi norāda, ka labāka uzturvērtība ir rudenī nozvejotām brētliņām, kur aterogēnā un trombogēnā indeksa vērtības ir viszemākās.
5. Kūpināto brētliņu sensorais novērtējums ir līdzīgs zivīm, kas ražotas no atvēsinātām un saldētām brētliņām, taču tas būtiski mainās sezonas laikā un pirmapstrādes līdzekļu ietekmē.
6. Kūpināšanas zudumi un nožuvums kontroles paraugam bija līdzvērtīgi kūpinātām brētliņām, kas ražotas no atvēsinātām vai saldētām brētliņām, ap 30%, un nožuvums ap 1.6% līdz 1.8% pēc 24 h uzglabāšanas. Izmantojot apstrādi ar nātrija hlorīdu vai tā kombināciju ar etiķskābi, ir iespējams samazināt kūpināšanas zudumus, ja izmanto atvēsinātās brētliņas un, izmantojot nātrija hlorīda un etiķskābes kombināciju, ja izmanto saldētas brētliņas. Nožuvumu ir iespējams samazināt līdz 0.3–0.4%, izmantojot nātrija un kalcija hlorīdu kombināciju kā atvēsinātām, tā saldētām brētliņām. Savukārt, ja izmanto apstrādi ar etiķskābi, strauji pieaug nožuvums līdz 4.8–4.9%.
7. Pielietojot pirmapstrādes līdzekļus iespējams sekmēt garāku kūpināto brētliņu derīguma termiņu. Izmantojot nātrija hlorīda un etiķskābes kombināciju, ir iespējams vairāk kavēt MAFAM skaita palielināšanos vienas nedēļas uzglabāšanas laikā.
8. Izmantotais pirmapstrādes līdzeklis būtiski ietekmē kūpināto brētliņu un izejvielu pH un arī kūpināto brētliņu sāls saturu, taču mazāk ietekmē mitruma saturu un ūdens aktivitāti. Kūpinātu brētliņu pH gan no atvēsinātām, gan saldētām brētliņām ir līdzīgs.
9. Gaišākas kūpinātās brētliņas var iegūt, izmantojot apstrādi ar nātrija hlorīdu vai tā kombināciju ar etiķskābi. Saldētās brētliņas ir gaišākas, ja tās nozvejas rudenī un ziemā, bet atvēsinātās brētliņas ir gaišākas, ja tās nozvejas pavasarī.
10. Stingrākas pēc struktūras kūpinātās brētliņas var iegūt, izmantojot nātrija un kalcija hlorīdu kombināciju. No atvēsinātām brētliņām saražotajām kūpinātajām brētliņām ir stingrāka struktūra nekā no saldētām brētliņām ražotajām kūpinātajām brētliņām.
11. Pēc kūpināto brētliņu kvalitātes rādītāju multikritēriju izvērtējuma ir konstatēts, ka visatbilstošākās kūpinātās brētliņas tiek iegūtas, ja izmanto pirmapstrādi ar nātrija hlorīda un kalcija hlorīda kombināciju vai kalcija hlorīda kombināciju ar etiķskābi.

PRIEKŠLIKUMI

1. Lai uzlabotu kūpinātu brētliņu kvalitātes rādītājus sezonas ietvaros, ražojot tās kā no atvēsinātām, tā arī no saldētām brētliņām, var pielietot pirmapstrādes līdzekļus, kuri attiecīgi ir jāpielāgo pēc nozvejas perioda, ko galvenokārt raksturo izejvielas mitruma un tauku saturs.
2. Lai iegūtu vislabākos sensoros rādītājus kopvērtējumā (struktūru, garšu, pēcgaršu, aromātu un krāsu), svaigas brētliņas ieteicams apstrādāt ar nātrija hlorīda un etiķskābes

- maisījumu, bet saldētas ar nātrija hlorīda un etiķskābes vai kalcija hlorīda un etiķskābes maisījumu.
3. Lai samazinātu kūpināšanas zudumus zem 30%, ražošanas procesā ir ieteicams izmantot etiķskābi, kā pirmapstrādes līdzekli, ja ražošanā izmanto atvēsinātas brētliņas, tādējādi kūpināšanas zudumus ir iespējams samazināt līdz 22%. Ja izmanto saldētas brētliņas, rekomendēts pielietot nātrija hlorīdu kombinācijā ar etiķskābi, kur kūpināšanas zudumi ir 26%.
 4. Lai pēc 24 stundu uzglabāšanas nebūtu augsts nožuvums, ja ražošanā izmanto atvēsinātas vai saldētas brētliņas, ieteicams izmantot nātrija un kalcija hlorīda kombināciju ar nātrija hlorīda pārākumu, tādējādi nožuvumu samazinot līdz 0.3 – 0.4%.

PATEICĪBAS

Pateicība par atbalstu no projekta “Zinātniskās kapacitātes stiprināšana LLU” Nr. 3.2.-10/123, projekts Z43 “Kūpinātu zivju kvalitāti noteicošie faktori”.

Pateicība par iespēju veikt eksperimentālo daļu zivju pārstrādes ražošanas uzņēmumā NS Estate, lai izgatavotu pētījumam nepieciešamos paraugus.

IZMANTOTIE INFORMĀCIJAS AVOTI

1. Abbas, K. A., Saleh, A. M., Mohamed, A., & Lasekan, O. (2009). The relationship between water activity and fish spoilage during cold storage: A review. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7(3–4), 86–90.
2. Abbas, K. A., Mohamed, A., Jamilah, B., & Ebrahimian, M. (2008). A review on correlations between fish freshness and pH during cold storage. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 4(4), 416–421. <https://doi.org/10.3844/ajbbsp.2008.416.421>
3. Abd El-Aziz, D. M. (2015). Detection of *Pseudomonas* spp. in chicken and fish sold in markets of Assiut City, Egypt. *Journal of Food Quality and Hazards Control*, 2(3), 86–89.
4. Abraha, B., Admassu, H., Mahmud, A., Tsighe, N., Shui, X. W., & Fang, Y. (2018). Effect of processing methods on nutritional and physico-chemical composition of fish: a review. *MOJ Food Processing & Technology*, 6(4), 376–382. <https://doi.org/10.15406/mojfpt.2018.06.00191>
5. Adebisi, O. E. (2012). Effect of rigor state when processed on rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*), fillet quality. In *Graduate Theses, Dissertation, and Problem Reports* (Vol. 3501). <https://doi.org/https://doi.org/10.33915/etd.3501>
6. Andrews, C. (2014). The quality changes and shelf life of thawed rapid and slow frozen whole cod fish. In *United Nations University Fisheries Training Programme, Iceland*.
7. Astruc, T., Vénien, A., Clerjon, S., Favier, R., Loison, O., Mirade, P.-S., ... Germond, A. (2022). Effect of dry salt versus brine injection plus dry salt on the physicochemical characteristics of smoked salmon after filleting. *SSRN Electronic Journal*, 8(July). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4117032>
8. Ayuba, V. O., Alhassan, M. I., & Jimmy, U. U. (2013). Assessment of the microbial load of smoked sardine (*Sardina pilchardus*, Walbaum, 1792) sold in Makurdi Markets. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2(9), 277–287.
9. Babikova, J., Hoeche, U., Boyd, J., & Noci, F. (2020). Nutritional, physical, microbiological, and sensory properties of marinated Irish sprat. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 22(August), 100277. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2020.100277>
10. Bagge-Ravn, D., Ng, Y., Hjelm, M., Christiansen, J. N., Johansen, C., & Gram, L. (2003). The microbial ecology of processing equipment in different fish industries - Analysis of the microflora during processing and following cleaning and disinfection. *International Journal of Food Microbiology*, 87(3), 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(03\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(03)00067-9)
11. Barat Baviera, JM., Pérez-Esteve, É., Aristoy, MC.; Toldra, F. (2013). Partial replacement of sodium in meat and fish products by using magnesium salts. A review. *Plant and Soil- An International Journal on Plant-Soil Relationships*, 368, 179–188. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1461-7>.The
12. Béjaoui, S., Ghribi, F., Chetoui, I., Aouini, F., Soudani, N., & El Cafsi, M. (2018). Effect of refrigerated conditions on lipid peroxidation and fatty acid composition of clams (*Venerupis decussata*) tissues. *Journal of New Sciences*, 57, 3716–3724.
13. Bjørnevik, M., Cardinal, M., Vallet, J. L., Nicolaisen, O., & Arnarson, G. Ö. (2018). Effect of salting and cold-smoking procedures on Atlantic salmon originating from pre- or post rigor filleted raw material. Based on the measurement of physiochemical characteristics. *LWT - Food Science and Technology*, 91(January), 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.01.047>
14. Bodin, N., Amiel, A., Fouché, E., Sardenne, F., Chassot, E., Debrauwer, L., ... Canlet, C. (2022). NMR-based metabolic profiling and discrimination of wild tropical tunas by species, size category, geographic origin, and on-board storage condition. *Food*

- Chemistry*, 371(September 2021). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131094>
15. Bonoco, A., & Kurt Kaya, G. (2018). Effect of brine and dry salting methods on the physicochemical and microbial quality of chub (*Squalius cephalus* Linnaeus, 1758). *Food Science and Technology*, 38, 66–70. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.15717>
 16. Borderías, A. J., & Sánchez-Alonso, I. (2011). First processing steps and the quality of wild and farmed fish. *Journal of Food Science*, 76(1), 1–5. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01900.x>
 17. Bradley, E. M., Williams, J. B., Schilling, M. W., Coggins, P. C., Crist, C., Yoder, S., & Campano, S. G. (2011). Effects of sodium lactate and acetic acid derivatives on the quality and sensory characteristics of hot-boned pork sausage patties. *Meat Science*, 88(1), 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.12.015>
 18. Çağlak, E. (2015). Determination of shelf life of marinade and brine injected rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum 1792) at refrigerator conditions. *Journal of Food and Health Science*, 1(4), 199–2110p. <https://doi.org/10.3153/jfhs15019>
 19. Chan, S. S., Roth, B., Skare, M., Hernar, M., Jessen, F., Løvdal, T., ... Lerfall, J. (2020). Effect of chilling technologies on water holding properties and other quality parameters throughout the whole value chain: From whole fish to cold-smoked fillets of Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquaculture*, 526(February), 735381. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735381>
 20. Chen, J., & Liu, H. (2020). Nutritional indices for assessing fatty acids: A mini-review. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(16), 1–24. <https://doi.org/10.3390/ijms21165695>
 21. Chow, C.-J., Yang, J.-I., Lee, P.-F., & Ochiai, Y. (2009). Effects of acid and alkaline pretreatment on the discoloration rates of dark muscle and myoglobin extract of skinned tilapia fillet during iced storage. *Fisheries Science*, 75(6), 1481–1488. <https://doi.org/10.1007/s12562-009-0168-z>
 22. Corzo, O., Bracho, N., & Rodríguez, J. (2015). Modeling mass transfer during salting of catfish sheets. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 24(2), 120–130. <https://doi.org/10.1080/10498850.2012.762703>
 23. Council of the European Union. *Padomes Regula (EK) Nr. 2406/96 (1996. gada 26. novembris), ar ko paredz kopējus tirdzniecības standartus attiecībā uz noteiktiem zivsaimniecības produktiem.*, (1997).
 24. Dawson, P., Al-Jeddawi, W., & Remington, N. (2018). Effect of freezing on the shelf life of salmon. *International Journal of Food Science*, 2018, 12p. <https://doi.org/10.1155/2018/1686121>
 25. Dhanapal, K., Nayak, B. B., Venkateshwarlu, G., Balasubramanian, A., Reddy, A. D., Basu, S., & District, N. (2013). Changes in instrumental and sensory characteristics of tilapia fish steaks during cold blanching and cooking treatments. *The Bioscan an International Quarterly Journal of Life Science*, 8(3), 887–892.
 26. Dien, H. A., Montolalu, R. I., & Berhimpon, S. (2019). Liquid smoke inhibits growth of pathogenic and histamine forming bacteria on skipjack fillets. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 278, 10p. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/278/1/012018>
 27. Döring, J., Hauss, H., & Haslob, H. (2018). Spatial and seasonal variability in reproductive investment of Baltic sprat. *Fisheries Research*, 204(February), 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2018.02.002>
 28. dos Santos Alves, L. A. A., Lorenzo, J. M., Gonçalves, C. A. A., dos Santos, B. A., Heck, R. T., Cichoski, A. J., & Campagnol, P. C. B. (2017). Impact of lysine and liquid smoke as flavor enhancers on the quality of low-fat Bologna-type sausages with 50% replacement of NaCl by KCl. *Meat Science*, 123, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2016.09.001>
 29. Duman, M., Mulet, M., Altun, S., Saticioglu, I. B., Gomila, M., Lalucat, J., & García-

- Valdés, E. (2021). *Pseudomonas anatoliensis* sp. nov and *Pseudomonas iridis* sp. nov. isolated from fish. *Systematic and Applied Microbiology*. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2021.126198>
30. Dutta, M., Majumdar, P. R., Islam, M. R. U., & Saha, D. (2018). Bacterial and fungal population assessment in smoked fish during storage period. *Journal of Food: Microbiology, Safety & Hygiene*, 03(01), 3-9p. <https://doi.org/10.4172/2476-2059.1000127>
 31. Eizenberga, I., Terentjeva, M., Valciņa, O., Novoslavskij, A., Strazdiņa, V., Ošmjana, J., & Bērziņš, A. (2015). Microbiological quality of raw fish at retail market in Latvia. "Nordic View to Sustainable Rural Development", *Proceedings of the 25th NJF Congress*, (October 2014), 324–328. Retrieved from https://www.bior.lv/sites/default/files/publikacijas/269_NJF_2015_Proceedings_Latvia-324-328_0.pdf
 32. El-Lahamy, A. A., Khalil, K. I., El-Sherif, S. A., & Mohamed, H. R. (2019). Changes in fish during traditional smoking process. *Nutrition and Food Science International Journal*, 8(4), 6–13. <https://doi.org/10.19080/NFSIJ.2019.08.555744>
 33. Erol, N. D., Erdem, Ö. A., & Cakli, S. (2021). Influence of partial sodium replacement on proximate composition, physical and sensory quality of marinated anchovy. *LWT - Food Science and Technology*, 140(October 2020), 8p. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110925>
 34. Flick, B. G. J. (2019). Enzymes in seafood , part 1. *Global Aquaculture Advocate*, 5-9p.
 35. Furuta, A., Hamakawa, Y., Ishibashi, C., Mabuchi, R., & Tanimoto, S. (2022). Effects of different heating conditions on protein composition in each muscle type of yellowtail (*Seriola quinqueradiata*). *Fisheries and Aquatic Sciences*, 25(1), 31–39. <https://doi.org/10.47853/FAS.2022.e4>
 36. Gallart-Jornet, L., Barat, J. M., Rustad, T., Erikson, U., Escriche, I., & Fito, P. (2007). Influence of brine concentration on Atlantic salmon fillet salting. *Journal of Food Engineering*, 80(1), 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.05.018>
 37. Gates, K. W. (2010). Fishery Products—Quality, Safety and Authenticity. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 19(3–4), 318–325. <https://doi.org/10.1080/10498850.2010.513326>
 38. Gökoglu, N., Cengiz, E., & Yerlikaya, P. (2004). Determination of the shelf life of marinated sardine (*Sardina pilchardus*) stored at 4 °C. *Food Control*, 15(1), 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(02\)00149-4](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(02)00149-4)
 39. Gomes, M. da S. A., Kato, L. S., Carvalho, A. P. A. de, Almeida, A. E. C. C. de, & Conte-Junior, C. A. (2021). Sodium replacement on fish meat products – A systematic review of microbiological, physicochemical and sensory effects. *Trends in Food Science and Technology*, 118(March), 639–657. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.10.028>
 40. Hayes, M. (2020, September). Measuring protein content in food: An overview of methods. *Foods (Basel, Switzerland)*, Vol. 9. <https://doi.org/10.3390/foods9101340>
 41. Herawati, E. R. N., & Angwar, S. A. K. (2016). Effect of brine concentration on the nutrient content and fatty acid profile of canned catfish [*Pangasius Sutchi* (Fowler, 1937)]. *Aquatic Procedia*, 7, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2016.07.011>
 42. Hinkle, J. (2010). Acid marination for tenderness enhancement of beef bottom round. *University of Nebraska at Lincoln*, 12, 33p.
 43. Hokkanen, M., Luhtasela, U., Kostamo, P., Ritvanen, T., Peltonen, K., & Jestoi, M. (2018). Critical effects of smoking parameters on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in traditionally smoked fish and meat products in Finland. *Journal of Chemistry*, 2018, 14. <https://doi.org/10.1155/2018/2160958>
 44. Horita, C. N., Messias, V. C., Morgano, M. A., Hayakawa, F. M., & Pollonio, M. A. R. (2014). Textural, microstructural and sensory properties of reduced sodium frankfurter sausages containing mechanically deboned poultry meat and blends of chloride salts.

- Food Research International*, 66, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.002>
45. Hu, Y., Zhang, M., Zhao, Y., Gao, X., You, J., Yin, T., ... Liu, R. (2022). Effects of different calcium salts on the physicochemical properties of silver carp myosin. *Food Bioscience*, 47(August 2020), 101518. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101518>
 46. Huong, D. T. T. (2014). The effect of smoking methods on the quality of smoked Mackerel. In *United Nations University Fisheries Training Programme, Iceland [final project]*. Retrieved from <http://www.unuftp.is/static/fellows/document/huong13prf.pdf>
 47. Inguglia, E. S., Zhang, Z., Tiwari, B. K., Kerry, J. P., & Burgess, C. M. (2017). Salt reduction strategies in processed meat products – A review. *Trends in Food Science & Technology*, 59(C), 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.10.016>
 48. Jääskeläinen, E., Säde, E., Rönkkö, T., Hultman, J., Johansson, P., Riekkola, M. L., & Björkroth, J. (2023). Marination increased tyramine levels in rainbow trout fillet strips packaged under modified atmosphere. *Food Microbiology*, 109(July 2022), 6p. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2022.104099>
 49. Kilinc, B., & Cakli, S. (2004). Chemical, microbiological and sensory changes in thawed frozen fillets of sardine (*Sardina pilchardus*) during marination. *Food Chemistry*, 88(2), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.044>
 50. Kļaviņš A. (2022). Baltijas brētliņa. In *Sugu enciklopēdija Latvijas daba*. Retrieved from https://www.latvijasdaba.lv/zivis/sprattus-sprattus-balticus-schneider/#google_vignette
 51. Kołakowski E., B. B. (2002). Physical and sensory changes in headed and gutted baltic herring during immersed salting in brine with the addition of acetic acid part 1. weight losses, color of flesh and its sensory properties. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 5(2), 09.
 52. Kołodziejska, I., & Sikorski, Z. (2004). Lipid oxidation and lysine availability in smoked Atlantic mackerel fillets and Baltic sprats. *Spring, 1994*(January), 45 p.
 53. Kong, F., Tang, J., Lin, M., & Rasco, B. (2008). Thermal effects on chicken and salmon muscles: Tenderness, cook loss, area shrinkage, collagen solubility and microstructure. *LWT - Food Science and Technology*, 41(7), 1210–1222. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.07.020>
 54. Köse, S. (2010). Evaluation of seafood safety health hazards for traditional fish products: preventive measures and monitoring issues. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10(1), 139–160. <https://doi.org/10.4194/trjfas.2010.0120>
 55. Kwak, E., & Lim, S. (2004). The effect of sugar, amino acid, metal ion, and NaCl on model Maillard reaction under pH control. *Amino Acids*, 27, 85–90.
 56. Laub-Ekgreen, M. H., Martinez-Lopez, B., Frosch, S., & Jessen, F. (2018). The influence of processing conditions on the weight change of single herring (*Clupea herengus*) fillets during marinating. *Food Research International*, 108(January), 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.055>
 57. Lehane, L., & Olley, J. (2000). Histamine fish poisoning revisited. *International Journal of Food Microbiology*, 58(1–2), 1–37. [https://doi.org/10.1016/s0168-1605\(00\)00296-8](https://doi.org/10.1016/s0168-1605(00)00296-8)
 58. Lekahena, V., Hiariey, S., & Saing, Z. (2021). The effect of acid solvent on the physicochemical characteristics of tuna dark meat fish meal. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 25(3), 329–338. <https://doi.org/10.21608/ejabf.2021.175545>
 59. Lerfall, J., & Østerlie, M. (2011). Use of sodium nitrite in salt-curing of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) - Impact on product quality. *Food Chemistry*, 124(3), 759–766. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.092>
 60. Li, X., Liu, X., Lai, K., Fan, Y., Liu, Y., Wang, Y., & Huang, Y. (2023). Effects of acetic, malic, and citric acids on the large deformation behaviors of fish gelatin gels. *Journal of Texture Studies*, 54(5), 755–762. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12767>
 61. Listrat, A., Lebret, B., Louveau, I., Astruc, T., Bonnet, M., Lefaucheur, L., & Bugeon, J. (2015). How muscle structure and composition determine meat quality. *Productions Animales*, 28(2), 15p.

62. Liu, S., Sun, H., Ma, G., Zhang, T., Wang, L., Pei, H., ... Gao, L. (2022). Insights into flavor and key influencing factors of Maillard reaction products: A recent update. *Frontiers in Nutrition*, 9:973677, 18p. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.973677>
63. Loje, H., Jensen, K. N., Hyldig, G., Nielsen, N. H., & Nielsen, J. (2013). Changes in liquid holding capacity, water distribution and microstructure during chill storage of smoked salmon. *Revista de Fitoterapia*, 13(2), 125–135. <https://doi.org/10.1002/jsfa>
64. Łuczyńska, J., Paszczyk, B., Nowosad, J., & Łuczyński, M. J. (2017). Mercury, fatty acids content and lipid quality indexes in muscles of freshwater and marine fish on the polish market. Risk assessment of fish consumption. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph14101120>
65. Martínez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D., & Casas, C. (2010). Effect of freezing on the physicochemical, textural and sensorial characteristics of salmon (*Salmo salar*) smoked with a liquid smoke flavouring. *LWT - Food Science and Technology*, 43(6), 910–918. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.026>
66. Martínez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D., Pin, C., & Casas, C. (2012). Physicochemical, sensorial and textural characteristics of liquid-smoked salmon (*Salmo salar*) as affected by salting treatment and sugar addition. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(5), 1086–1096. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.02945.x>
67. Mejlholm, O., Devitt, T. D., & Dalgaard, P. (2012). Effect of brine marination on survival and growth of spoilage and pathogenic bacteria during processing and subsequent storage of ready-to-eat shrimp (*Pandalus borealis*). *International Journal of Food Microbiology*, 157(1), 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.04.006>
68. Merdzhanova, A., Dobрева, D. A., & Panayotova, V. (2018). The comparison of proximate composition, fatty acids and fat-soluble vitamins content of the black sea sprat (*Sprattus sprattus*) during catching seasons. *Annals Food Science and Technology*, 19(2), 191–19.
69. Mohanty, B. P., Mahanty, A., Ganguly, S., Mitra, T., Karunakaran, D., & Anandan, R. (2019). Nutritional composition of food fishes and their importance in providing food and nutritional security. *Food Chemistry*, 293(August 2016), 561–570. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.039>
70. Monteiro, M. L. G., Mársico, E. T., Cunha, L. C. M., Rosenthal, A., Deliza, R., & Conte-Junior, C. A. (2021). Application of emerging non-thermal technologies to sodium reduction in ready-to-eat fish products. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 71, 7p. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102710>
71. Moore, C., Lynch, D., Clarke, M., Officer, R., Mills, J., Louis-Defour, J., & Brophy, D. (2019). Age verification of north Atlantic sprat. *Fisheries Research*, 213(January), 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2019.01.018>
72. Muizniece-Brasava, S., Kirse-Ozolins, A., Gramatina, I., Ciprovica, I., Gorbatovskiy, A., Sazonova, S., ... Zagorska, J. (2019). *Innovative structured fish meat products from Baltic sprat (Sprattus sprattus balticus)*. 72-76p. <https://doi.org/10.22616/foodbalt.2019.009>
73. Musa, H., Kasim, F. H., Nagoor Gunny, A. A., & Gopinath, S. C. B. (2018). Salt-adapted moulds and yeasts: Potentials in industrial and environmental biotechnology. *Process Biochemistry*, 69(February), 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.03.026>
74. Nie, X. P., Zie, J., Häubner, N., Tallmark, B., & Snoeijs, P. (2011). Why Baltic herring and sprat are weak conduits for astaxanthin from zooplankton to piscivorous fish. *Limnology and Oceanography*, 56(3), 1155–1167. <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.3.1155>
75. Oetterer, M., Perujo, S. D., Gallo, C. R., & Arruda, L. F. De. (2003). Monitoring the sardine (*Sardinella brasiliensis*) fermentation process to obtain anchovies. *Scientia Agricola*, 60(3), 511–517.
76. Özden, Ö. (2005). Changes in amino acid and fatty acid composition during shelf-life of

- marinated fish. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(12), 2015–2020. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2207>
77. Pan, N., Dong, C., Du, X., Kong, B., Sun, J., & Xia, X. (2021). Effect of freeze-thaw cycles on the quality of quick-frozen pork patty with different fat content by consumer assessment and instrument-based detection. *Meat Science*, 172(September 2020), 108313. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2020.108313>
 78. Parlapani, F. F. (2021). Microbial diversity of seafood. *Current Opinion in Food Science*, 37, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.09.005>
 79. Pawul-Gruba, M., Michalski, M., & Osek, J. (2014). Determination of histamine in fresh and smoked fish commercially available in Poland. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 58(2), 301–304. <https://doi.org/10.2478/bvip-2014-0046>
 80. Perez, É. S., Duran, B. O. S., Zanella, B. T. T., & Dal-Pai-Silva, M. (2023). Review: Understanding fish muscle biology in the indeterminate growth species pacu (*Piaractus mesopotamicus*). *Comparative Biochemistry and Physiology -Part A: Molecular and Integrative Physiology*, 285(June). <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2023.111502>
 81. Pop, I. M., & Frunză, G. (2015). Study on the nutritional quality (*Scomber scomber*). *Scientific Papers-Animal Science Series*, 65(1), 143–147.
 82. Rizo, A., Fuentes, A., Fernández-Segovia, I., & Barat, J. M. (2016a). Feasibility of processing temperatures on the quality and shelf-life of smoke-flavoured cod. *LWT - Food Science and Technology*, 69, 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.02.021>
 83. Rizo, A., Fuentes, A., Fernández-Segovia, I., & Barat, J. M. (2016b). Smoke-flavoured cod obtained by a new method using water vapour permeable bags. *Journal of Food Engineering*, 179, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.028>
 84. Ruiz-Alonso, S. A., Girón-Hernández, L. J., López-Vargas, J. H., Muñoz-Ramírez, A. P., & Simal-Gandara, J. (2021). Optimizing salting and smoking conditions for the production and preservation of smoked-flavoured tilapia fillets. *LWT - Food Science and Technology*, 138(December 2020), 0–6p. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110733>
 85. Ruiz-Capillas, C. (2000). Quality of frozen/thawed sprat (*Sprattus sprattus*) stored in cling film and aluminum foil at 4°C. *Journal of Food Quality*, 25(2002), 1–11p.
 86. 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. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.08.023>
 87. Sallam, K. I., Ahmed, A. M., Elgazzar, M. M., & Eldaly, E. A. (2007). Chemical quality and sensory attributes of marinated Pacific saury (*Cololabis saira*) during vacuum-packaged storage at 4 °C. *Food Chemistry*, 102(4), 1061–1070. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.044>
 88. Saltalamacchia, F., Berg, F., Casini, M., Davies, J. C., & Bartolino, V. (2022). Population structure of European sprat (*Sprattus sprattus*) in the Greater North Sea ecoregion revealed by otolith shape analysis. *Fisheries Research*, 245(September 2021), 106131. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2021.106131>
 89. Sampels, S. (2015a). The effects of processing technologies and preparation on the final quality of fish products. *Trends in Food Science and Technology*, 44(2), 131–146. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.003>
 90. Sampels, S. (2015b). The effects of storage and preservation technologies on the quality of fish products: a review. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(6), 1206–1215. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12337>
 91. Sengun, I. Y., Yildiz Turp, G., Cicek, S. N., Avci, T., Ozturk, B., & Kilic, G. (2021). Assessment of the effect of marination with organic fruit vinegars on safety and quality of beef. *International Journal of Food Microbiology*, 336(June 2020), 108904. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2020.108904>
 92. Serdaroglu, M., Baris, P., Urgan, M., Doostifard, E., & Yildiz-Turp, G. (2015). Quality

- changes of sardine fillets marinated with vinegar, grapefruit and pomegranate marinades. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Series Food Science and Technology*, 18(4), 9.
93. Sérot, T., Baron, R., Knockaert, C., & Vallet, J. L. (2004). Effect of smoking processes on the contents of 10 major phenolic compounds in smoked fillets of herring (*Cuplea harengus*). *Food Chemistry*, 85(1), 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.06.011>
 94. Sigurgisladottir, S., Sigurdardottir, M. S., Torrissen, O., Vallet, J. L., & Hafsteinsson, H. (2000). Effects of different salting and smoking processes on the microstructure, the texture and yield of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets. *Food Research International*, 33(10), 847–855. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00104-6](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00104-6)
 95. Šimat, V., Mićunović, A., Bogdanović, T., Listeš, I., Generalić Mekinić, I., Hamed, I., & Skroza, D. (2019). The impact of lemon juice on the marination of anchovy (*Engraulis encrasicolus*): Chemical, microbiological and sensory changes. *Italian Journal of Food Science*, 31(3), 604–617. <https://doi.org/10.14674/IJFS-1318>
 96. Solanki, J., Parmar, H., Parmar, A., Parmar, E., & Masani, M. (2016). Freshness evaluation of fish by quality index method (QIM) and instrumental method at Veraval Fish Landing Centre. *International Journal of Processing and Post Harvest Technology*, 7(1), 42–46. <https://doi.org/10.15740/has/ijppht/7.1/42-46>
 97. Stancheva, M., Merdzhanova, A., Dobрева, D. A., & Makedonski, L. (2010). Fatty acid composition and fat-soluble vitamins content of sprat (*Sprattus sprattus*) and goby (*Neogobius rattan*) from Bulgarian Black Sea. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 21(1), 23–28.
 98. Stołyhwo, A., Kołodziejska, I., & Sikorski, Z. E. (2006). Long chain polyunsaturated fatty acids in smoked Atlantic mackerel and Baltic sprats. *Food Chemistry*, 94(4), 589–595. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.11.050>
 99. Stołyhwo, A., & Sikorski, Z. E. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish - A critical review. *Food Chemistry*, 91(2), 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.012>
 100. Svanevik, C. S., & Lunestad, B. T. (2011). Characterisation of the microbiota of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*). *International Journal of Food Microbiology*, 151(2), 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.08.016>
 101. Swastawati, F., Boesono, H., Susanto, E., & Setyastuti, A. I. (2016). Changes of amino acids and quality in smoked milkfish [*Chanos chanos* (Forsk. 1775)] processed by different redestillation methods of corncob liquid smoke. *Aquatic Procedia*, 7, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.aqpro.2016.07.013>
 102. Swastawati, F., Susanto, E., Cahyono, B., & Trilaksono, W. A. (2012). Sensory evaluation and chemical characteristics of smoked stingray (*Dasyatis blekeery*) processed by using two different liquid smoke. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 2(3), 212–216. <https://doi.org/10.7763/IJBBB.2012.V2.103>
 103. Tahsin, K. N., Soad, A. R., Ali, A. M., & Moury, I. J. (2017). A review on the techniques for quality assurance of fish and fish products. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, 4(July), 4190-4206p. Retrieved from www.ijarset.com
 104. Timberg, L. (2012). *Spice-cured sprats ripening, sensory parameters development, and quality indicators*. PhD thesis. Tallinn University of Technology.
 105. Timberg, L., Koppel, K., Kuldjärv, R., & Paalme, T. (2011). Sensory and chemical properties of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) and Baltic herring (*Clupea harengus membras*) in different catching seasons. *Agronomy Research*, 9(SPPL. ISS. 2), 489–494.
 106. Timberg, L., Koppel, K., Kuldjärv, R., & Paalme, T. (2014). Ripening and sensory properties of spice-cured sprats and sensory properties development. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 23(2), 129–145.

- <https://doi.org/10.1080/10498850.2012.700003>
107. Toledo, R. T. (2008). Wood smoke components and functional properties. *International Smoked Seafood Conference Proceedings. Alaska Sea Grant College Program, Fairbanks*, 55–61. <https://doi.org/10.4027/isscp.2008.12>
 108. Totosaus, A., & Pérez-Chabela, M. L. (2009). Textural properties and microstructure of low-fat and sodium-reduced meat batters formulated with gellan gum and dicationic salts. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), 563–569. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.07.016>
 109. Tournas, V., Stack, E. M., Mislivec P. B., Koch, H. A., Bandler, R. (2001). BAM Chapter 18: yeasts, molds and mycotoxins. Retrieved from Bacteriological Analytical Manual (BAM) Main Page website: <https://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/bam-chapter-18-yeasts-molds-and-mycotoxins>
 110. Trigo, M., Rodríguez, A., Dovale, G., Pastén, A., Vega-Gálvez, A., & Aubourg, S. P. (2018). The effect of glazing based on saponin-free quinoa (*Chenopodium quinoa*) extract on the lipid quality of frozen fatty fish. *LWT - Food Science and Technology*, 98(August), 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.031>
 111. Ulbricht, T. L. V., & Southgate, D. A. T. (1991). Coronary heart disease: seven dietary factors. *The Lancet*, 338(8773), 985–992. [https://doi.org/10.1016/0140-6736\(91\)91846-M](https://doi.org/10.1016/0140-6736(91)91846-M)
 112. Usyduš, Z., Szlifder-Richert, J., & Adamczyk, M. (2012). Variations in proximate composition and fatty acid profiles of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*). *Food Chemistry*, 130(1), 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.003>
 113. Usyduš, Z., Szlinder-Richert, J., & Adamczyk, M. (2009). Protein quality and amino acid profiles of fish products available in Poland. *Food Chemistry*, 112(1), 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.050>
 114. Varlet, V., Prost, C., & Serot, T. (2007). Volatile aldehydes in smoked fish: Analysis methods, occurrence and mechanisms of formation. *Food Chemistry*, 105(4), 1536–1556. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.041>
 115. Vidal, V. A. S., Bernardinelli, O. D., Paglarini, C. S., Sabadini, E., & Pollonio, M. A. R. (2019). Understanding the effect of different chloride salts on the water behavior in the salted meat matrix along 180 days of shelf life. *Food Research International*, 125(March), 108634. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108634>
 116. Wang, H., Luo, Y., Huang, H., & Xu, Q. (2014). Microbial succession of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) filets during storage at 4°C and its contribution to biogenic amines' formation. *International Journal of Food Microbiology*, 190, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2014.08.021>
 117. Wawire, M., Tsighe, N., Mahmud, A., Abraha, B., Wainaina, I., Karimi, S., & Abdulkerim, Z. (2019). Effect of salting and pressing on quality characteristics of spotted sardine (*Amblygaster sirm*) during different storage conditions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 79(February), 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.03.008>
 118. Wu, L., Pu, H., & Sun, D. W. (2019). Novel techniques for evaluating freshness quality attributes of fish: A review of recent developments. *Trends in Food Science and Technology*, 83(July 2018), 259–273. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.12.002>
 119. Xia, T., Zhang, B., Duan, W., Zhang, J., & Wang, M. (2020). Nutrients and bioactive components from vinegar: A fermented and functional food. *Journal of Functional Foods*, 64(November 2019), 103681. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103681>
 120. Yamaguchi, K., Noumi, Y., Nakajima, K., Nagatsuka, C., Aizawa, H., Nakawaki, R., ... Van Chuyen, N. (2009). Effects of salt concentration on the reaction rate of Glc with amino acids, peptides, and proteins. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 73(11), 2379–2383. <https://doi.org/10.1271/bbb.90252>
 121. Yu, N., Xu, Y., Jiang, Q., & Xia, W. (2017). Textural and physicochemical properties of

- surimi gels prepared with potassium and calcium chloride as substitutes for sodium chloride. *International Journal of Food Properties*, 20(2), 1539–1552. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1248846>
122. Zakipour Rahimabadi, E., & Faralizadeh, S. (2016). Fatty acid composition of fresh and smoked Black and Caspian Sea sprat, *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) treated with different salt composition. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 14(2), 117–124.
 123. Zemkopības Ministrija. (2022). *Eiropas Komisijas priekšlikums 2022 . gada zvejas iespējām Baltijas jūrā Reņģe Rīgas līcī*.
 124. Zhang, J., Jiang, L., Yang, J., Chen, X., Shen, M., Yu, Q., ... Xie, J. (2022). Effect of calcium chloride on heat-induced *Mesona chinensis* polysaccharide-whey protein isolation gels: Gel properties and interactions. *LWT - Food Science and Technology*, 155, 112907. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112907>
 125. Zhang, M., Chen, M., Fang, F., Fu, C., Xing, S., Qian, C., ... Jin, C. (2022). Effect of sous vide cooking treatment on the quality, structural properties and flavor profile of duck meat. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 29(June), 100565. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2022.100565>
 126. Zheng, J., Han, Y., Ge, G., Zhao, M., & Sun, W. (2019). Partial substitution of NaCl with chloride salt mixtures: Impact on oxidative characteristics of meat myofibrillar protein and their rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 96(March), 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.003>
 127. Zhong, C., Feng, Y., & Xu, Y. (2023). Production of fish analogues from plant proteins: potential strategies, challenges, and outlook. *Foods*, 12(3), 614p. <https://doi.org/10.3390/foods12030614>
 128. Zugarramurdi, A., Parin, M. A., Gadaleta, L., Carrizo, G., & Lupin, H. M. (2004). The effect of improving raw material quality on product quality and operating costs: A comparative study for lean and fatty fish. *Food Control*, 15(7), 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2003.08.001>
 129. Технический регламент. (2016) *Технический регламент евразийского экономического союза “О безопасности рыбы и рыбной продукции” (ТР ЕАЭС 040/2016) (Technical Regulation No. 040/2016 On safety of fish and fish products.*

PIELIKUMI

I publikācija

Puke S., Galoburda R. (2020) Factors affecting smoked fish quality: a review. *Proceedings of the international scientific conference "Research for Rural Development 2020"*. Jelgava, 2020. – Vol. 35, p. 132–139. DOI: 10.22616/rrd.26.2020.020.

II publikācija

Puke S., Galoburda R. (2024) Seasonal variations in Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) chemical composition and their impact on smoked sprat quality. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, Vol. 74(4), p. 399–407. DOI: 10.31883/pjfns/195389

III publikācija

Puke S., Galoburda R., Straumīte E. (2022) Effect of pre-treatment on the quality of smoked Baltic sprats. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B.* – Vol. 76, No. 1(736) p. 69–75. DOI: 10.2478/prolas-2022-0011.

IV publikācija

Puke S., Galoburda R. (2021) Pre-treatment effect on physical and microbial parameters of smoked Baltic sprats. *Rural Sustainability Research*, 46 (341), p. 22–30. DOI: 10.2478/plua-2021-0014.

V publikācija

Puke S., Galoburda R., Dmitrijeva O. (2024) Influence of pre-treatment on the seasonal variation of smoked Baltic sprat texture and color. *Applied Sciences*, Vol. 14(2), art. 504. DOI: <https://doi.org/10.3390/app14020504>.

FACTORS AFFECTING SMOKED FISH QUALITY: A REVIEW

***Santa Puke, Ruta Galoburda**

Latvia University of Life Sciences and Technologies, Latvia

*Corresponding author's email: santa_puke@inbox.lv

Abstract

Smoked sprats (*Sprattus sprattus balticus*) from the Baltic sea are one of the most popular processed fish products in Latvia. The amount of catching and demand is annually increasing. For producers, it is important to provide stable quality throughout the year, which sometimes is challenging due to many factors. Smoked fish quality depends not only on the seasonality, but also on the applied technologies. The aim of the current study was to review research findings about factors affecting the smoked fish quality. The databases of Science Direct, Web of Science, Wiley Online Journals and Google Scholar were searched. The first parameter that affects quality of fish till processing is raw material, its catching place and season, as well as whether it is fresh or frozen fish, that includes not only microbiological parameters, but also physical and chemical changes in fish depending on the storage conditions. The second parameter is the applied pre-treatment methods (using salt, acids) before processing, which can improve fish texture and make better result for smoked fish. The third parameter is the used technology for the fish processing, heat treatment methods use of wood chips or liquid smoke, or adjustment of smoking conditions. These all together make a lot of sensorial and textural changes in the final product. If any of these parameters is changed during processing, they can affect the smoked fish quality. Therefore, to ensure constant quality of smoked fish, in-depth knowledge of parameters is extremely important.

Key words: pre-treatment, smoked sprat, seasonality, fresh and frozen sprats, smoking.

Introduction

Each year catching amount of sprats (*Sprattus sprattus balticus*) is increasing because of increased consumption of fish products. Besides the increased consumption, customers pay more attention to the quality – sensory parameters including textural parameters (consistency, juiciness) as well as nutritional components (lipids, protein). Fish consumption has a positive effect on human health. It is nutritionally valuable product, and good source of protein; it also contains valuable lipids (omega-3 fatty acids), minerals and vitamins (Mohanty *et al.*, 2019). Fish lipids contain polyunsaturated fatty acids (PUFA) with up to 6 double bonds - eicosapentaenoic acids (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) (Stołyhwo, Kołodziejka, & Sikorski, 2006).

Sprats are small commercial fish from *Clupeidae* family and their size from the sea is about 10–20 cm. They live in shoals and feed on zooplankton, spawning season usually varies depending on a geographical location, but in the Baltic sea it is from March till June (Timberg *et al.*, 2014). Sprats contain a lot of water (57–73%) and lipids (10–24%). There is inverse relationship between water and lipids, which means that lower water content makes higher lipid content and contrary (Timberg *et al.*, 2011). Sprats are rich in vitamin D, minerals like potassium, iron, zinc, iodine (Usydus, Szlifder-Richert, & Adamczyk, 2012). Baltic sprats are rich source of PUFA and stability of these fatty acids is influenced by the storage conditions and pre-treatment methods.

Raw product quality is the main parameter, which affects finished products quality. Fish is easily spoiled due to oxidation and developing off-flavours. Cooling can maintain freshness, but it

does not eliminate microorganisms or enzymatic activity, the psychotropic bacteria will still live under chilled conditions (Wu, Pu, & Sun, 2019). As quality changes along the year, it is important to find the main technological parameters, which should be adjusted to ensure constant quality of the final product.

The aim of the current study was to review research findings about factors affecting the smoked fish quality.

Materials and Methods

The research was performed by using monographic method to review factors influencing smoked fish quality. The databases of Science Direct, Web of Science, Wiley Online Journals and Google Scholar were searched. No time restrictions were applied, and all articles were selected in January – February, 2020. The aim of the current study was to review research findings about factors affecting the smoked fish quality parameters, which can affect the quality of the product, find out the main quality parameters, and determine how to ensure the constant quality using some pre-treatment methods or selecting the most appropriate heat treatment method.

Results and Discussion

The smoked fish quality depends on various factors, which can be grouped as shown in Figure 1. To provide constant quality of the finished product all parameters should be considered and necessary adjustments made in the processing technologies.

Raw material

The raw material quality is the main factor affecting smoked fish quality. Raw material quality has intrinsic factors like size, fat content and skin properties, that



Figure 1. The main factors affecting smoked fish quality.

mean small fish like sprats spoil faster than large fish (Zugarramurdi *et al.*, 2004). Quality parameters are affected by seasonality, sex, age, and geographical location, these all make changes in fish lipids and proteins (Abbas *et al.*, 2008). Sprats are fatty fish and valuable dietary source of proteins, polyunsaturated fatty acids from n-3 family. Cooling or transporting conditions have great influence on processed fish quality. Fatty fish does not store as long as lean fish in aerobic conditions, because of fat oxidation processes. They also have higher influence on the quality of final products (Zugarramurdi *et al.*, 2004). There are no correlations established between lipid oxidation and content of lipids in thawed fish. Temperature and some smoke compounds can affect fish lipids and proteins (Kołodziejaska & Sikorski, 2004).

According to Timberg *et al.* (2011) in spring, when is spawning season, the Baltic sprat lipid content was low $13 \pm 1.6\%$, but in autumn, end of feeding season (October, November) the highest $22 \pm 3\%$. Similar trend was reported by Usydus, Szlifder-Richert, Adamczyk (2012), see Table 1. Protein was stable through seasons, being about 15%. That means that autumn sprats (the end of feeding season and all wintering season) have the highest lipid content, but in spring (spawning season) – the highest water

content. In spring and summer, the content of lipids is the lowest and it has influence on the textural and sensorial properties. It makes changes in sensorial parameters – less intense aroma and flavour and makes softer texture (Timberg *et al.*, 2011). Additionally, it has been reported that proximate composition and fatty acids profile in muscle depend on seasonality of Baltic sprats. Fish up to 10 cm have different indicators than class 10–13 and over 13 cm (Usydus, Szlifder-Richert, & Adamczyk, 2012).

Raw material freshness and quality of the finished product have close relationship. For all fish products, its freshness has the most essential role. It includes shelf life of fish, bacterial flora, and storage conditions. Abbas *et al.*, (2008) reported that pH of European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) increased from 6.39 till 6.69, trimethylamine – N (from trimethylamine volatile basis) from 0.20 till 1.25 N 100 g⁻¹ flesh, total volatile basic – N from 17.22 till 30.58 mg N 100 g⁻¹ flesh, free fatty acids from 1.78 till 2.73 g oleic acid per 100 g lipids, but content of trimethylamine oxide decreased from 22.08 till 12.55 mg N 100 g⁻¹ flesh during storage period from 1 till 22 days in ice. Initial pH decrease occurs because glycogen in the fish muscle has been metabolized to lactic acids. Fresh live fish pH is 7, and during further storage it increases

Table 1

Proximate nutritional composition in muscle of Baltic sprat depending on catch season
(Usydus, Szlifder-Richert, & Adamczyk, 2012)

Indicator	Feeding season (July – October)	Wintering season (November – February)	Spawning season (March – June)
Moisture, %	66.40 ± 1.69	70.71 ± 2.43	77.48 ± 1.81
Protein, %	17.06 ± 0.46	16.74 ± 0.41	16.61 ± 0.33
Lipid, %	15.46 ± 2.02	11.34 ± 2.07	5.10 ± 0.87
Saturated fatty acids, %	28.37 ± 0.24	29.08 ± 1.55	28.64 ± 2.12
Monounsaturated fatty acids, %	32.78 ± 1.07	31.56 ± 5.96	35.63 ± 4.41
Polyunsaturated fatty acids%, including:	38.85 ± 0.96	39.28 ± 4.73	35.75 ± 2.36
-eicosapentaenoic acid, %	8.40 ± 0.65	8.05 ± 1.42	4.97 ± 1.29
-docosahexaenoic acid, %	17.67 ± 0.69	18.17 ± 2.20	17.93 ± 1.18
Individual weight, g	12.48 ± 2.87	12.38 ± 4.03	12.00 ± 1.93

because of production of alkaline enzymes, and if fish spoiling starts, there can be an increase in total volatile basic – N. Abbas *et al.* (2008) suggest to use fish pH as an indicator of fish freshness.

Wild fish can be harvested by a large variety of methods. To control stress produced by these conditions, it is necessary to control mainly fishing method and time. Incorrect handling can determine the quality changes during storage. If fish are caught in a highly stressed state, their lactic acid produced in muscle combined with high muscle temperature results in a dull muscle, and it makes acidic or metallic aftertaste (Borderías & Sánchez-Alonso, 2011). In this case, *rigor mortis* proceeds faster and quality is lower. The stiff and rigid condition of muscle tissues is *rigor mortis*, it starts about 1 till 6 hours after death (Hamada-Sato *et al.*, 2005). If large fish are killed faster, stress is less and quality is better. Stress before catching and before death have effect on quality. From biochemical factors after catch, its muscle cells contain more lactic acids from anaerobic respiration and *rigor mortis* sets sooner. Post-mortem pH in fish flesh on fish catching vessels have the effect on texture of fish, in that case it is very important to make faster cooling on vessels (Zugarramurdi *et al.*, 2004). Chilling rate has an important role in the final product quality and especially in texture. In highly stressed fish all muscles enter *rigor mortis* very quickly all fish go very stiff and difficult to process. Texture of stressed fish was softer during storage (Borderías & Sánchez – Alonso, 2011).

Spoilage of fish starts as soon as the fish die after fishing, and spoilage varies with species, handling methods, hygienic and chilling conditions and methods; there is an influence from microorganisms (Solanki *et al.*, 2016). Thiobarbituric acid (TBA) and peroxide value (PV) are two commonly used parameters for the evaluation of lipid oxidation and decomposition of protein (Wu, Pu, & Sun, 2019).

High moisture content and nutrients in fish facilitate the growth of many microorganisms including pathogens (*Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Salmonella* spp.), which can affect not only the fish quality, but also product safety. *Listeria* spp. and *Salmonella* spp. are naturally present in aquatic environment and their presence can be contaminated with already infected fish. *Escherichia coli* indicates poor hygiene conditions during storage or transporting (Eizenberga *et al.*, 2015). As sprats are cold-water fish, they can carry *Shewanella putrefaciens* and can spoil faster than warm water fish. Storage conditions using 40% ice and 60% water or with additionally injected ozone can increase shelf life up to 13 – 16 days, but it is prolonged by 8 days when normal ice is used. Ozone and organic acids have natural antioxidants (Sampels, 2015b). Free histidine

is generally found in fatty fish, red meat fish and *Enterobacteriaceae*, *Clostridium* and *Lactobacillus* produce histidine decarboxylase and for growing histamine forming bacteria most important is coliform bacteria. Histamine forming bacteria naturally exist on the gills and in salt water fish. Only rapid chilling after catch immediately can prevent forming of these bacteria, and enzyme, bacteria can be inactivated by cooking, but once histamine is produced, it cannot be eliminated by heating or freezing. Fish may contain pathogenic bacteria *Clostridium botulinum* (type E), *Staphylococcus aureus*, *Vibrio parahaemolyticus* and it grows in raw fish. Its growth is decreased in frozen fish, or in cold storage (0 till 4 °C) (Köse, 2010). In fresh fish (sprats) the histamine was detected from 5 samples in 3 samples when fish were smoked. And if in fresh fish amount of histamine were determined 1.4 till 5.2 mg kg⁻¹, in smoked it increased to 1.8 till 24.1 mg kg⁻¹ (Pawul-Gruba, Michalski, & Osek, 2014).

Freezing and thawing of raw material

Freezing slows the biological, chemical, and physical deterioration of food, degradation of food quality (colour, texture, lipid oxidation, enzymatic activity). Quality loss in frozen fish has been attributed to protein denaturation, which correlates strongly with loss of sensory quality. During freezing microbiological growth is suspended, but not enzymatic activity (Ruiz-Capillas, 2000). Biological and chemical reactions such as enzymatic activity and lipid oxidation have significant impact on fish quality during long-term frozen storage. The total lipid and ash content vary with size and catching season of the fish. Storage time and temperature affect quality loss and the shelf life of fish, lipid content decreased from 9.72% till 7.20% in tilapia (*Oreochromis niloticus*) (Dawson, Al-Jeddawi, & Remington, 2018). Red muscles contain high levels of lipids and are sequentially subject to lipid oxidation. Trimethylamine oxides are found within the red muscle that can be enzymatically or non-enzymatically degraded, resulting in products such as dimethylamine and formaldehyde. Some researchers – Dawson, Al-Jeddawi, & Remington (2018) – found fatty acid (C16:1) decrease in meat fat during frozen storage, while no decrease in polyunsaturated fatty acids (PUFA). Peroxide value is an early indicator of oxidation.

Freezing preserves fish longer time, but it also may have negative effect on structural and chemical properties of muscle. The faster and more homogeneous freezing proceeds, the smaller ice crystals are made and it makes less textural damage to muscle fibre (Sampels, 2015b). Slow freezing can result in formation of big ice crystals, which can destroy cell membranes and it increases a risk of oxidation, texture damage and loss of water holding capacity. During frozen fish storage it is very important to keep stable temperature to prevent

the growth of ice crystals (Sampels, 2015a). During thawing, ice crystals melt, and if formed intracellularly or around muscle tissue, moisture would remain within the fish. Water holding capacity is commercially very important to appearance and texture.

Frozen fish storage leads to reduction of protein extractability and reduction of water holding capacity. Freezing before smoking has small physicochemical characteristic on flesh. In frozen fish storage, the myofibrillar proteins can lead to denaturation in the functional properties of fish muscle proteins and make changes in texture due to the loss of water holding capacity. Protein denaturation reduces amount of soluble proteins. Freezing before smoking has a negative effect on fish flesh adhesiveness, cohesiveness (textural properties), smoke odour intensity and colour intensity (Martinez *et al.*, 2010). Generally, sprats made from frozen thawed raw materials has the same texture as the same product made from fresh sprats. However, it is possible that sprats made from frozen thawed fish had a tendency to be harder and sour, the rancid taste developed more rapidly than samples made from fresh fish. Freezing and thawing may damage the protein native structure making it susceptible to further reactions (Timberg *et al.*, 2014).

Pre-treatment methods

Preserving fisheries products for a long storage time can be done by either lowering water activity (a_w) or changing pH of products. Preservation can also be carried out by applying antibacterial activity of salt and smoke components. Pre-treatment methods have not only preservation options, but also provide better sensorial properties of products.

Salting is one of the traditional preservation processes, when salt works as preservative that penetrates the tissue. Salt separates water from fish and replaces it with salt. Thus, water concentration in fish decreases. During salting, water activity a_w can reach 0.8 to 0.7. (Many pathogenic organisms cannot survive these conditions. Salting protected chub mackerel from oxidation (Sampels, 2015a). Replacing NaCl to KCl as well as the addition of ascorbic acid to the brine solution decreased lipid oxidation in salted mackerel. Replacing sodium with potassium about 25% can reduce amount of sodium in human dietary, but sodium and potassium have similar properties. If the amount is more than 25%, it makes a bitter taste. The uptake of salt into fish muscle depends on salting procedure, salt concentration used in brine, fish species, size, thickness. Protein loss depends also on the salt content (Sampels, 2015a). The size, thickness of the fish, with or without skin and scales, if fish is or not in rigor mortis, the freshness of fish it all affects the ripening process. The ripening of salted fish is a biochemical process, where enzymes cause

degradation of fish muscle compounds. If pH increases, the quality of fish decreases (Bonoco & Kurt Kaya, 2018). Salting preserves fish from decomposition and minimize oxidation of the lipids. It reduces moisture in fish muscle. During salting characteristic flavour and texture of finished products are developed.

Brine concentration and brining time affected the texture development. There is little information about salt concentration effect on the shelf life of smoked fish (Yanar, Çelik, & Akamca, 2006). The flavour, odour and texture changed during the storage at rates depending on the storage temperature. The higher salt concentrations prevented some growth of halophiles. Storage in lower temperature with higher salt concentration increased shelf life of brined anchovies (Karaçam, Kutlu, & Köse, 2002). The highest water content in canned catfish was in 3% brine solution. That means that the use of different brine concentration of solution has an effect on nutrient values (Herawati *et al.*, 2016).

Marinating preserves fish through the simultaneous action of salt and organic acids. Marinating is used to tenderize, change textural and structural properties of raw material. It increases ionic strength and decreases the pH, it also makes tender texture, better structural properties and changes the taste (Çağlak, 2015). Salt and acids diffuse into the fish muscle, denature the protein and lower the pH value and activating the lysosomal cathepsins, which makes typical flavour. Texture is very important quality parameter. Low pH induced protein denaturation and makes harder texture (Serdaroglu *et al.*, 2015). Marinating improves flavour and textural properties, it slows down the bacterial and enzyme activity and provides taste, tenderness, textural and structural changes. In marinating process relative amounts of fat, protein, ash increases, because of water loss by penetration of salt into meat. Containing 10% NaCl and 4% acetic acid can extend the shelf life of the product in refrigerated storage conditions (Pop & Frunză, 2015).

Application of salting or brining prior to smoking improves functional properties. Toughness and hardness are important textural attributes, and they depend on the connective tissue containing collagen, which is responsible for tensile strength and the myofibrils consisting of myosin and actin (Burgaard, 2010). Dhanapal *et al.* (2013) advised fish dipped in 10% salt concentration for 60 min were found improving the colour and textural quality based on sensory evaluation. Fish brined with 8–10% salt about an hour was sufficient to remove slime and harden the fish flesh. Brining 15 min in salt solution makes 1.1–1.6% as NaCl in finished product. Adding 25% calcium chloride to 75% NaCl for 3 hour provides a proper firm texture to the meat (Zakipour Rahimabadi

& Faralizadeh, 2016). Cooked fish usually tend to become soft in texture comparing with raw fish, because the heat induces the conversion of collagen to gelatin in fish flesh, and darkening of the fish muscle because of Maillard reaction (Dhanapal *et al.*, 2013).

Processing conditions

Smoking creates new products with specific sensorial characteristics and texture. Already in ancient times smoking was used as a fish preservation method, which added not only specific flavour and colour to the product, but also it made smoke compounds work as antimicrobial agents (Tahsin *et al.*, 2017). It is critical to understand the changes occurring in the fish, because it may reduce the quality in processing.

Hot smoking is carried out in several stages, when the temperature is increased from 40 till 100 °C, while in the product it reaches at least 85 °C. The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) depends on temperature of smoke generation (Stołyhwo & Sikorski, 2005). The smoking itself also has a drying effect, and it decreases the water activity and increases inhibition of bacterial growth. Combination of liquid smoke with traditional smoke inhibited lipid oxidation (Sampels, 2015a).

Over 400 compounds identified in wood smoke, so far 40 acids, 22 alcohols, 131 carbonyls, 22 esters, 46 furans, 16 lactones and 75 phenols. Wood smoke contains also about 61 compounds of PAH (Stołyhwo & Sikorski, 2005). According to the report of the European Food Safety Authority (EFSA) beech (*Fagus sylvatica*) wood is the most common wood used for smoking food. All smoke compounds arise during the pyrolysis of the wood compounds, and are responsible for preservation and antimicrobial effect of the smoke. The typical smoke flavour is mainly related to the phenolic compounds in the smoke. The most active wood smoke compounds in traditional smoking are pyrogallol, resorcinol, 4-methylguaiacol, less active is syringol, guaiacol (Stołyhwo, Kołodziejska, & Sikorski, 2006). In liquid smoke, traditional compounds in smoke are syringol and cresols that give cold smoke sensory attributes. The content of syringol in hardwood smoke is higher than the content of guaiacol due to the different structure of lignin in hardwood and softwood (Hitzel *et al.*, 2014). Toledo (2008) observed that some of phenols in smoke are similar to spices, eugenol like cinnamon, pepper, and nutmeg. The flavour of smoke components depends on concentration. Lingbeck *et al.* (2014) found the amount of phenols in liquid smoke condensates is about 9.9 till 11.1 mg mL⁻¹. Recommended amount to use liquid smoke varies from 0.4% till 4%. But smoke compounds depend on smoke generation (kind of wood, wood moisture, temperature, air quantity) (Sérot *et al.*, 2009).

Smoking increases shelf life of fish due to dehydration; it has antimicrobial and antioxidant

effects from the smoke components such as formaldehyde, phenols and carboxylic acids. Stołyhwo, Kołodziejska, & Sikorski, (2006) found out that due to phenols ring structure with conjugated double bonds, which are able to build stable radicals, the phenolic smoke compounds have antioxidative effects, but that effect has an influence from the extent of water loss in smoking process.

The smoking decreased the content of saturated fatty acids and increased content of PUFA. The higher PUFAs content can be explained by the fact that saturated fatty acids and mono unsaturated fatty acids are largely represented in neutral lipids and are more prone to migration from processing (Zakipour Rahimabadi & Faralizadeh, 2016). Stołyhwo, Kołodziejska, & Sikorski, (2006) found out that by using liquid smoke the values of peroxide and TBA are lower than in traditional methods. Dry salting with addition of sugar before immersion in a liquid smoke makes product with lower oxidation, lower hardness, elasticity value (Sampels, 2015a).

After smoking the amount of most important amino acids, glycine and alanine were reduced, but glutamic acid gave fish umami taste (Swastawati *et al.*, 2016).

Texture is also one of the important properties of thermally processed food. Heating decreased water holding capacity of the muscle which resulted in loss of the muscle tenderness (Dhanapal *et al.*, 2013).

Colour is formed when smoke and food components react chemically at the elevated temperature and the combination of cold staining and heat induced Maillard reactions take place. Maillard and Strecker aldehydes are largely responsible for colour in smoked fish. Colour varies from golden yellow to dark brown according to the nature of the wood and intensity of smoking process (Varlet, Prost, & Serot, 2007). Toledo (2008) researched, when the product is heated, the carbonyl compounds react with the proteins in a Maillard reaction to produce the brown colour. Cold smoked products do not change colour, because there are not enough phenols to produce a stain and the Maillard reaction does not proceed far enough to develop the colour (Toledo, 2008).

Liquid smoke is one of the methods, which is becoming popular nowadays. Liquid smoke is easy to apply and easy to control (Swastawati *et al.*, 2012). For the use of liquid smoke, simple equipment is required, and concentration of smoke compounds is controlled. The best use is from 1% till 5%. Liquid smoke has not only bactericidal, but also bacteriostatic effect, and together they act as synergic preservative. It can inhibit all pathogenic bacteria (i.e. *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*). As sprats belong to the *Clupeidae* family fish, there is naturally occurring histidine in fish flesh.

Fish meat contains very little connective tissue and high natural cathepsin enzyme, so it is very easy to be digested by that autolysis enzyme, which makes softer the meat and makes it a good source for the growth of microorganisms – pathogenic bacteria and histamine-forming bacteria. Total bacteria count should not exceed 5×10^5 CFU g⁻¹ (Dien, Montolalu, & Berhimpon, 2019). The application of liquid smoke lowers pH (5.56–5.58), which is caused by organic acids of condensation in smoking process (Dien, Montolalu, & Berhimpon, 2019). The use of liquid smoke produces high quality smoked fish products, less moisture content, and lower salt, and microbiological parameters are better compared to the traditionally smoked fish products.

Conclusions

Raw material quality and its storage conditions are the important parameters for the smoked fish quality. Better raw fish quality can be provided, when reaching low storage temperature as fast as possible after catching. The selection of proper pre-treatment methods and technology can provide and ensure constant quality. Smoking conditions have a significant influence on the shelf life of product, and make changes in volatile compounds, and provide better sensory parameters and texture. Therefore, systematic research of factors and their combinations is necessary in order to achieve stable quality of smoked sprats (*Sprattus sprattus balticus*) from the Baltic sea.

References

- Abbas, K.A., Mohamed, A., Jamilah, B., & Ebrahimiyan, M. (2008). A review on correlations between fish freshness and pH during cold storage. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 4(4), 416–421. DOI: 10.3844/ajbbbsp.2008.416.421.
- Bonoco, A., & Kurt Kaya, G. (2018). Effect of brine and dry salting methods on the physicochemical and microbial quality of chub (*Squalius cephalus* Linnaeus, 1758). *Food Science and Technology*, 38, 66–70. DOI: 10.1590/1678-457x.15717.
- Borderías, A.J., & Sánchez-Alonso, I. (2011). First Processing Steps and the Quality of Wild and Farmed Fish. *Journal of Food Science*, 76(1), 1–5. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2010.01900.x.
- Çağlak, E. (2015). Determination of shelf life of marinade and brine injected rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum 1792) at refrigerator conditions. *Journal of Food and Health Science*, 1(4), 199–2110. DOI: 10.3153/jfhs15019.
- Dawson, P., Al-Jeddawi, W., & Remington, N. (2018). Effect of Freezing on the Shelf Life of Salmon. *International Journal of Food Science*, 2018, 1–12. DOI: 10.1155/2018/1686121.
- Dhanapal, K., Nayak, B.B., Venkateshwarlu, G., Balasubramanian, A., Devivaraprasad Reddy, A.D., & Basu, S. (2013). Changes in Instrumental and Sensory Characteristics of Tilapia Fish Steaks During Cold Blanching and Cooking Treatments. *The Bioscan*, 8(3), 887–892.
- Dien, H.A., Montolalu, R.I., & Berhimpon, S. (2019). Liquid smoke inhibits growth of pathogenic and histamine forming bacteria on skipjack fillets. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 278(1), 12018.
- Eizenberga, I., Terentjeva, M., Valciņa, O., Novoslavskij, A., Strazdiņa, V., Ošmjana, J., & Bērziņš, A. (2015). Microbiological quality of raw fish at retail market in Latvia. Proceedings of the 25th NJF Congress Nordic View to Sustainable Rural Development, 16–18 Jun. 2015, pp. 324–328.
- Hamada-Sato, N., Usui, K., Kobayashi, T., Imada, C., & Watanabe, E. (2005). Quality assurance of raw fish based on HACCP concept. *Food Control*, 16(4), 301–307. DOI: 10.1016/j.foodcont.2004.02.001.
- Herawati, E.R.N., Angwar, Susanto, A., & Kurniadi (2016). Effect of Brine Concentration on the Nutrient Content and Fatty Acid Profile of Canned Catfish [*Pangasius sutchi* (Fowler, 1937)]. *Aquatic Procedia*, 7, 85–91. DOI: 10.1016/j.aqpro.2016.07.011.
- Hitzel, A., Pöhlmann, M., Schwägele, F., Speer, K., & Jira, W. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in meat products smoked with different types of wood and smoking spices. *Food Chemistry*, 139(1–4), 955–962. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.02.011.
- Karaçam, H., Kutlu, S., & Köse, S. (2002). Effect of salt concentrations and temperature on the quality and shelf-life of brined anchovies. *International Journal of Food Science and Technology*, 37(1), 19–28. DOI: 10.1046/j.1365-2621.2002.00526.x.
- Kołodziejaska, I., & Sikorski, Z. (2004). Lipid oxidation and lysine availability in smoked Atlantic mackerel fillets and Baltic sprats. *Bulletin of the Sea Fisheries Institute* 3 (163), 13–21.
- Köse, S. (2010). Evaluation of Seafood Safety Health Hazards for Traditional Fish Products: Preventive Measures and Monitoring Issues. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10(1), 139–160. DOI: 10.4194/trjfas.2010.0120.

- Lingbeck, J.M., Cordero, P., O'Bryan, C.A., Johnson, M.G., Rieke, S.C., & Crandall, P.G. (2014). Functionality of liquid smoke as an all-natural antimicrobial in food preservation. *Meat Science*, 97(2), 197–206. DOI: 10.1016/j.meatsci.2014.02.003.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M.D., & Casas, C. (2010). Effect of freezing on the physicochemical, textural and sensorial characteristics of salmon (*Salmo salar*) smoked with a liquid smoke flavouring. *LWT – Food Science and Technology*, 43(6), 910–918. DOI: 10.1016/j.lwt.2010.01.026.
- Mohanty, B.P., Mahanty, A., Ganguly, S., Mitra, T., Karunakaran, D., & Anandan, R. (2019). Nutritional composition of food fishes and their importance in providing food and nutritional security. *Food Chemistry*, 293 (August 2016), 561–570. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.11.039.
- Pawul-Gruba, M., Michalski, M., & Osek, J. (2014). Determination of histamine in fresh and smoked fish commercially available in Poland. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 58(2), 301–304. DOI: 10.2478/bvip-2014-0046.
- Pop, I.M., & Frunzã, G. (2015). Study on the Nutritional Quality (*Scomber scomber*). *Scientific Papers-Animal Science Series*, 65(1), 143–147.
- Ruiz-Capillas, C. (2000). Quality of Frozen/Thawed Sprat (*Sprattus sprattus*) stored in cling film and aluminum foil at 4C. *Journal of Food Quality* 25, 1–11.
- Sampels, S. (2015a). The effects of processing technologies and preparation on the final quality of fish products. *Trends in Food Science and Technology*, 44(2), 131–146. DOI: 10.1016/j.tifs.2015.04.003.
- Sampels, S. (2015b). The Effects of Storage and Preservation Technologies on the Quality of Fish Products: A Review. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(6), 1206–1215. DOI: 10.1111/jfpp.12337.
- Serdaroglu, M., Baris, P., Urgu, M., Doostifard, E., & Yildiz-Turp, G. (2015). Quality changes of sardine fillets marinated with vinegar, grapefruit and pomegranate marinades. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Series Food Science and Technology*, 18(4) #09.
- Sérot, T., Baron, R., Cardinal, M., Catanéo, C., Knockaert, C., Bizec, B.L., Prost, C., Monteau, F., & Varlet, V. (2009). Assessment of the effects of the smoke generation processes and of smoking parameters on the organoleptic perception, the levels of the most odorant compounds and PAH content of smoked salmon fillets. Retrieved April 19, 2020, from <http://www.fao.org/tempref/docrep/fao/012/i0884b/i0884b02b.pdf>.
- Solanki, J., Parmar, H., Parmar, A., Parmar, E., & Masani, M. (2016). Freshness evaluation of fish by quality index method (QIM) and instrumental method at Veraval Fish Landing Centre. *International Journal of Processing and Post-Harvest Technology*, 7(1), 42–46. DOI: 10.15740/has/ijppht/7.1/42-46.
- Stołyhwo, A., Kołodziejka, I., & Sikorski, Z.E. (2006). Long chain polyunsaturated fatty acids in smoked Atlantic mackerel and Baltic sprats. *Food Chemistry*, 94(4), 589–595. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.11.050.
- Stołyhwo, A., & Sikorski, Z.E. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish – A critical review. *Food Chemistry*, 91(2), 303–311. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.06.012.
- Swastawati, F., Boesono, H., Susanto, E., & Setyastuti, A.I. (2016). Changes of Amino Acids and Quality in Smoked Milkfish [*Chanos chanos* (Forsk. 1775)] Processed by Different Redestillation Methods of Corncob Liquid Smoke. *Aquatic Procedia*, 7, 100–105. DOI: 10.1016/j.aqpro.2016.07.013.
- Swastawati, F., Susanto, E., Cahyono, B., & Trilaksono, W.A. (2012). Sensory Evaluation and Chemical Characteristics of Smoked Stingray (*Dasyatis Blekeery*) Processed by Using Two Different Liquid Smoke. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, (November 2016), 212–216. DOI: 10.7763/ijbbb.2012.v2.103.
- Tahsin, K.N., Soad, A.R., Ali, A.M., & Moury, I.J. (2017). A Review on the Techniques for Quality Assurance of Fish and Fish Products. *International Journal of Advanced Research in Science and Engineering*, 4, 4190–4206.
- Timberg, L., Koppel, K., Kuldjärv, R., & Paalme, T. (2011). Sensory and chemical properties of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) and Baltic herring (*Clupea harengus membras*) in different catching seasons. *Agronomy Research*, 9((Special Issue II), 489–494.
- Timberg, L., Koppel, K., Kuldjärv, R., & Paalme, T. (2014). Ripening and sensory properties of spice-cured sprats and sensory properties development. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 23(2), 129–145. DOI: 10.1080/10498850.2012.700003.
- Toledo, R.T. (2008). Wood Smoke Components and Functional Properties. In: D.E. Kramer and L. Brown (eds.), *International Smoked Seafood Conference Proceedings*. Alaska Sea Grant College Program, Fairbanks, pp. 55–61. DOI: 10.4027/isscp.2008.12.
- Usydus, Z., Szlifier-Richert, J., & Adamczyk, M. (2012). Variations in proximate composition and fatty acid profiles of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*). *Food Chemistry*, 130(1), 97–103. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.07.003.

- Varlet, V., Prost, C., & Serot, T. (2007). Volatile aldehydes in smoked fish: Analysis methods, occurrence and mechanisms of formation. *Food Chemistry*, 105(4), 1536–1556. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.03.041.
- Wu, L., Pu, H., & Sun, D.W. (2019). Novel techniques for evaluating freshness quality attributes of fish: A review of recent developments. *Trends in Food Science and Technology*, 83(July 2018), 259–273. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.12.002.
- Yanar, Y., Çelik, M., & Akamca, E. (2006). Effects of brine concentration on shelf-life of hot-smoked tilapia (*Oreochromis niloticus*) stored at 4 °C. *Food Chemistry*, 97(2), 244–247. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.03.043.
- Zakipour Rahimabadi, E., & Faralizadeh, S. (2016). Fatty acid composition of fresh and smoked Black and Caspian Sea sprat, *Clupeonella cultriventris* (Nordmann, 1840) treated with different salt composition. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 14(2), 117–124.
- Zugarramurdi, A., Parin, M.A., Gadaleta, L., Carrizo, G., & Lupin, H.M. (2004). The effect of improving raw material quality on product quality and operating costs: A comparative study for lean and fatty fish. *Food Control*, 15(7), 503–509. DOI: 10.1016/j.foodcont.2003.08.001.

Seasonal Variations in Baltic Sprat (*Sprattus sprattus balticus*) Chemical Composition and Their Impact on Smoked Sprat Quality

Santa Puke¹, Ruta Galoburda*¹

Food Institute, Faculty of Agriculture and Food Technology, Latvia University of Life Sciences and Technologies,
Rigas street 22, Jelgava, LV-3004, Latvia

This study aimed to evaluate the chemical composition of Baltic sprats throughout the fishing season (November–March) while examining the texture and color of smoked sprats produced after that. Smoked sprats were produced from fresh fish and fish from the same batches after one year of frozen storage and thawing. The protein content in raw sprats remained stable with lysine and leucine exhibiting the highest content among essential amino acids. The lipid content showed an inverse correlation with moisture content during fishing season. Throughout the fishing season, there was a notable reduction in fatty acid content, particularly in *n*3 fatty acids. The lowest values of atherogenicity and thrombogenicity indexes were recorded in the autumn sprats, while the hypocholesterolemic to hypercholesterolemic fatty acid ratio was the highest in this fish, indicating its higher nutritional value. The moisture content increased from 62.4 g/100 g in the fish from the autumn catch to 70.0 g/100 g in those from the spring; thereby, impacting the physical properties of smoked sprats such as texture, color, and pH. The observed decrease in hardness, as well as reduced redness and yellowness of smoked fish sourced from the spring catches was likely attributed to the higher moisture content. Smoked sprats produced from frozen sprats exhibited lower hardness and slightly darker color.

Keywords: color, seasonality, sprat, texture

ABBREVIATIONS

DL, drying loss; HH, hypocholesterolemic to hypercholesterolemic fatty acid ratio; IA, index of atherogenicity; IT, index of thrombogenicity; MUFA, monounsaturated fatty acids; PUFA, polyunsaturated fatty acids; SFA, saturated fatty acids; SL, smoking loss.

INTRODUCTION

Fish represents a vital source of nutrients essential for maintaining human health. Numerous scientific studies highlight the beneficial impact of fish consumption on various aspects of human well-being, particularly in cardiovascular disease prevention [Miličević *et al.*, 2022; Shalini *et al.*, 2021]. Among the range of fish

products, smoked fish holds a prominent position due to its traditional appeal and widespread popularity. The quality of raw sprats is the primary factor affecting the quality of the smoked product. However, it is well-established that the quality of fish, particularly within the fishing season, is subject to fluctuations influenced not only by the inherent quality of the raw material but also by factors such as the method of catch and storage conditions preceding further processing [Sabu & Sasidharan, 2020].

Typically, in the Baltic Sea, the sprat fishing season starts in September or October and ends in April or May. Fish flesh quality parameters are influenced by seasonality, sex, age, size, skin properties, and geographical location, all contributing to

*Corresponding Author:

Tel.: +371 29177803; e-mail: ruta.galoburda@lbtu.lv (R. Galoburda)

Submitted: 22 July 2024

Accepted: 29 October 2024

Published on-line: 21 November 2024



© Copyright by Institute of Animal Reproduction and Food Research of the Polish Academy of Sciences
© 2024 Author(s). This is an open access article licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

changes in its lipids and proteins [Abbas *et al.*, 2008]. In the spring, the Baltic sprat lipid content is low, but in the autumn (October, November), it reaches its highest level. The lipid and moisture contents influence texture, while protein content remains stable throughout the fishing season, although amino acid composition varies [Usydus *et al.*, 2012].

To ensure a year-round supply of raw material, sprats are frozen, but it is essential to maintain the stability of the nutritional composition in fish during freezing and storage. Freezing is a preservation method that ensures longer shelf-life of fish but causes structural damage to muscle cells, leading to changes in meat quality. Before use, frozen fish needs to be thawed, which alters its sensory attributes and nutritional value [Trigo *et al.*, 2018]. Proper thawing aims to minimize quality changes, but impacts texture, moisture loss, and microbiological activity [Yang *et al.*, 2019]. The pH of fresh fish or thawed fish is close to neutral. Babikova *et al.* [2020] reported a positive correlation between pH, moisture content, and textural properties. The pH is also responsible for changes in fish color. The main physical changes which occur in fish upon processing are those observed in texture and color, which are the main factors influencing consumer acceptance [Abraha *et al.*, 2018].

While extensive literature exists regarding Atlantic fish and their processing techniques [Dawson *et al.*, 2018; Fernandes *et al.*, 2024; Jiang *et al.*, 2024], including smoking and quality enhancement methods [Güngören *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023; Sutikno *et al.*, 2019] and similar research on sardines and their practical applications [Scheuer *et al.*, 2024; Serdaroglu *et al.*, 2015], there is a dearth of data concerning Baltic sprats – a staple in many parts of Europe – and the seasonal variations in their quality. Sparse are also investigations on applying prior processing techniques to fresh and frozen fish for improvement of the production yield by mitigating smoking losses and minimizing drying in storage chambers while enhancing quality indicators such as texture, color, pH, sensory attributes, and microbiological safety.

In light of these gaps in knowledge, this study aimed to evaluate the chemical composition of Baltic sprats throughout the fishing season, while examining the texture and color of smoked sprats produced thereafter. Smoked sprats were produced from fresh fish and fish from the same batches after one year of frozen storage and thawing.

MATERIALS AND METHODS

■ Fish collection and processing

Fresh Baltic Sea sprats caught during the fishing season from November to March 2020 in the Baltic Sea FAO27, Ill.d.28.2 using a trawl were used in the present study. The fresh fish were transported to the producing company within 48 h, and the internal temperature of the fish was maintained at $2\pm 2^\circ\text{C}$. The fish belonged to freshness category A and size category 1 for sprats described in Council Regulation (EC) No. 2406/96 [EC Regulation, 1996]. Sprats were stored until processing in a container covered with ice (in a proportion of fish to ice of 1:3) at $2\pm 2^\circ\text{C}$ in a refrigerated room. Fish from the same batches were frozen and packed in plastic bags, then placed inside cardboard

boxes. To produce frozen sprats, fresh sprats were sorted by size and placed in polyethylene bags (with thickness not exceeding 0.15 mm) in 10-kg portions. These bags were placed on horizontal frames and quickly frozen at temperatures between -35°C and -39°C for at least 3 to 5 h using a tunnel freezer with periodic operation. The frozen sprats were then stored for one year at $-18\pm 2^\circ\text{C}$ with a relative humidity above 85%.

Frozen sprats, packaged in blocks within plastic bags, were thawed in a defrost chamber using water spray and hot water steam until their internal temperature reached $2\pm 2^\circ\text{C}$, a process took 1 to 2 h). Both fresh and frozen sprats were smoked in a batch-type hot smoking chamber (Reich Foodsystems, Urbach, Germany) using beech wood chips (with moisture below 15%, wood chip size 5–8 mm). Three independent batches of 300–350 g were prepared *per* sample type. The main parameters for the hot smoking process were 35–40 min of drying at 45 to 60°C , 10–12 min of cooking at 60 to 75°C , 2–5 min of steaming at 75 to 77°C , 10–15 min of adding smoke at 77 to 80°C and cooling to 10°C to facilitate cutting of heads or tails after smoking. All smoked fish samples were analyzed one day after smoking.

■ Analysis of fresh sprats

Moisture analysis of sprats was conducted following the method of International Organization for Standardization [ISO 1442:1997]. Briefly, a 3-g homogenized sample of fresh sprat carcass (without the head, blended into a paste) was mixed with 9 g of pre-heated sand. The mixture was dried at 150°C for 60 min until a constant weight was reached. After drying, the sample was placed in a desiccator to cool and then weighed.

The sprat pH analysis was performed using a pH meter (Jenway 3520, EU). To measure pH, a 1-g homogenized fish sample was mixed with 9 g of distilled water and immediately tested for pH.

The protein content was determined in triplicate using the Kjeldahl method [ISO 5983-2:2009], with 2 g of the sample analyzed on a Kjeltac 2300 automatic analyzer (Foss Analytical, Höganäs, Sweden). The protein content of sprats (g/100 g) was calculated using a nitrogen conversion factor of 6.25.

The lipid content of the raw fish was measured in triplicate *via* Soxhlet extraction using an Soxtec Avanti 2050 instrument (Foss Analytical, Höganäs, Sweden) and petroleum ether, following a standard procedure [ISO 1443:1973].

Amino acid and fatty acid profiles were analyzed in the accredited laboratory J. S. Hamilton Sp. z.o.o. (Gdynia, Poland). All results were expressed as g/100 g of product. The fatty acid profile was determined using gas chromatography after fatty acid transmethylation under alkaline conditions according to standard procedures [ISO 12966-1:2015-01; ISO 12966-2:2017-05; ISO 12966-4:2015-07].

The ratio between the saturated fatty acids (SFA) and the unsaturated fatty acids (UFA) was demonstrated by the index of atherogenicity (IA). This index was initially established in 1991 by Ulbricht & Southgate [1991], and can be calculated from Equation (1):

$$IA = \frac{4 \times C14:0 + C16:0}{MUFA + PUFA_{n6} + PUFA_{n3}} \quad (1)$$

where: MUFA means the sum of monounsaturated fatty acids, PUFA_{n6} is the sum of *n*6 polyunsaturated fatty acids and PUFA_{n3} is the sum of *n*3 polyunsaturated fatty acids.

The index of thrombogenicity (IT) represents the ratio between pro-thrombogenic (SFA) and anti-thrombogenic fatty acids (MUFA, PUFA_{n6}, and PUFA_{n3}), and was calculated using Equation (2):

$$IT = \frac{C14:0 + C16:0 + C18:0}{0.5 \times MUFA + 0.5 \times PUFA_{n6} + 3 \times PUFA_{n3} + \frac{PUFA_{n3}}{PUFA_{n6}}} \quad (2)$$

The hypocholesterolemic to hypercholesterolemic fatty acid ratio (HH index), as detailed in the study by Chen & Liu [2020], interprets the dynamics of cholesterol metabolism and was calculated using Equation (3):

$$HH = \frac{\frac{C18:1n9 + C18:2n6 + C18:3n3}{C14:0 + C16:0} + \frac{C20:5n3 + C22:5n3 + C22:6n3}{C14:0 + C16:0}}{1} \quad (3)$$

Proteinogenic amino acid profile was analyzed as outlined in [PB-53/HPLC ed. II of 30.12.2008], where aspartic acid was the sum of asparagine, aspartic acid and its salts; glutamic acid was the sum of glutamine, glutamic acid and its salts; cysteine was the sum of cystine and cysteine.

■ Analysis of smoked sprats

Moisture content and pH of smoked sprats were evaluated according to the same methods as applied to fresh sprats.

The smoking losses (SL) were calculated using weight (*W*) in g before and after smoking, as shown in Equation (4):

$$SL (\%) = \frac{W_{\text{before smoking}} - W_{\text{after smoking}}}{W_{\text{before pretreatment}}} \times 100 \quad (4)$$

The drying losses (DL) are observed during smoked sprat cooling and storage. Therefore, for the study purposes, fish after smoking was stored in perforated plastic boxes at 2±1°C for cooling. The DL was determined 24 h after smoking and calculated according to the Equation (5):

$$DL (\%) = \frac{W_{\text{before storage}} - W_{\text{after storage}}}{W_{\text{before storage}}} \times 100 \quad (5)$$

The texture analysis was conducted using a Texture Analyzer TX. HD Plus, equipped with the Warner-Bratzler knife blade set (Stable Microsystems, Godalming, UK). Before analysis, each smoked fish specimen was cut to remove the bone, resulting in two separate pieces of smoked sprat fillet. The width of each fillet was measured before cutting and entered into the software. Subsequently, each fillet was placed longitudinally on the slotted platform of the texture analyzer. The blade was then set to move at a speed of 2 mm/s for a distance of 10 mm. This process

yielded the cutting strength (measured in N/mm), indicating the firmness of the fish. Seven measurements were performed for each sample.

The color assessment was conducted using a ColorTec-PCM color meter (Accuracy Microsensors Inc., Vernon Hills, IL, USA) equipped with Color Tec-Color Soft QCW software. Color measurements were taken on the surface of 5 to 7 smoked fish specimens, with no more than two different locations measured on each fish side. A total of 10 measurements were obtained, capturing variations across the samples. In the CIEL*a*b* system, the value *L** represents lightness on a scale from 0 to 100, ranging from black to white, while the value *a** indicates redness (+) or greenness (-), and the value *b** reflects yellowness (+) or blueness (-).

■ Statistical analysis

Samples underwent triplicate testing, except for color and textural parameters, which were analyzed with at least 7 repetitions. Means and standard deviations were calculated using MS Office Excel 2016 (Microsoft, Redmond, WA, USA) software. Analysis of variance (ANOVA) and *t*-tests were conducted using XLSTAT 2020 (Addinsoft, New York, USA). Comparisons were made at a significance level of *p*≤0.05. To investigate the relationship between chemical compositions and fishing periods, correspondence analysis (CA) was employed. Differences in categorical variables were analyzed using the *t*-test (*p*≤0.05).

RESULTS AND DISCUSSION

■ Composition of fresh Baltic sprats depending on the season

The nutritional composition of sprats varied significantly across individual periods of the fishing season (Table 1). This study revealed a high moisture content in the sprats caught during the spring, which was consistent with findings from other studies [Timberg *et al.*, 2011; Usydus *et al.*, 2012], while the highest lipid content was found in the sprats from the autumn catch when the moisture content was the lowest. Results showed that the protein content remained stable throughout the season. According to Rasul *et al.* [2021] the variations in fish composition are influenced by environmental factors such as water temperature, pH, salinity, and food availability during the season. The moisture content varies due to osmoregulation during the migration process. Regarding lipids, it is known that fish utilize those as an energy source during certain periods. Additionally, changes in fish composition are also affected by factors such as fish species, age, size, sex, habitat, and breeding season [Chen & Liu, 2020; Jiang *et al.*, 2024; Usydus *et al.*, 2012].

Sprats were recognized as a source of proteins with valuable amino acid profile. The highest contents among essential amino acids were found for lysine and leucine (Table 2). During the fishing seasons, noteworthy changes occurred in content of histidine, which decreased from 0.47 g/100 g in the autumn to 0.34 g/100 g in the spring. The highest contents were observed for non-essential amino acids such as aspartic acid and glutamic acid, which is consistent with the findings reported by Vázquez

Table 1. Fresh sprat composition across the fishing season.

Variable	Autumn	Winter	Spring
Protein content (g/100 g)	16.4±1.3 ^a	14.9±1.2 ^a	16.8±1.3 ^a
Lipid content (g/100 g)	19.2±1.7 ^a	12.9±1.1 ^b	12.1±1.1 ^b
Moisture (g/100 g)	62.4±1.2 ^b	69.2±1.2 ^a	70.0±1.2 ^a

Average value ($n=3$) ± standard deviation. Different letters in the same row show significant differences at $p \leq 0.05$ (t-test).

Table 2. Amino acid content of sprats across the fishing season (g/100 g of product).

Amino acids	Autumn	Winter	Spring
Non-essential amino acids			
Arginine (Arg)	0.86±0.14 ^a	0.92±0.15 ^a	0.86±0.14 ^a
Aspartic acid (Asp)	1.36±0.22 ^a	1.16±0.19 ^a	1.14±0.18 ^a
Cysteine (Cys)	0.11±0.02 ^a	0.10±0.02 ^b	0.10±0.02 ^b
Glutamic acid (Glu)	2.02±0.32 ^a	2.13±0.34 ^a	1.98±0.32 ^a
Glycine (Gly)	0.73±0.12 ^a	0.76±0.12 ^a	0.74±0.12 ^a
Serine (Ser)	0.57±0.09 ^a	0.57±0.06 ^a	0.56±0.09 ^a
Essential amino acids			
Histidine (His)	0.47±0.08 ^a	0.38±0.06 ^b	0.34±0.05 ^b
Isoleucine (Ile)	0.58±0.09 ^a	0.59±0.09 ^a	0.58±0.09 ^a
Leucine (Leu)	1.07±0.17 ^a	1.14±0.17 ^a	1.11±0.18 ^a
Lysine (Lys)	1.25±0.20 ^a	1.25±0.21 ^a	1.24±0.20 ^a
Methionine (Met)	0.44±0.07 ^a	0.46±0.08 ^a	0.46±0.07 ^a
Phenylalanine (Phe)	0.57±0.09 ^a	0.58±0.09 ^a	0.58±0.09 ^a
Threonine (Thr)	0.65±0.10 ^a	0.67±0.11 ^a	0.64±0.10 ^a

Average value ($n=3$) ± standard deviation. Different letters in a row show significant differences at $p \leq 0.05$ (t-test).

et al. [2023]. Sprats contain a significant amount of red muscle, which correlates with a higher content of free amino acids [Bodin *et al.*, 2022]. This is influenced by pH, which in fresh sprats is higher in the winter, resulting in reduced decarboxylation of certain amino acids [Jääskeläinen *et al.*, 2023].

Throughout the fishing season, there was a notable reduction in fatty acid content, particularly in $n3$ fatty acids, which exhibited a threefold decrease (Table 3, Table S1 in Supplementary Materials). Specifically, total $n3$ fatty acids decreased from 6.3 g/100 g in the autumn to 1.9 g/100 g in the spring. As highlighted by Merdzhanova *et al.* [2018], sprats, being oily fish, are naturally rich in $n3$ fatty acids. The highest levels of $n3$ fatty acids were determined in the sprats caught in the autumn, indicating their elevated nutritional value during this period. This seasonal variation can be attributed to the weakening of protein-lipid linkages and reduction in lipid autoxidation as season progresses, as suggested by Beltrán & Moral [1991].

The primary fatty acids in sprats predominantly consist of $n3$ fatty acids, a finding consistent with previous research [Scheuer *et al.*, 2024]. In autumn, the fatty acid composition

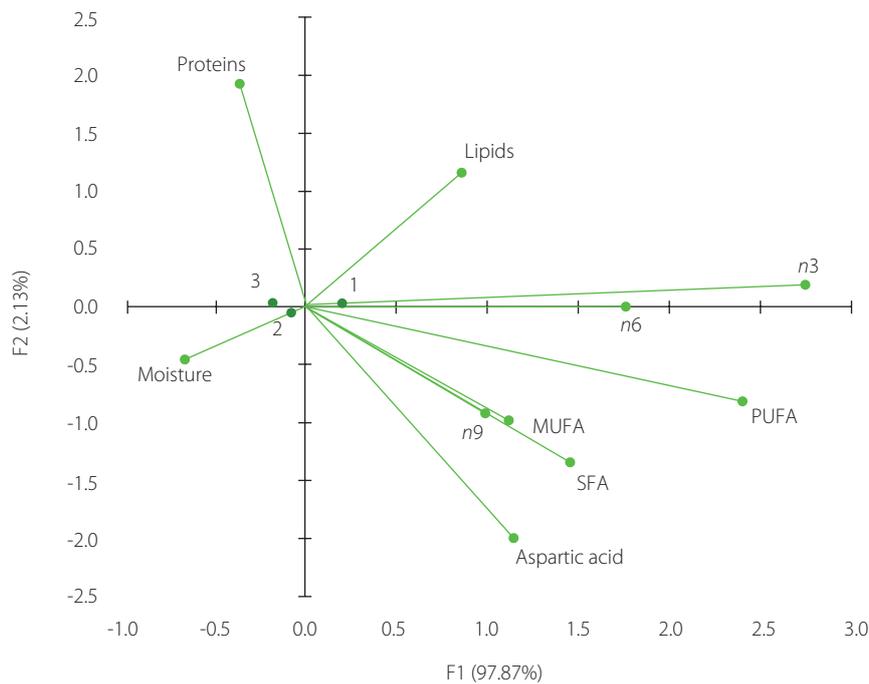
follows the pattern PUFA > MUFA > SFA. By spring, this pattern shifts, with MUFA becoming dominant followed by SFA and PUFA. This seasonal variation differed from the findings reported by Merdzhanova *et al.* [2018], but may be explained by changes in the sprat diet during spring, particularly a lower intake of lipids and a higher MUFA content. This suggests a reduced presence of cold-water copepods, which are typically part of the sprat diet in colder months. The seasonal changes in fatty acid composition were further confirmed by Jiang *et al.* [2024], reinforcing the idea that diet and environmental factors significantly influence the nutritional profile of sprats throughout the fishing season.

The plot diagram (Figure 1) illustrating the association between the analyzed periods of the fishing season and chemical composition shows that 97.87% of the variability was attributed to factor 1 (F1), while 2.13% was attributed to factor 2 (F2). Moisture and $n3$ fatty acid contents were the most important contributors to F1, each with a contribution of 0.252. In turn, protein content was the most significant contributor to F2, with a contribution of 0.522. The correspondence analysis indicates

Table 3. Fatty acid groups in sprats across the fishing season (g/100 g of product).

Variable	Autumn	Winter	Spring
Total saturated fatty acids (SFA)	4.9±0.6 ^a	3.2±0.4 ^b	2.3±0.3 ^c
Total monounsaturated fatty acids (MUFA)	6.6±0.9 ^a	4.6±0.6 ^b	3.6±0.5 ^c
Total polyunsaturated fatty acids (PUFA)	7.0±0.9 ^a	3.6±0.5 ^b	2.2±0.3 ^c
Total n3 fatty acids	6.3±0.8 ^a	3.1±0.4 ^b	1.9±0.2 ^c
Total n6 fatty acids	0.7±0.1 ^a	0.4±0.1 ^b	0.3±0.1 ^b
Total n9 fatty acids	4.9±0.6 ^a	3.5±0.5 ^b	2.8±0.4 ^c

Average value (n=3) ± standard deviation. Different letters in a row show significant differences at $p \leq 0.05$ (t-test).

**Figure 1.** Correspondence analysis (CA) plot using chemical compositions and periods across the fishing season, including autumn (1), winter (2), and spring (3).

a linear relationship between moisture and lipid contents. Winter and spring fish were more similar in their chemical composition profiles, whereas the autumn fish showed more pronounced differences.

The nutritional value of fish is often assessed based on the PUFA/SFA ratio, which demonstrates the balance between polyunsaturated and saturated fatty acids. For sprats, this ratio ranged from 1.42 to 0.95 towards the end of the fishing season, while for other fish species, it varies from 0.5 to 1.62 [Chen & Liu, 2020]. The IA, which indicates the relationship between saturated and unsaturated fatty acids, increased from 0.43 to 0.66 during the whole fishing season (Table 4). Its lower value suggests a healthier lipid profile, implicated in a reduced risk of heart disease development. In turn, the IT of the sprats ranged from 0.14 to 0.21. This index, reflects the ratio between saturated fatty acids and the combined amount of monounsaturated fatty acids, n6, and n3 fatty acids. Lower IT values are associated

with a reduced risk of cardiovascular problems due to reduced proportion of saturated fatty acids, which may increase the risk of clot formation. Łuczyńska *et al.* [2017] determined its values at 0.70 for herring and 0.31 for carp, with a range of 0.14 to 0.87 for most fish species. Furthermore, the HH index, which characterizes cholesterol metabolism, fluctuated throughout the fishing season (Table 4). Its higher value indicates a lipid profile that is more beneficial for lowering cholesterol levels, thus promoting better cardiovascular health.

The lowest values of atherogenicity and thrombogenicity indices were recorded in the autumn sprats, while the HH index was the highest in this season, indicating a higher nutritional value of the sprats. According to Chen & Liu [2020], IA and IT are the most commonly used to assess the composition of fatty acids. However, while these indices can be useful for comparing foods, no specific recommended values have been developed.

Table 4. Nutritional indices of sprats across the fishing season.

Index	Autumn	Winter	Spring
Index of atherogenicity (IA)	0.43±0.04 ^b	0.48±0.03 ^b	0.66±0.03 ^a
Index of thrombogenicity (IT)	0.14±0.04 ^c	0.15±0.02 ^b	0.21±0.02 ^a
Hypocholesterolemic to hypercholesterolemic fatty acid ratio (HH)	2.52±0.02 ^a	2.44±0.02 ^b	2.50±0.02 ^a

Average value ($n=3$) ± standard deviation. Different letters in a row show significant differences at $p \leq 0.05$ (t -test).

Table 5. The pH of raw sprats and physicochemical characteristics of smoked sprats across the fishing season.

Variable	Autumn		Winter		Spring	
	Fresh	Frozen	Fresh	Frozen	Fresh	Frozen
pH of raw sprats	6.70±0.02 ^b	6.24±0.02 ^c	6.98±0.02 ^a	6.50±0.03 ^{bc}	6.93±0.06 ^a	6.15±0.01 ^c
pH of smoked sprats	7.01±0.01 ^a	6.48±0.07 ^b	7.06±0.05 ^a	6.70±0.17 ^b	7.12±0.02 ^a	6.52±0.08 ^b
Moisture of smoked sprats (g/100 g)	62.4±0.01 ^c	62.5±0.05 ^c	65.0±0.03 ^b	61.6±0.05 ^d	67.50±0.03 ^a	62.20±0.02 ^c
Smoking losses (%)	29.57±0.06 ^a	22.30±0.03 ^c	25.90±0.04 ^b	17.30±0.03 ^d	22.10±0.02 ^c	17.30±0.04 ^d
Drying losses (%)	1.60±0.06 ^a	1.04±0.10 ^c	1.55±0.13 ^a	1.19±0.04 ^c	1.77±0.03 ^a	1.44±0.05 ^b

Average value ($n=3$) ± standard deviation. Different letters in a row show significant differences at $p \leq 0.05$ (t -test).

■ Physicochemical characteristics of smoked sprats

Similar to fresh fish, the significantly higher moisture content was determined in smoked sprats produced from the fish caught during the spring season and the highest lipid content in those from the autumn catch fish, when the moisture content was the lowest (Table 5). However, smoked sprats produced from frozen fish did not exhibit the same pattern. Reduced moisture content was observed in the smoked sprats produced from frozen winter and especially frozen spring fish compared to those produced from fresh fish. This difference may be related to the higher moisture content and distinctive water distribution patterns in raw fish tissue [Loje *et al.*, 2007], coupled with increased tissue damage induced by ice crystals [Martinez *et al.*, 2012; Ruiz-Alonso *et al.*, 2021]. Our study results indicate that a higher moisture loss occurred during freezing, subsequent frozen storage, and thawing in the sprat samples with a higher initial moisture content. This resulted in lower smoking and drying losses in these samples compared to their fresh counterparts (Table 5).

The pH of sprats was affected by both frozen storage and smoking. Following one year of frozen storage, a decrease in pH was noted, with the most significant decline observed in the sprats caught in the spring season (Table 5). Conversely, smoking led to an increase in the pH of the sprats compared to that of raw fish. The impact of analyzed periods of the fishing season was evident in the moisture content of the smoked fish, as well as in smoking and drying losses. In production, smoking losses typically range from 35% to 50%. The results below 30% are considered excellent, while losses exceeding 50% are deemed unacceptable.

The color values L^* , a^* , and b^* determined for the smoked sprats changed throughout the fishing season, indicating differences in the product made from fresh or frozen fish (Figure 2). When comparing smoked sprats produced from fresh vs. frozen sources, distinct differences in redness (a^*) and yellowness (b^*) were evident. The color of the fish changes during heat treatment, primarily influenced by the non-enzymatic Maillard reaction [Liu *et al.*, 2022]. During heat treatment, protein reduces the porosity in the product's structure and increases opacity, thereby enhancing light reflection. It is well known that opacity increases when myosin and actin denature [Valentim *et al.*, 2024]. Smoking significantly decreases lightness and increases yellowness but has less impact on redness [Astruc *et al.*, 2022]. The yellowness and redness were observed to be lower in smoked spring fish, likely due to the lower lipid content in raw fish, which may correlate with a reduced concentration of fat-soluble pigments [Nie *et al.*, 2011]. Significantly lower redness was also found for Atlantic mackerel when comparing fresh and frozen fillets [Fernandes *et al.*, 2024]. When comparing fresh and frozen sprats, the color changes as the sprats are frozen and during storage, pigments from fish surface are released from tissues and begin oxidation, causing the sprat tissue to darken and fade.

The smoked sprats produced from fresh sprats caught in the autumn exhibited higher hardness, measuring 0.99 N/mm, in contrast to those produced from fresh spring catch fish, for which 0.49 N/mm was recorded (Figure 3). Throughout the fishing season, texture parameters decreased by at least two times. Likewise, smoked sprats manufactured from frozen sprats demonstrated a decrease in hardness across the seasons.

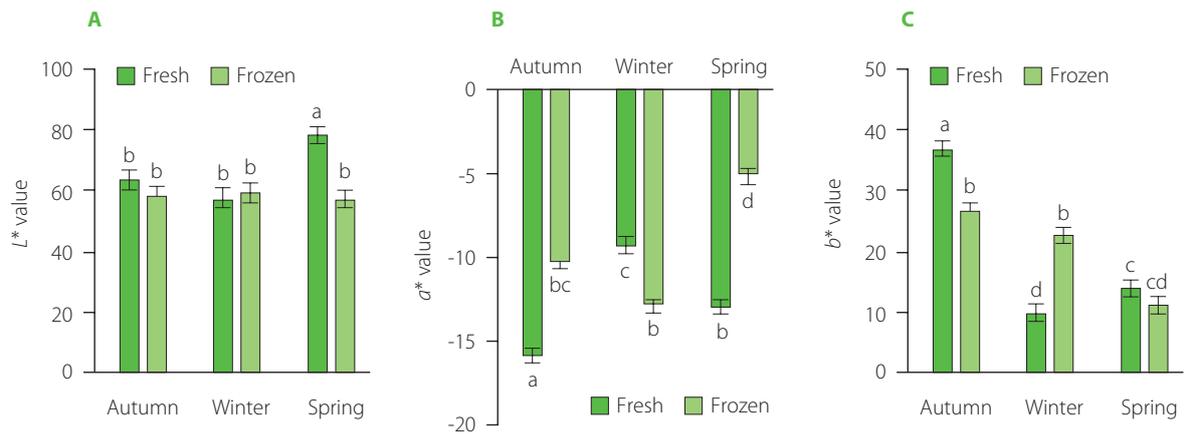


Figure 2. Color values determined for smoked sprats produced from fresh or frozen sprats: (A) lightness value, L^* ; (B) redness value, a^* ; (C) yellowness value, b^* . Bars show average value ($n=7$). Error bars represent standard deviation. Different letters above/below bars show significant differences $p \leq 0.05$ (t -test).

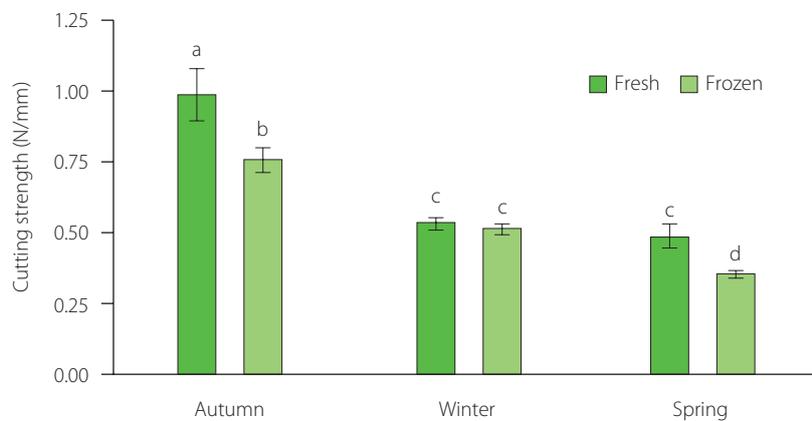


Figure 3. Texture of smoked sprats produced from fresh or frozen sprats. Bars show average value ($n=10$). Error bars represent standard deviation. Different letters above bars show significant differences at $p \leq 0.05$ (t -test).

At the beginning of the fishing season, the hardness was at 0.77 N/mm, whereas by the fishing season's end, it decreased to 0.36 N/mm.

Our study results suggest that smoked sprats produced from the fresh autumn fish exhibited the highest texture values. Texture characteristics may be related to moisture and lipid content; as excessive lipid content can lead to decreased muscle strength [Jiang *et al.*, 2024]. Changes in hardness can result from muscle shear resistance, protein extraction capacity, solubility, and viscosity changes during frozen storage [Xie *et al.*, 2023]. Conversely, the reduced hardness observed in smoked sprats manufactured from the spring catch may be attributed to the higher moisture content in raw sprats. This increase in moisture could lead to a decrease in water-holding capacity due to protein denaturation and aggregation caused by ice crystals [Martinez *et al.*, 2010]. To address this issue, various strategies can be employed to improve the water-holding capacity, such as salting and brining before smoking, which should be further investigated.

CONCLUSIONS

Baltic sprats are nutrient-rich fish, consistently high in protein throughout the fishing season. However, their lipid content undergoes significant changes over the season, significantly decreasing from autumn to spring. Autumn-caught sprats

showed the highest $n3$ levels and the most favorable lipid profile, suggesting greater nutritional value during this period. In spring, the moisture content increased, which affected the physical characteristics of smoked sprats, including texture, color, and pH. The reduced hardness, along with reduced redness and yellowness in smoked sprats produced from the fish caught in the spring was likely a result of the increased moisture content. To ensure consistent quality in smoked sprats year-round, future research should focus on strategies to enhance the quality of spring catches.

SUPPLEMENTARY MATERIALS

The following are available online at <https://journal.pan.olsztyn.pl/Seasonal-Variations-in-Baltic-Sprat-Sprattus-sprattus-balticus-Chemical-Composition,195389,0,2.html>; Table S1. Fatty acid profile in Baltic sprats across the fishing season (g/100 g of product).

RESEARCH FUNDING

The research was financially supported by Latvia University of Life Sciences and Technologies (project Z43).

CONFLICT OF INTERESTS

The authors have no conflict of interest to declare.

ORCID IDs

R. Galoburda
S. Puke<https://orcid.org/0000-0002-5804-516X>
<https://orcid.org/0000-0003-1420-4760>

REFERENCES

- Abbas, K.A., Mohamed, A., Jamilah, B., Ebrahimiyan, M. (2008). A review on correlations between fish freshness and pH during cold storage. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 4(4), 416–421. <https://doi.org/10.3844/ajbbsp.2008.416.421>
- Abraha, B., Admassu, H., Mahmud, A., Tsighe, N., Shui, X.W., Fang, Y. (2018). Effect of processing methods on nutritional and physico-chemical composition of fish: a review. *MOJ Food Processing & Technology*, 6(4), 376–382. <https://doi.org/10.15406/mojft.2018.06.00191>
- Astruc, T., Vénien, A., Clerjon, S., Favier, R., Loison, O., Mirade, P.S., Portanguen, S., Rouel, J., Lethiec, M., Germond, A. (2022). Effect of dry salt versus brine injection plus dry salt on the physicochemical characteristics of smoked salmon after filleting. *Heliyon*, 8(11), art. no. e11245. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11245>
- Babikova, J., Hoeche, U., Boyd, J., Noci, F. (2020). Nutritional, physical, microbiological, and sensory properties of marinated Irish sprat. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 22, art. no. 100277. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2020.100277>
- Beltrán, A., Moral, A. (1991). Changes in fatty acid composition of fresh and frozen sardine (*Sardina pilchardus* W.) during smoking. *Food Chemistry*, 42(1), 99–109. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(91\)90010-L](https://doi.org/10.1016/0308-8146(91)90010-L)
- Bodin, N., Amiel, A., Fouché, E., Sardenne, F., Chassot, E., Debrauwer, L., Guillou, H., Tremblay-Franco, M., Canlet, C. (2022). NMR-based metabolic profiling and discrimination of wild tropical tunas by species, size category, geographic origin, and on-board storage condition. *Food Chemistry*, 371, art. no. 131094. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131094>
- Chen, J., Liu, H. (2020). Nutritional indices for assessing fatty acids: A mini-review. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(16), art. no. 5695. <https://doi.org/10.3390/ijms21165695>
- Dawson, P., Al-Jeddawi, W., Remington, N. (2018). Effect of freezing on the shelf life of salmon. *International Journal of Food Science*, 2018, 12, art. no. 1686121. <https://doi.org/10.1155/2018/1686121>
- EC Regulation No 2406/96. Council Regulation (EC) No 2406/96 of 26 November 1996 laying down common marketing standards for certain fishery products. *Official Journal of the European Communities*, 23.12.96, No L 334/1.
- Fernandes, C.M., Sveinsdóttir, H.J., Tómasson, T., Arason, S., Gudjónsdóttir, M. (2024). Impact of frozen storage on quality and cold storage stability of smoked deep-skinned fillets from well-fed Atlantic mackerel. *Journal of Food Composition and Analysis*, 125, art. no. 105771. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105771>
- Güngören, A., Patir, B., Özpolat, E. (2023). The effect of propolis application on quality properties of vacuum-packed hot smoked rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*, Walbaum 1792) fillets during cold storage. *LWT – Food Science and Technology*, 184, art. no. 115084. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115084>
- ISO 1442:1997. Meat and meat products — Determination of moisture content (Reference method). The International Organization for Standardization.
- ISO 1443:1973. Meat and meat products — Determination of total fat content. The International Organization for Standardization.
- ISO 5983-2:2009. Animal feeding stuffs — Determination of nitrogen content and calculation of crude protein content. The International Organization for Standardization.
- ISO 12966-1:2015-01. Animal and vegetable fats and oils — Gas chromatography of fatty acid methyl esters. Part 1: Guidelines on modern gas chromatography of fatty acid methyl esters. The International Organization for Standardization.
- ISO 12966-2:2017. Animal and vegetable fats and oils — Gas chromatography of fatty acid methyl esters. Part 2: Preparation of methyl esters of fatty acids. The International Organization for Standardization.
- ISO 12966-4:2015. Animal and vegetable fats and oils — Gas chromatography of fatty acid methyl esters Part 4: Determination by capillary gas chromatography. The International Organization for Standardization.
- Jääskeläinen, E., Säde, E., Rönkkö, T., Hultman, J., Johansson, P., Riekkola, M.L., Björkroth, J. (2023). Marination increased tyramine levels in rainbow trout fillet strips packaged under modified atmosphere. *Food Microbiology*, 109, art. no. 104099. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2022.104099>
- Jiang, Q., Chen, H., Gao, P., Yu, P., Yang, F., Wang, L., Xia, W. (2024). Seasonal variations in the channel catfish (*Ictalurus punctatus*): Nutritional composition, texture, and physicochemical properties of myofibrillar protein. *Food Bioscience*, 59, art. no. 104034. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104034>
- Liu, L., Jiao, W., Xu, H., Zheng, J., Zhang, Y., Nan, H., Huang, W. (2023). Effect of rapid freezing technology on quality changes of freshwater fish during frozen storage. *LWT – Food Science and Technology*, 189, art. no. 115520. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115520>
- Liu, S., Sun, H., Ma, G., Zhang, T., Wang, L., Pei, H., Li, X., Gao, L. (2022). Insights into flavor and key influencing factors of Maillard reaction products: A recent update. *Frontiers in Nutrition*, 9, art. no. 973677. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.973677>
- Loje, H., Jensen, K.N., Hyldig, G., Nielsen, N.H., Nielsen, J. (2007). Changes in liquid holding capacity, water distribution and microstructure during chill storage of smoked salmon. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(14), 2684–2691. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3031>
- Łuczyńska, J., Paszczyk, B., Nowosad, J., Łuczyński, M.J. (2017). Mercury, fatty acids content and lipid quality indexes in muscles of freshwater and marine fish on the polish market. Risk assessment of fish consumption. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10), art. no. 1120. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101120>
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M.D., Casas, C. (2010). Effect of freezing on the physicochemical, textural and sensorial characteristics of salmon (*Salmo salar*) smoked with a liquid smoke flavouring. *LWT – Food Science and Technology*, 43(6), 910–918. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.026>
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M.D., Pin, C., Casas, C. (2012). Physicochemical, sensorial and textural characteristics of liquid-smoked salmon (*Salmo salar*) as affected by salting treatment and sugar addition. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(5), 1086–1096. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.02945.x>
- Merdzhanova, A., Dobрева, D.A., Panayotova, V. (2018). The comparison of proximate composition, fatty acids and fat-soluble vitamins content of the black sea sprat (*Sprattus Sprattus*) during catching seasons. *Annals Food Science and Technology*, 19(2), 191–199.
- Miličević, T., Romanić, S.H., Popović, A., Mustać, B., Đinović-Stojanović, J., Jovanović, G., Relić, D. (2022). Human health risks and benefits assessment based on OCPs, PCBs, toxic elements and fatty acids in the pelagic fish species from the Adriatic Sea. *Chemosphere*, 287(Part 1), art. no. 132068. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132068>
- Nie, X.P., Zie, J., Häubner, N., Tallmark, B., Snoeijs, P. (2011). Why Baltic herring and sprat are weak conduits for astaxanthin from zooplankton to piscivorous fish. *Limnology and Oceanography*, 56(3), 1155–1167. <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.3.1155>
- PB-53/HPLC ed. II of 30.12.2008. Agriculture products. Amino acids profile. High performance liquid chromatography method with spectrophotometric detection (HPLC-UV/Vis) and diode array detection (HPLC-DAD).
- Rasul, M., Jahan, I., Yuan, C., Sarkar, M., Bapary, M., Baten, M., Shah, A. (2021). Seasonal variation of nutritional constituents of some freshwater and marine fishes of South Asian Countries: A critical review. *Fundamental and Applied Agriculture*, 6(2), 193–209. <https://doi.org/10.5455/faa.65131>
- Ruiz-Alonso, S.A., Girón-Hernández, L.J., López-Vargas, J.H., Muñoz-Ramírez, A.P., Simal-Gandara, J. (2021). Optimizing salting and smoking conditions for the production and preservation of smoked-flavoured tilapia fillets. *LWT – Food Science and Technology*, 138, art. no. 110733. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110733>
- Sabu, S., Sasidharan, A. (2020). Impact of fishing on freshness and quality of seafood: A review. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, 8(2), 193–198.
- Scheuer, F., Sterzelecki, F.C., Wagner, R., Xavier, A.C., de Souza, M.P., Brasil, E.M., Fracalossi, D., Cerqueira, V.R. (2024). Proximate and fatty acids composition in the muscle of wild and farmed sardine (*Sardinella brasiliensis*). *Food Chemistry Advances*, 4, art. no. 100637. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2024.100637>
- Serdaroglu, M., Baris, P., Urgan, M., Doostifard, E., Yildiz-Turp, G. (2015). Quality changes of sardine fillets marinated with vinegar, grapefruit and pomegranate marinades. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Series Food Science and Technology*, 18(4), art. no. 09.
- Shalini, R., Jayasekaran, G., Shakila, R.J., Sundhar, S., Arisekar, U., Jawahar, P., Aanand, S., Sivaraman, B., Malini, A.H., Surya, T. (2021). Dietary intake of trace elements from commercially important fish and shellfish of Thoothukudi along the southeast coast of India and implications for human health risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 173(Part A), art. no. 113020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113020>
- Sutikno, L.A., Bashir, K.M.I., Kim, H., Park, Y., Won, N.E., An, J.H., Jeon, J.H., Yoon, S.J., Park, S.M., Sohn, J.H., Kim, J.S., Choi, J.S. (2019). Improvement in physicochemical, microbial, and sensory properties of common squid (*Todarodes pacificus* Steenstrup) by superheated steam roasting in combination with smoking treatment. *Journal of Food Quality*, 2019, art. no. 8721725. <https://doi.org/10.1155/2019/8721725>

37. Timberg, L., Koppel, K., Kuldj r, R., Paalme, T. (2011). Sensory and chemical properties of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) and Baltic herring (*Clupea harengus membras*) in different catching seasons. *Agronomy Research*, 9(SI II), 489–494.
38. Trigo, M., Rodríguez, A., Dovale, G., Past n, A., Vega-Gálvez, A., Aubourg, S.P. (2018). The effect of glazing based on saponin-free quinoa (*Chenopodium quinoa*) extract on the lipid quality of frozen fatty fish. *LWT – Food Science and Technology*, 98, 231–236.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.031>
39. Ulbricht, T.L.V., Southgate, D.A.T. (1991). Coronary heart disease: seven dietary factors. *The Lancet*, 338(8773), 985–992.
[https://doi.org/10.1016/0140-6736\(91\)91846-M](https://doi.org/10.1016/0140-6736(91)91846-M)
40. Usydus, Z., Szlifder-Richert, J., Adamczyk, M. (2012). Variations in proximate composition and fatty acid profiles of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*). *Food Chemistry*, 130(1), 97–103.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.003>
41. Valentim, J., Afonso, C., Gomes, R., Gomes-Bispo, A., Prates, J.A.M., Bandarra, N. M., Cardoso, C. (2024). Influence of cooking methods and storage time on colour, texture, and fatty acid profile of a novel fish burger for the prevention of cognitive decline. *Helijon*, 10(5), art. no. 27171.
<https://doi.org/10.1016/j.helijon.2024.e27171>
42. Vázquez, J.A., Valcarcel, J., Sapatinha, M., Bandarra, N.M., Mendes, R., Pires, C. (2023). Effect of the season on the production and chemical properties of fish protein hydrolysates and high-quality oils obtained from gurnard (*Trigla spp.*) by-products. *LWT – Food Science and Technology*, 177, art. no. 114576.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114576>
43. Xie, X., Zhai, X., Chen, M., Li, Q., Huang, Y., Zhao, L., Wang, Q., Lin, L. (2023). Effects of frozen storage on texture, chemical quality indices and sensory properties of crisp Nile tilapia fillets. *Aquaculture and Fisheries*, 8(6), 626–633.
<https://doi.org/10.1016/j.aaf.2022.11.007>
44. Yang, H., Chen, Q., Cao, H., Fan, D., Huang, J., Zhao, J., Yan, B., Zhou, W., Zhang, W., Zhang, H. (2019). Radiofrequency thawing of frozen minced fish based on the dielectric response mechanism. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 52, 80–88.
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.10.013>

EFFECT OF PRE-TREATMENT ON THE QUALITY OF SMOKED BALTIC SPRATS

Santa Pūķe[#], Ruta Galoburda, and Evita Straumīte

Faculty of Food Technology, Latvia University of Life Sciences and Technologies, 22 Rīgas Str., Jelgava, LV-3004, LATVIA

[#] Corresponding author, santa_puke@inbox.lv

Communicated by Tatjana Ķince

Baltic sprats (Sprattus sprattus balticus) are a good source of protein, vitamins D₃, B₁₂, minerals, and unsaturated fats. In response to consumer demand, various types of fish products of stable quality are available all year round. Pre-treatment with brine containing acetic acid, salt (NaCl), and/or granulated CaCl₂ in various concentrations and proportions can be used to stabilise quality. The aim of the study was to evaluate the effect of various pre-treatment methods on smoked Baltic sprat sensory and technological parameters. Prior to smoking, fish was treated in a solution of additives in various proportions for 30 min. Untreated sprats were used as a control sample. The use of pre-treatment allowed reduction of the smoking losses; the combination of NaCl and acetic acid resulted in about 26% smoking loss. If no pre-treatment was applied, the drying losses after 24-hour storage were 1.6%, while using the solution of NaCl and CaCl₂ it decreased to 0.3%. Both the pre-treatment method and freezing affected fish pH. The pH of smoked fresh sprats was 6.73 and for smoked frozen sprats, it was 6.38. Sensory testing using the Just About Right (JAR) method demonstrated that the use of acetic acid made smoked fish texture firmer.

Keywords: fresh and frozen sprats, brine, smoking, texture, sensory attributes.

INTRODUCTION

Sprats are one of the most used fish in Latvian fish processing companies, because the demand is growing and the annual catch is continuously increasing, and is annually 300 000 tonnes in the Baltic sea (Usydus *et al.*, 2012). Baltic sprats are seasonal fish with no stable quality all year round, with changing chemical composition, and it has an impact on raw material quality. The quality of raw material is a main factor affecting the quality of the final product. Baltic sprats (*Sprattus sprattus balticus*) are small (10–20 cm long), easily perishable and fatty fish, which are very nutritionally valuable. They contain high levels of proteins 15–17%, water 57–73%, lipids 10–24% and ash 2–4% (Timberg *et al.*, 2011). They are a good source of vitamins (B₁₂ and D₃), minerals (iodine, selenium), and unsaturated fatty acids (omega-3 fatty acids — eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid) (Merdzhanova *et al.*, 2018). Timberg *et al.* (2011) reported correlation between lipid and water content; the lipid content increases and water content decreases in autumn and typically, all producers prefer the use of sprats caught in autumn. Composition parameters vary during the season and sprats caught in autumn have the best sensory characteristics.

The main parameters that affect the final product quality are raw material quality, processing technology, storage time and temperature. pH is an indicator of fish freshness; fresh fish pH is about 7 (Abbas *et al.*, 2008), for smoked fish it is about 6.7–6.8. During storage, the pH increases because alkaline bacteria start growing and due to histidine decarboxylase synthesis. Abbas *et al.* (2008) reported that sensory attributes have a key role in quality assessment. Sensory evaluation in the fish industry allows quick identification of defects. However, to provide stable quality, there is an option to use some pre-treatment methods, like application of NaCl, CaCl₂ and acetic acid. These additives are cheap, easy to obtain and are usual additives in fish processing company.

The use of some pre-treatment methods and smoking are among the traditional and oldest methods to prevent food oxidation and natural degradation of compounds, to ensure stable quality all year. In the smoking process, lipid, protein, salt content increases along with a decrease in water content (Lerfall and Østerlie, 2011). Salt together with smoke or other additives are important factors to reduce microbiological activity. An increase of salt concentration decreases water content in fish and makes the texture firmer

(Bjørnevik *et al.*, 2018). Pre-treatment improves quality. It tenderises muscle cells of fish, because water holding capacity decreases, there are water losses and additives diffuse in muscle cells (Özden, 2005). The use of acetic acid in pre-treatment allows decreasing pH. It involves ionic strength increase, it tenderise the texture and extends the shelf life of the final product (Serdaroglu *et al.*, 2015). Frozen fish muscle texture changes during storage. The product becomes hard and dry, the water holding capacity decreases and textural properties such as juiciness decrease (Andrews, 2014). Freezing and thawing affect fish hardness, colour changes and oxidation of lipids, and promotes free amino acid formation (Timberg, 2012). Textural changes during cooking affects proteins. Myofibril (myosin and actin) starts shrink above 60 °C and muscle starts to toughen, and stromal protein hydrolyses connective tissue, weakening it. Differences in pH are responsible for changes in colour (Adebisi and Virginia, 2012).

The aim of the study was to evaluate the effect of various pre-treatment methods on smoked Baltic sprat sensory and technological parameters.

MATERIALS AND METHODS

Raw material. In the experiments two types of sprats caught in the Baltic Sea West of Gotland (FAO27. III. d. 28. 2) were used — fresh and frozen. Fresh samples were obtained from fish caught in September 2020 using an otter trawl method (OTM), fish size 1 and freshness category A. Frozen samples were obtained from fish caught in September 2019 using an OTM, and stored at -18 ± 2 °C with relative air humidity $75 \pm 5\%$; the freshness and the size category were the same as that of fresh sprat. Sprats were frozen in 10 kg blocks covered with polyethylene bag, packaged in the cardboard boxes and delivered to the company freezer for further storage.

The following ingredients were used for fish pre-treatment: acetic acid (E260) purchased from supplier company “Safrans” (Riga, Latvia), fine NaCl salt “Ekstra” (Mozirsol, Belarus), and granulated calcium chloride anhydrous CaCl₂ (E509, CaCl₂ content (97%), 110.99 g·mol⁻¹, Lachner, Czech Republic).

Preparation of fish samples. First, the brine solutions were prepared according to the concentrations indicated in Table 1. The frozen fish before use was defrosted in a water spray defroster until the internal temperature reached 0 °C, and then the fish were soaked in brine for 30 minutes.

After pre-treatment, the fish were hot smoked in a commercial smoking chamber (Rauch Spectrum, Germany) with an automatic control system using beech wood chips. The main processing parameters were selected as follows: drying 35–38 minutes, cooking 10–12 minutes, steam 2–5 minutes, smoke 10–15 minutes, and cooling 5–10 minutes. Three batches of smoked fish were made per pre-treatment type.

Table 1. Sample abbreviations and pre-treatment methods applied

Identification of samples	Ingredients per 1 kg of brine, g		
	NaCl	CaCl ₂	Acetic acid
Control	–	–	–
Na	29.13	–	–
3Na2Ca	28.64	16.71	–
2Na3Ca	16.70	28.64	–
Ace	–	–	9.90
NaAce	28.84	–	7.14
CaAce	–	28.84	7.14

Sensory evaluation. The smoked fish samples were analysed using Just-About-Right (JAR) scaling to measure the sensory attribute (colour, texture, flavour, and taste) intensity and acceptability. Each smoked fish sample was rated on a 5-point JAR non-structured scale with the following description — 1 “too little” to 5 “too much” and 3 middle “Just-About-Right” where “the right” was ideal for descriptor and endpoints (too high and too low). Eight experts (three male and four female, average age 42 years) from the fish processing company participated in the sensory evaluation of smoked fish. The evaluation was performed in two sessions, with 14 samples in two days. Fresh smoked sprat samples were evaluated on the first day, and frozen smoked sprat samples on the second day. Smoked fish samples for the sensory evaluation were served randomly and each sample was marked with random 3-digit number. Warm black tea and crackers were provided to clean the palate between samples.

Determination of smoking and drying losses. The smoking loss (SL) is one of the main technological parameters of interest to the producer. Lower smoking losses provide larger income from the final product. The smoking losses were calculated using weight before pre-treatment and weight after smoking in g:

$$SL, \% = \frac{\text{weight before pretreatment, g} - \text{weight after smoking, g}}{\text{weight before pretreatment, g}} \times 100$$

Values below 30% are considered very good, because typically in production smoking loss ranges between 35–50%, where 50% or above is considered unacceptable.

After smoking, the fish can be used immediately or stored in cooling chambers at 2 ± 1 °C for 48 hours till further processing. Fish was stored in perforated plastic boxes. Typically, the highest drying losses (DL) are observed within first 24 hours with further changes below 0.5%. Therefore, for study purposes, fish after smoking was cooled for 24 hours before evaluation of drying loss according to the following formula.

DL, % =

$$= \frac{\text{weight before storage, g} - \text{weight after storage, g}}{\text{weight before storage, g}} \times 100$$

Determination of pH. For pH testing, 1 g of blended smoked fish sample was mixed to make a homogenous mass and 9 g of distilled water was added, stirred and tested immediately using a pH-meter JENWAY 3520 (Jenway, EU). Each sample was tested in triplicate.

Determination of colour. For testing of smoked fish colour, the sample was placed on a wooden pad and covered with polyethylene film. For colour measurements, a ColorTec-PCM (Accuracy Microsensors Inc., ASV) with software Color Tec – Color Sowf QCW for data analysis was used. Colour was measured on the surface of 5–7 smoked fish, obtaining at least ten measurements, not more than three per one fish.

Determination of texture. For texture analysis, a texture analyser TA.HD.Plus (Stable Microsystems, UK) equipped with a Warner-Bratzler blade set with a knife was used. Each fish was cut longitudinally and the bone removed, resulting in two pieces of sprat fillet. The width of each piece was measured before cutting and added as a parameter in the software. Then the fish was placed longitudinally on the slotted platform, and the blade was moved at $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ for 10 mm. Each fillet was cut once to obtain cutting strength ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$), which shows the firmness of the fish. At least seven measurements were made per sample.

Statistical analyses. All results were reported as average values. Averages and standard deviations ($\pm\text{SD}$) were calculated using MS Office Excel 2016 software. The results of sensory evaluation were analysed using Penalty analysis software XLSTAT 2020 (Addinsoft, USA). Penalty analysis was used to identify sensory quality, i.e. overall liking, based on the sensory attributes presented to experts.

RESULTS

The pre-treatment method applied affected fish weight after soaking. Fish weight loss may reach 5% during soaking, but as the diffusion of additives in fish muscle cells has been started before smoking, it can decrease smoking losses in technological process. Smoking includes also drying, cooking, adding smoke, and cooling. Smoking and drying losses are reported in Table 2.

The smoking losses without any pre-treatment were similar for fresh and frozen sprats (about 30%): 1.6% and 1.8%, respectively. Overall, lower losses for fresh fish were observed compared to frozen sprats. The use of NaCl resulted in smoking losses similar to the control sample. Using this method drying losses in the cooling chamber were about 3.4–3.5%, and using NaCl in combination with acetic acid decreased smoking losses by about 4–5%, reached the lowest value (loss of 25–26%) among the treatments. Using this combination, the drying losses were 2.10–2.20% and the

Table 2. Smoked sprat technological losses

Samples	Smoking losses, %		Drying losses, %	
	fresh (F)	frozen (FR)	fresh (F)	frozen (FR)
Control	29.57 ± 0.64	29.68 ± 0.27	1.60 ± 0.16	1.80 ± 0.06
Na	28.04 ± 0.17	30.39 ± 0.58	3.40 ± 0.34	3.50 ± 0.07
3Na2Ca	32.31 ± 0.26	30.76 ± 0.56	0.30 ± 0.03	0.40 ± 0.07
2Na3Ca	30.73 ± 0.44	31.95 ± 0.07	1.70 ± 0.17	1.70 ± 0.03
Ace	22.09 ± 0.09	33.02 ± 0.17	4.90 ± 0.56	4.80 ± 0.40
NaAce	26.05 ± 0.20	25.67 ± 1.54	2.10 ± 0.24	2.20 ± 0.10
CaAce	32.21 ± 0.02	36.09 ± 0.11	0.60 ± 0.06	0.80 ± 0.03

Means and standard deviations are presented (n = 3).

sum of losses after 24 hours was below 30%, which was the best result in our study. That means that treatment with cooking salt and acetic acid can reduce smoking losses. Acetic acid for fresh smoked sprats allowed reducing smoking losses to 22% and for frozen smoked sprats — 36%.

Smoking losses reached 32% when the combination of salt (CaCl_2) and acetic acid was used, and this treatment lowered the drying losses after 24-hour storage to 0.6–0.8%.

The pre-treatment method had an influence on smoked sprat sensory attributes (colour, texture, taste, flavour) intensity and liking. The results were similar for fresh smoked and frozen smoked sprats, except for texture (Tables 3–4). For both control samples, all analysed sensory properties were less pronounced and acceptable to the experts (Tables 3 and 4). From analyses of the obtained data, it can be concluded that the texture of the control sample was not significantly affected by the pre-treatment method; it was too soft (75% of the experts recorded too little). Based on the penalty analysis of fresh smoked and frozen smoked sprats colour, we can recommend to use combinations of NaCl and CaCl_2 (2Na3Ca and FR_2Na3Ca) and CaCl_2 and acetic acid (CaAce and FR_CaAce) to improve product colour (Tables 3 and 4). Penalty analysis results showed that for fresh smoked sprats, addition of different ingredients can influence flavour intensity and overall acceptance. However, for frozen smoked sprats, the addition of acidic acid gives a sour aroma, which gives ambiguous results — some liked it (37.5% — JAR), while some indicated it being too pronounced (25% — too much) or insufficient (37.5% — too little). Taste of samples Ace, FR Ace was too acid (75% and 63%) and the intensity needs to be reduced. The addition of different salts (NaCl and CaCl_2 combination) can improve smoked sprats taste.

For fresh fish, the pH was about 7, and after smoking it decreased to 6.38 for frozen and 6.73 for fresh smoked sprats (Table 5). The pH of fresh smoked sprats without treatment was the highest. Pre-treatment with acetic acid and CaCl_2 reduced pH to 5.74 for fresh and 5.51 for frozen fish. The pH is responsible for microbiological activity and ensures product shelf life. The combination of CaCl_2 and NaCl, irrespective of the proportion decreased pH to 5.88 and 5.94 for frozen and fresh sprats, respectively.

Table 3. Penalty values (%) of fresh smoked sprats

Sensory attribute	Parameter	Control	Na	3Na2Ca	2Na3Ca	Ace	NaAce	CaAce
Colour	Too little	62.5	37.5	12.5	0	0	0	0
	JAR	37.5	37.5	50.0	62.5	75.0	62.5	87.5
	Too much	0	25.0	37.5	37.5	25.0	37.5	12.5
	Penalties		0.133	0				
Texture	Too little	75.0	37.5	12.5	12.5	0	0	0
	JAR	25.0	62.5	75.0	50.0	37.5	87.5	62.5
	Too much	0	0	12.5	37.5	62.5	12.5	37.5
	Penalties			-0.5	0.25			
Flavour	Too little	87.5	25.0	0	0.	0	12.5	12.5
	JAR	12.5	62.5	62.5	87.5	62.5	87.5	75.0
	Too much	0	12.5	37.5	12.5	37.5	0.0	12.5
	Penalties		0					0.667
Taste	Too little	87.5	25.0	12.5	25.0	0	0	12.5
	JAR	12.5	37.5	75.0	62.5	37.5	75.0	50.0
	Too much	0	37.5	12.5	12.5	62.5	25.0	37.5
	Penalties		0.333	-0.500	0.200			0.25

Table 4. Penalty values (%) of frozen smoked sprats

Sensory attribute	Parameter	FR_Control	FR_Na	FR_3Na2Ca	FR_2Na3Ca	FR_Ace	FR_NaAce	FR_CaAce
Colour	Too little	87.5	62.5	75.0	0	37.5	12.5	12.5
	JAR	12.5	37.5	25.0	62.5	62.5	50.0	75.0
	Too much	0	0	0	37.5	0	37.5	12.5
	Penalties						0.500	-0.333
Texture	Too little	75.0	62.5	37.5	37.5	12.5	0	0
	JAR	25.0	37.5	62.5	37.5	25.0	75.0	62.5
	Too much	0	0	0	25.0	62.5	25.0	37.5
	Penalties				-0.200	0.500		
Flavour	Too little	62.5	37.5	37.5	12.5	37.5	12.5	37.5
	JAR	25.0	50.0	62.5	75.0	37.5	75.0	50.0
	Too much	12.5	12.5	0.0	12.5	25.0	12.5	12.5
	Penalties	0	-0.500		0	0.533	0.667	0
Taste	Too little	62.5	37.5	12.5	25.0	0.0	12.5	0
	JAR	25.0	25.0	75.0	75.0	25.0	50.0	87.5
	Too much	12.5	37.5	12.5	0	75.0	37.5	12.5
	Penalties	-0.167	-0.167	0.167			-0.250	

Table 5. Sprat pH after pre-treatment

Samples	Fresh (F)	Frozen (FR)
Control	6.73 ± 0.01	6.38 ± 0.03
Na	6.43 ± 0.01	6.53 ± 0.01
3Na2Ca	5.94 ± 0.03	5.88 ± 0.02
2Na3Ca	5.91 ± 0.01	5.90 ± 0.04
Ace	6.36 ± 0.03	6.28 ± 0.05
NaAce	6.22 ± 0.03	6.12 ± 0.04
CaAce	5.74 ± 0.06	5.51 ± 0.10

Means and standard deviations are presented (n = 3).

The lightness (L*) was 58.19 for samples of fresh smoked sprats without pre-treatment and 54.04 for frozen smoked

sprats (Table 6). The L* value for fresh smoked sprat decreased to 39.91–47.41 in samples treated with the combination of CaCl₂ and NaCl. This confirmed that samples of fresh smoked sprats are lighter than frozen samples. Additionally, more yellow colour was observed for frozen smoked sprats pre-treated with acetic acid (b* value 36.51) compared to fresh smoked sprats (b* value 28.48).

For all samples, using NaCl or CaCl₂ without acetic acid, lightness increased more for frozen smoked sprats than for fresh, but with acetic acid it increased more for fresh smoked sprats.

One of the most important smoked sprat quality parameters is the texture. If it is low, the texture is too soft. The texture is better if the cutting strength is higher (Fig. 1).

Table 6. Colour of smoked fish

Samples	L*		a*		b*	
	fresh	frozen	fresh	frozen	fresh	frozen
Control	58.16 ± 11.09	54.04 ± 9.31	-10.32 ± 1.99	-6.29 ± 6.91	26.81 ± 10.84	27.97 ± 12.42
Na	56.97 ± 14.61	62.11 ± 12.53	-6.09 ± 3.25	-4.82 ± 10.29	25.01 ± 13.98	21.11 ± 9.04
3Na2Ca	47.41 ± 12.78	55.78 ± 6.84	-8.19 ± 9.33	-5.04 ± 9.21	25.80 ± 15.49	20.45 ± 17.76
2Na3Ca	39.91 ± 8.27	50.69 ± 11.77	-5.82 ± 7.13	-4.86 ± 14.10	20.55 ± 14.00	26.51 ± 14.82
Ace	50.75 ± 14.73	61.15 ± 8.34	-10.76 ± 9.40	-11.55 ± 8.89	28.48 ± 14.20	36.51 ± 10.69
NaAce	54.43 ± 10.97	50.43 ± 8.93	-9.91 ± 5.06	-13.83 ± 9.77	33.43 ± 9.83	28.25 ± 10.73
CaAce	59.05 ± 11.77	58.62 ± 12.1	-10.99 ± 8.71	-8.81 ± 9.13	30.48 ± 12.01	28.00 ± 6.84

Means and standard deviations are presented (n = 10).

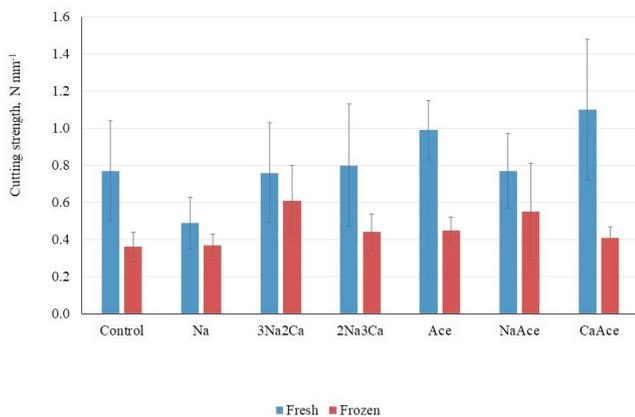


Fig. 1. Cutting strength required to shear fish fillet.

Significantly softer texture was observed for fresh smoked sprats compared to frozen sprats. The pre-treatment method had various effects on the texture of fresh or frozen fish. The pre-treatment of frozen sprats with NaCl caused softening of the texture, reaching similar values to fresh sprats.

DISCUSSION

The use of pre-treatment can improve the quality of smoked sprats, but there is a need to determine which methods can improve quality during the particular catching season. During the season there are changes in the quality of Baltic sprats and the composition, and there is a correlation with lipid and water content, with the highest lipid amount in autumn (Timberg *et al.*, 2011). Pre-treatment and freezing (ice crystal formation, protein denaturation, lipid oxidation etc.) (Dawson *et al.*, 2018) affect fresh or frozen sprat quality and technological changes; it can improve and give better results than using fish without pre-treatment (Babikova *et al.*, 2020). However, the used pre-treatment methods have different effect on fresh or frozen sprats for drying and smoking losses, but similar in the sensory evaluation (Möllmann *et al.*, 2004).

It is important to obtain lower technological losses in production; smoking and drying losses for frozen sprats were higher than those for fresh sprats.

If smoked fish is stored till production, the drying losses are important. For frozen sprats, drying losses were higher than for fresh sprats, but using pre-treatment methods it was possible to decrease them to 0.3–0.4%.

According to Martinez *et al.* (2012), salting induces changes in muscle proteins, which causes modification of fish texture and water holding capacity. In our study, samples 3Na2Ca and 2Na3Ca demonstrated harder texture, which is in agreement with other researchers, who reported an increased hardness of fish filets with increased brine concentration (Bjørnevik *et al.*, 2018; Ruiz-Alonso *et al.*, 2021). Acetic acid use in brine may result in protein denaturation, thus leading to increased hardness of the smoked sprats (Bjørnevik *et al.* 2018).

The sensory evaluation was performed using the JAR method (%). The results were similar for fresh and frozen sprats, and there was no effect of the storage time. However, without treatment, there was a bigger difference between fresh and frozen sprats, with JAR values between 13 and 50%. Means drops were plotted versus the percentage of expert values for fresh and frozen sprat's sensory attributes (Fig. 2). Control samples for fresh sprats (Control) and for frozen (FR_Ace) sprats treated acetic acid resulted in too low intensity for texture, colour and flavour to obtain a tasty product.

Using pre-treatment methods, the pH decreased, which affects microbiological activity and increases product shelf life (Köse, 2010). Frozen sprats and sprats processed using acids result in a harder texture compared to fresh sprats without treatment (Serdaroglu *et al.*, 2015).

CONCLUSIONS

The use of pre-treatment allowed to improve quality parameters of smoked sprats and reduce both drying and smoking losses. The sensory evaluation results showed similar results for fresh and frozen sprats. Among the sensory tests, the best result was found for fish treated with 6 g NaCl and 2 g of acetic acid. Pre-treatment method and freezing affected the smoked fish pH, which was higher (pH 6.73) for smoked fresh sprat compared to the smoked frozen sprat (pH 6.38), and using the pre-treatment with acetic acid

- Köse, S. (2010). Evaluation of seafood safety health hazards for traditional fish products: Preventive measures and monitoring issues. *Turkish J. Fish. Aquat. Sci.*, **10** (1), 139–160.
- Lerfall, J., Østerlie, M. (2011). Use of sodium nitrite in salt-curing of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.): Impact on product quality. *Food Chem.*, **124** (3), 759–766.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D., Pin, C., Casas, C. (2012). Physicochemical, sensorial and textural characteristics of liquid-smoked salmon (*Salmo salar*) as affected by salting treatment and sugar addition. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **47** (5), 1086–1096.
- Merdzhanova, A., Dobрева, D. A., Panayotova, V. (2018). The comparison of proximate composition, fatty acids and fat-soluble vitamins content of the black sea sprat (*Sprattus sprattus* L.) during catching seasons. *Ann. Food Sci. Technol.*, **19** (2), 191–198.
- Möllmann, C., Kornilovs, G., Fetter, M., Köster, F. (2004). Herring and sprat growth changes in the Central Baltic Sea. International Council for the Exploration of the Sea, CM 2004/L:27, pp. 1–25.
- https://www.researchgate.net/publication/224805653_Feeding_ecology_of_central_Baltic_Sea_herring_and_sprat (accessed 10.01.2022).
- Özden, Ö. (2005). Changes in amino acid and fatty acid composition during shelf-life of marinated fish. *J. Sci. Food Agric.*, **85** (12), 2015–2020.
- Serdaroglu, M., Baris, P., Urgu, M., Doostifard, E., Yildiz-Turp, G. (2015). Quality changes of sardine fillets marinated with vinegar, grapefruit and pomegranate marinades. *Electron. J. Polish Agric. Univ.*, **18** (4), 09.
- Timberg, L. (2012). Spice-cured sprats ripening, sensory parameters development, and quality indicators. *J. Aquat. Food Prod. Technol.*, **23** (2), 129–145.
- Timberg, L., Koppel, K., Kuldjäär, R., Paalme, T. (2011). Sensory and chemical properties of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) and Baltic herring (*Clupea harengus membras*) in different catching seasons. *Agron. Res.*, **9** (Suppl. 2), 489–494.
- Usyduš, Z., Szlifder-Richert, J., Adamczyk, M. (2012). Variations in proximate composition and fatty acid profiles of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*). *Food Chem.*, **130** (1), 97–103.

Received 22 March 2021

Accepted in the final form 25 November 2021

PIRMAPSTRĀDES IETEKME UZ KŪPINĀTU BRĒTLIŅU KVALITĀTI

Baltijas brētliņas (*Sprattus sprattus balticus*) ir labs olbaltumvielu, vitamīnu, kā arī minerālvielu un nepiesātināto taukskābju avots. Patērētāji pieprasa nemainīgas kvalitātes zivju produktus visu gadu. Lai to nodrošinātu, var lietot dažādas zivju pirmapstrādes metodes, izmantojot etiķskābi, sāli (NaCl) un/vai granulas veida CaCl₂ dažādās koncentrācijās un proporcijās. Pētījuma mērķis bija novērtēt dažādu pirmapstrādes metožu ietekmi uz kūpinātu Baltijas brētliņu sensorajiem un tehnoloģiskajiem rādītājiem. Pirms kūpināšanas zivis tika izturētas šķīdumā ar piedevām dažādās proporcijās 30 minūtes. Paraugs bez pirmapstrādes tika izmantots kā kontroles paraugs. Izmantojot brētliņu pirmapstrādi, iespējams samazināt kūpināšanas zudumus. Ja pirmapstrādes šķīdums satur NaCl un etiķskābi, iespējams samazināt kūpināšanas zudumus par 26%. Nožuvums uzglabāšanas kamerā paraugiem bez pirmapstrādes bija 1,6%, bet, izmantojot pirmapstrādi ar NaCl un CaCl₂, tas samazinājās līdz 0,3%. Pirmapstrāde un arī saldēšana ietekmē zivju pH. Kūpinātu brētliņu pH – 6,73, bet saldētu un tad kūpinātu brētliņu pH – 6,38. Sensorā novērtēšana, izmantojot JAR (*Just-About-Right*) metodi, parādīja, ka to kūpināto brētliņu struktūra, kuras apstrādātas, izmantojot etiķskābi, ir stingrāka.



Received: 6 May 2021

Revised: 28 September 2021

Accepted: 14 October 2021

Pre-treatment Effect on Physical and Microbial Parameters of Smoked Baltic Sprats

*Santa Puke, Ruta Galoburda

Latvia University of Life Sciences and Technologies, 22 Rigas street, Jelgava, Latvia

Abstract. Smoked sprats are delicious and nutritionally valuable product. Besides protein, it contains high amount of unsaturated fatty acids and fat soluble vitamins. Nowadays, human interest for fish product consumption is increasing. It leads to the demand for increased shelf life of the smoked sprats. One way to prolong the shelf life is to use some pre-treatment prior to smoking. The aim of study was to analyse the effect of pre-treatment on smoked Baltic sprat quality and microbiological parameters. Various compositions of brine using salts (NaCl, CaCl₂) and acetic acid in different proportions were used for fresh sprat pre-treatment. Pre-treatment had the influence on physical parameters; pre-treated samples had higher salt and lower moisture content, and lower pH, which allowed prolonging the shelf life of smoked sprats. The highest pH was in the control sample 6.6, and it allowed growth of yeasts, moulds, *Pseudomonas* spp., and mesophilic and facultative anaerobic microorganisms. The results demonstrated that after two-week storage of the smoked sprats the growth of moulds (1×10^2 CFU g⁻¹) was observed only for smoked sprats without pre-treatment (control sample), indicating the positive effect of pre-treatment. *Salmonella* spp., *Clostridium perfringens*, *Listeria monocytogenes*, and *Escherichia coli* were not detected in any of the analysed samples. After pre-treatment in brine, containing combination of NaCl and CaCl₂, smoked fish had darker colour compared to control sample or sample with sodium chloride only. Any of applied pre-treatments, except brine containing NaCl, made firmer texture of the smoked fish.

Keywords: smoked sprats, microorganisms, physical parameters, texture, colour.

Introduction

Sprats (*Sprattus sprattus balticus*) are nutritionally valuable product, which is rich in proteins, contains unsaturated fats, fat soluble vitamins, and essential minerals (Babikova *et al.*, 2020). According to Central Statistical Bureau of Latvia the amount of sprats caught from 2019 till 2020 decreased from 38.7 till 28.9 thousand million tons in Latvia, but it is foreseen that fishing option for fisherman's will increase in 2021 for sprats by 6% (till 30 817 tons) (Muceniece, 2020). Fish were eaten already since ancient times, it was valuable and available product for everybody. Nowadays the demand for variety of fish products increases. However, it is hard to ensure the required amount and quality, because of fish spoilage, which starts soon after the catch. Therefore, it is necessary to refrigerate fish immediately after it is being caught to prevent microbial spoilage or ensure higher safety.

Smoking is one of the oldest methods, which has been used for fish processing to obtain delicious products. Traditional smoking is also used to preserve fish, when

smoking compounds such as phenols have a considerable importance for the preservation and sensory properties (flavour and colour) of the smoked products (Sérot *et al.*, 2004). There are identified at least 400 different compounds in wood smoke (acids, alcohols, esters, etc.), and each of them has a functional role in smoking process (Toledo, 2008). Typically, smoked and preserved fish products have very short shelf life, from hours till some days, that means it is hard to be stored longer or exported to other countries. Fresh smoked sprat shelf life can be a few days (72 h) till one week according to the manufacturer's internal regulations, but for sprats to be used in canned product 'Smoked sprats in oil', storage time should not exceed 16 h ("Requirements for Food Quality Schemes, Procedures for the Implementation, Operation, Monitoring, and Control Thereof," 2014). The use of pre-treatment allows to ensure microbiological safety of sprats for 2 weeks. Therefore, it is necessary to apply additional preservation for fish products to ensure safety and good quality of the products with sufficient shelf life.

Fish is highly perishable product, and it may have different microflora depending on the environmental factors and chemical composition of fish (Tahsin *et al.*, 2017). The microbiological spoilage is the main process which affects fresh fish quality and later also quality of the produced fish products. Microbial spoilage affects the sensorial properties, which initially cannot be seen. Total plate count (TPC), *Enterobacteriaceae* and *Escherichia coli* are often used as the indicators to assess the quality according to the legislation on safety of sea foods handling hygiene. TPC is used to assess the general microbiological quality of fish and can be a quality indicator for raw fish microbiological quality according to the EC Regulations 2073/2005; 852/2004; 853/2004; 1441/2007. Several pathogenic bacteria may either be present in the environment or contaminate fish during handling. *Salmonella* and *Listeria monocytogenes* are reported to cause foodborne infections in humans by the ingestion of raw or inadequately processed contaminated fish or fish products (Eizenberga *et al.*, 2015). Contamination by microorganisms can cause different human infections, which can even be lethal. One of the fish spoilers in cold storage process is *Pseudomonas* spp., which is harmful due to the enzyme produced toxic metabolites. Production of various alcohols, aldehydes and ketones (ethanol, 2-methylbutanal, 2-heptanone, 3-hydroxy-2-butanone or other) has been reported as a result of metabolic activity by microorganisms, such as *Pseudomonas* spp. or *Enterobacteriaceae* (Parlapani *et al.*, 2014). Typically for smoked fish the *Pseudomonas* spp. are not detected (Olayemi, Raji, & Adedayo, 2012). *Vibrio parahaemolyticus* is a halophilic bacterium usually is present in the marine environment (Wawire *et al.*, 2019). To decrease or stop microbiological spoilage in fresh fish, it is necessary to control other physical parameters, which can ensure stable quality during processing of fish such as pH, amount of added salt, moisture, and storage conditions (temperature and time). According to Yanar, Çelik, & Akamca (2006) the brine concentration, brine composition and time have influence on the fish product textural properties and microbiota. There is a trend to reduce amount of preservatives used in the production. However, before reducing the amount of preservatives, the fish processing industry needs to estimate survival and growth of microorganisms affecting the changes in product quality and safety.

The antimicrobial effect of organic acids depends on the nature of the acid, i.e. a degree of dissociation, nature of food and microorganisms. The use of pre-treatment has not only effect on microbiological properties, but it also affects the physical parameters. Preservation of fish inhibits bacterial growth in fish if acid is added in a brine. As a result, it reduces pH, and increases salt amount in fish flesh, it ensures longer product safety (Ayuba, Alhassan, & Jimmy, 2013) and makes also textural changes of the product. Acid and salt diffuse in the fish flesh; decrease water holding capacity bonds and makes firmer texture and has influence on water activity. Low water activity together with low pH reduce microbiological

growth (Kuda *et al.*, 2013). Sprats are fatty fish, fat content even in spawning season can be more than 10% (Timberg *et al.*, 2011), and as fatty fish it absorbs less salt than lean fish (Ruiz-Alonso *et al.*, 2021).

One of the problems to ensure stable quality of the final product is unstable quality of the fresh fish (nutritional elements protein, lipids, water) during the season. The changes are observed due to the variability in fish chemical composition. In the feeding season (July till October) sprats contain more lipids (about 15%), but less moisture (about 66%) compared to the spawning season (March till June) where lipid content is approximately 5%, but moisture till 77% (Usydus, Szlifder-Richert, & Adamczyk, 2012). Some studies show that using pre-treatment it is possible to improve quality of products (Sengun *et al.*, 2021) and fish brining inhibits microorganism growth (Babikova *et al.*, 2020). Typically used materials, which have no impact on organoleptic attributes and are available to producers, are acids, salts, and other additives.

The aim of the study was to analyse the effect of pre-treatment on smoked Baltic sprat quality and microbiological parameters.

Materials and Methods

Fish. In the experiments, fresh Baltic Sea sprats (*Sprattus sprattus balticus*) caught in March, 2021 were used. Fish were transported to producing company within 48 hours, the temperature inside the fish was kept below 2 ± 2 °C. Fish was of the freshness category A and size category for sprats 1 (Council of the European Union, 1997). Fresh sprats were stored till processing (pre-treatment) in a container covered with ice (proportion fish to ice was 1:3) at 2 ± 2 °C in a refrigerated room not more than 48 hours to ensure fresh fish quality.

Pre-treatment materials. As the pre-treatment materials were used, food grade acetic acid CH₃COOH (E260), acetic acid amount 80%, (Safrāns, Latvia), NaCl (Mozirsol, Belarus), granulated CaCl₂ (E509, CaCl₂ content (97%), 110.99 g mol⁻¹) (Lachner, Czech Republic). The additives CH₃COOH and CaCl₂ are food additives and can be used in *quantum satis*.

Fish sample preparation using pre-treatment. The brine solutions were prepared using different proportions of ingredients combined with cold water, no added ice (Table 1). The concentrations were selected according to the production experience and preliminary tests to find the best concentration of brine providing sufficiently firm fish texture. Six different pre-treatment methods were applied. Fish was soaked in proportion fish: brine (1:2) for 30 minutes periodically stirring, ensuring temperature not higher than 4 ± 2 °C, if necessary, chopped ice was added. Chopped ice can be used as an additional tool to ensure the required temperature. The sample without any pre-treatment was used as a control sample.

Table 1

Composition of the brine used for the pre-treatment of fresh sprats

Identification of samples	Ingredients per 1 kg of brine, g		
	NaCl	CaCl ₂	CH ₃ COOH

Control	-	-	-
Na	29.13	-	-
3Na2Ca	28.64	16.71	-
2Na3Ca	16.70	28.64	-
Ace	-	-	9.90
NaAce	28.84	-	7.14
CaAce	-	28.84	7.14

After soaking in brine, fish was smoked in the hot smoking chamber (Rauch Spectrum, Germany) of the fish producing company using beech wood chips (with moisture below 15%). The main parameters for hot smoking (80 °C) – drying (35 minutes), cooking (10 minutes), steaming (2 minutes), adding smoke (10 minutes), and cooling (5 minutes). After smoking, fish was stored till at least 10 °C was reached and then placed in cutting machine to cut heads and tails (if necessary for packaging) and moved to the cooling chambers in plastic (HDPE) boxes for storage (2±2 °C). Each treatment was repeated in triplicate to make an average sample for analyses, the experiment was done in smoked fish producing company in Latvia. Samples were stored till analysing (next day after smoking, one week and two weeks) at 2±2 °C.

Determination of physical parameters. All smoked fish samples were analysed one day after smoking. The main control parameters were water activity (a_w) (method PN-ISO 21807:2005), pH (method PN-A-86782:1987), moisture content (method PN-A-86783:1962) and sodium chloride calculated from Na content ($Na \times 2.5$) according to the test

report, received from the external laboratory J. S. Hamilton (Poland). The samples were delivered to the laboratory in a cool box to ensure the same temperature as in the storage room (2±2 °C). Fresh smoked sprats were analysed for firmness using TA.HD.Plus texture analyser (Stable Microsystems, UK) equipped with Warner-Bratzler blade set with knife and colour in CIE L*a*b* system using Color Tec – PCM colour meter (Accuracy Microsensors Inc., USA) with software Color Tec – Color Soft QCW.

Determination of microbiological parameters. Microbiological parameters of sprats were analysed in the external laboratory J. S. Hamilton, one day after smoking and then after one and two-week storage to evaluate changes during storage. The samples were randomly selected from the plastic boxes stored in the cooling chamber (2±2 °C). The smoked sprats with different pre-treatments were analysed to check influence of pre-treatment method on the microbiological parameters indicated in Table 2.

Table 2

The methods used for the microbiological evaluation of smoked sprats

Microbiological parameters	Test method
Yeast	LVS ISO 21527-2:2008
Moulds	LVS ISO 21527-2:2008
Total plate count	LVS EN ISO 4833-1:2014
<i>Bacillus cereus</i>	LVS EN ISO 7932:2005
<i>Salmonella</i> spp.	LVS EN ISO 6579-1:2017
<i>Listeria monocytogenes</i>	LVS EN ISO 11290-2:2017
<i>Pseudomonas</i> spp.	PN-EN ISO 13720:2010
<i>Clostridium perfringens</i>	LVS EN ISO 7937:2005
β -glucuronidase positive <i>Escherichia coli</i>	LVS ISO 16649-2:2007
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	PN-EN ISO 21872-1:2017-10

Statistical analyses. Each sample was tested in triplicate, except colour and firmness, which were analysed in seven repetitions. The average values are reported. Averages and standard deviations were calculated using MS Office Excel 2016 (Microsoft, USA) software. Statistical analysis was performed using XLSTAT 2021 (Addinsoft Inc, USA). Comparisons were done by one-way ANOVA followed by t-test at the significance $p < 0.05$.

Results and Discussion

Pre-treatment effect on physical parameters of smoked sprats

Microbiological changes - spoilage, starts from the internal organs and gills, skin, and gut soon after fish have been caught. It is important to cool quickly to stop spoilage and to process fish in the fastest way to ensure the quality of finished products without any changes (Svanevik & Lunestad, 2011). Further the pre-treatment was applied with the aim to improve physical and microbiological parameters of the smoked sprats. In the sprat, smoking was used at least at 80 °C temperature; therefore, a lot of changes occurred in fish – changes of textural, flavour, and microbiological parameters. Because the product was cooked, proteins were denatured, and it decreased moisture content. Thus, it is possible to prolong the shelf life of smoked sprats and maintain the quality for longer time.

The pH of fresh fish is 7, which after smoking decreased till 6.6 in the sample without pre-treatment (Table 3). The

smoke led to a drop in pH, compared with the raw material values possibly due to the greater ionic strength of the internal solution in fish muscle cells associated with salt uptake (Rizo *et al.*, 2016). Pre-treatment reduced pH of smoked sprats depending on the brine composition. The lowest pH was 5.6 ± 0.2 in sprats treated with calcium chloride and acetic acid (CaAce) or 5.8 ± 0.2 when treated with brine containing the combination of sodium chloride and calcium chloride (2Na3Ca). The most similar pH to control sample was in fish treated with sodium chloride only (6.4 ± 0.2), which increased the amount of salt in fish. Typically during storage the pH increases, and it reflects the production of alkaline bacteria metabolites which starts to spoil the fish and starts increasing total volatile basic nitrogen (Abbas *et al.*, 2008). Rizo *et al.* (2016) compared smoked cod with fresh cod, the smoking reduced moisture, increased the NaCl concentration and lowered the a_w values probably due to NaCl uptake and dehydration. Analysing differences in water activity and moisture content among experimental samples after various pre-treatment methods no differences between average values was found, but significant differences were established for pH and sodium chloride content.

Brining reduced pH, water activity and increased salt content in flesh, the moisture decrease is affected by salt action and reduced water absorption availability. Acetic acid with or without salt can also inhibit microbiological growth and ensure longer shelf life of product (Kim & Lee, 2021). According to Abbas *et al.* (2009), water activity with moisture content has nonlinear relationship.

Table 3

Physical parameters of smoked sprats

ID of samples	pH	Water activity	Moisture, %	Sodium chloride, %
Control	6.6 ± 0.2 a	0.951 ± 0.028 a	67.5 ± 3.4 a	0.35 ± 0.07 c
Na	6.4 ± 0.2 ab	0.948 ± 0.028 a	66.7 ± 3.3 a	0.70 ± 0.13 ab
3Na2Ca	6.0 ± 0.2 bc	0.937 ± 0.028 a	62.5 ± 3.1 a	0.90 ± 0.17 a
2Na3Ca	5.8 ± 0.2 c	0.949 ± 0.028 a	61.5 ± 3.1 a	0.62 ± 0.12 ab
Ace	6.1 ± 0.2 bc	0.950 ± 0.028 a	65.7 ± 3.3 a	0.32 ± 0.06 c
NaAce	6.0 ± 0.2 bc	0.948 ± 0.028 a	62.9 ± 3.1 a	0.85 ± 0.16 ab
CaAce	5.6 ± 0.2 d	0.946 ± 0.028 a	61.7 ± 3.1 a	0.40 ± 0.08 bc

Average value (n = 3) ± SD. Means with the same letter in a column are not significantly different at $p < 0.05$ (t-test).

In our study, smoked fish had high moisture content – up to 67% for control sample (Table 3), but it may vary by smoking technologies, fish type and size. Salt and acids has the effect on proteins, it results in the destruction of proteins in brine while salt enters the muscle tissue (Martinez *et al.*, 2012). The highest salt content among the studied samples was 0.90 ± 0.17 in sample 3Na2Ca. The use of acids or salts decrease smoked fish moisture content, because the additives

diffuse in fish tissues, decrease juiciness, acetic acid degrades the connective tissue and its membranes, decreasing the water holding capacity with protein denaturation. The sample with the highest salt content 0.90% had the lowest water activity 0.937, while for the control sample with the lowest salt content, water activity was the highest (0.951 ± 0.028), which is in agreement with the study of Ruiz-Alonso *et al.* (2021), who reported that increasing the salt amount makes

lower water activity. Moisture decrease is similar using salt or acid because it starts enzymatic process and microbiological changes. Salt amount has the impact on bacteria growth. The addition of NaCl at a concentration of about 5.5-6.5% w/w, decreases the water activity (a_w) (Timberg, 2012).

Smoking of fish is one of the conventional procedures for reducing water activity (a_w) which expresses the moisture requirement of microorganisms. This is an effective tool in fish preservation as the nature and extent of fish spoilage depends on water activity, an important constituent of biological systems. Bjørnevik *et al.* (2018) analysed hot smoked fish and revealed that water activity must be less than 0.85 to make products stable at room temperature for a longer time. In fresh fish, water activity is close to 1, but for fresh sprats 0.97, and during processing it is typically decreased. The water activity could vary even if the moisture content does not change significantly it can be accelerated by up-take of moisture from the environment by the product, thus changing the water activity of the product during storage before equilibrium is reached (Wawire *et al.*, 2019). Water activity indicates possibility of microbiological activity. During storage it typically increases because these are good conditions (temperature, moisture, oxygen availability, time of storage, acidity and food nutrition's for future development) for microorganism growth. The highest water activity (0.951 ± 0.028) was observed in control sample without pre-treatment, but the lowest – using 3Na2Ca (0.937 ± 0.028); however, differences were not significant at $p < 0.05$. It shows that using pre-treatment it is possible to reduce a_w value, which is important for the microbiological activity reduction. Timberg (2012) found out when a_w decreases to 0.96, some Gram-negative bacteria are inhibited (e. g., *Pseudomonas* spp.) but some other may grow, while (Abbas *et al.*, 2009) reported, that water activity at least 0.91 is required for microorganism growth, and below 0.90 a lot of

bacteria cannot grow, only *Staphylococcus aureus* can grow till 0.85. Preservation was achieved by reducing the marinated product's pH value and water activity and increasing the salt content thereby inhibiting all microbial growth across all curing stages. Loss of moisture from the fish flesh caused by acetic acid decreased the total water content of sprat fillets. Babikova *et al.* (2020) also reported that water activity of marinated anchovies (*Engraulis anchoita*) was reduced from 0.99 to 0.94.

The smoked fish colour (Table 4) depends on smoking technique and also on pH, and salt content. There exists very strong linear correlation between pH and moisture ($r = 0.93$) increasing moisture the pH increases in linear proportion. Chan *et al.* (2020) finalised, higher pH results in darker colour (lower L^* value), but in the current research, there was no correlation between these parameters. Darker sprats were the ones, which were treated using 3Na2Ca and 2Na3Ca with pH 6 and 5.8, respectively, were increases pH, the same was observed by, no browning was observed when different salt at pH 4.5 was used. The control sample which had the highest pH 6.6 had an average L^* value but 3Na2Ca and 2Na3Ca had similar results for samples L^* value. Redness (a^*) had a weak negative correlation with water activity ($r = -0.55$), lower water activity increased redness of fish, for other colour parameters no correlations with physical parameters were established. In the production process (temperature above 70 °C) of smoking Maillard reaction also occurs, which affects smoked fish quality, changes organoleptic parameters, colour intensity and also protein functionality (heat stability and solubility of protein, textural properties). Metal ions have the ability to inhibit or promote production of Maillard reaction browning products. Ca^{+} ions and Na^{+} together with Cl slow down browning (Kwak & Lim, 2004). Higher salt concentrations slow down browning reactions (Yamaguchi *et al.*, 2009).

Table 4

Colour and texture of smoked fish after pre-treatment and smoking

ID of samples	Colour			Texture	
	L^*	a^*	b^*	Work of shear, $N\ mm^{-1}\ s$	Cutting strength, $N\ mm^{-1}$
Control	57.28±6.7 a	-5.14±6.2 a	15.54±9.0 c	1.27±0.28 b	0.54±0.12 c
Na	63.65±11.8 a	-13.84±13.5 b	32.42±12.8 ab	0.94±0.21 d	0.37±0.08 d
3Na2Ca	45.58±8.9 b	-1.04±12.1 a	26.20±15.6 abc	2.38±0.92 abc	1.05±0.49 abc
2Na3Ca	47.59±13.9 b	-6.9±9.9 ab	16.88±12.2 bc	1.42±0.25 bc	0.62±0.13 ac
Ace	52.66±13.0 ab	-6.71±5.9 b	26.56±5.1 ab	1.75±0.30 abc	0.71±0.14 abc
NaAce	62.89±10.2 a	-8.32±10.4 b	17.19±13.0 abc	1.76±0.54 abc	0.71±0.24 abc
CaAce	61.19±10.5 a	-7.19±16.2 b	26.38±17.2 abc	1.73±0.26 abc	0.82±0.12 abc

Average value (n = 7) ± SD. Samples with the same letter have no significant difference in a column at p < 0.05 according to t-test.

Smoked sprats texture was affected by pH and moisture content. The decreased moisture content and lower pH resulted in a firmer texture. Work of shear differed between 1.27±0.28 N mm⁻¹ s (control) and 1.76±0.54 N mm⁻¹ s, when brine contained acetic acid. The use of acids in the pre-treatment increases the ionic strength (Çağlak, 2015) and decreases pH values, which makes firmer texture. In the sample with the highest salt content Ruiz-Alonso *et al.* (2021) obtained similar results for work of shear fillets with brining at 7% and 10% salt were firmer than 5% treated fillet samples because of salt penetration in fish flesh. The combined use of salt and acetic acid increased work of shear more than any separate pre-treatment agent. Increased sodium chloride amount in sample 3Na2Ca made texture firmer (2.38±0.92 N mm⁻¹ s) than the texture of control sample without pre-treatment (1.27±0.25 N mm⁻¹ s). Salting makes internal protein changes which results in modification in fish texture and water holding capacity (Martinez *et al.*, 2012). Acids also made texture firmer for smoked pre-treated fish because of acid penetration in fish flesh. There exists a moderate correlation between water activity and texture that shows the increased water activity decreasing work of shear (r = -0.75) and cutting strength (r = -0.78), it may also have an influence on microbiological parameters.

Pre-treatment effect on microbiological parameters of smoked sprats

Fish contains a lot of bacteria, but during processing some of them are inactivated, but some only start their activity. Shelf life of fresh or smoked sprats typically is some days, but

using the pre-treatment it is possible to improve these microbiological parameters without significant sensory changes. Huong (2014) also researched that smoking inhibits the formation of toxins in products and reduce the growth of microorganism, due to lower water activity, or pre-treatment (salting, acid use) which creates a physical surface barrier for microbiological growth. The spoilage microflora of smoked fish can be impacted from smoking parameters or pre-treatment method, but also time and temperature of storage, packaging material type are important.

Total plate count for fresh fish is allowed to be not more than 1×10⁵ CFU g⁻¹, but in smoked or smoked brined fish it should not exceed 1×10⁴ CFU g⁻¹ ("Технический регламент евразийского экономического союза 'о безопасности рыбы и рыбной продукции' (ТР ЕАЭС 040/2016) (Technical Regulation No. 040/2016 On safety of fish and fish products," 2016), pathogens *Pseudomonas* spp. (for fish typically including *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomona anguilliseptica* "red spot disease") or moulds are not allowed in smoked fish, yeasts in smoked fish are allowed up to 1×10³ CFU g⁻¹, but need to follow Good Hygiene and Manufacturing practice program, because yeasts indicate the efficiency of cleaning and disinfection. Typically, yeasts are present in fresh fish, but during processing it can be additionally contaminated from processing environment and equipment (Bagge-Ravn *et al.*, 2003). On the 1st day after smoking the lowest TPC was determined in the sample pre-treated with combination of sodium chloride and acetic acid. Sengun *et al.* (2021) reported that the acid has an inhibiting role for microbial growth. The lowest result for TPC after smoking and in storage was obtained using any of pre-treatment methods even on the 2nd week of storage only in the control sample rapid growth till 3.3×10⁸ CFU g⁻¹ was observed (Table 5).

Microbiological parameters during storage of smoked sprats

Table 5

ID of samples	Total plate count, CFU g ⁻¹			<i>Pseudomonas</i> spp., CFU g ⁻¹		Yeasts, CFU g ⁻¹			Moulds, CFU g ⁻¹		
	1 st day	1 st week	2 nd week	1 st day	1 st week	1 st day	1 st week	2 nd week	1 st day	1 st week	2 nd week
Control	4.2×10 ²	2.3×10 ⁷	3.3×10 ⁸	<10	7.0×10 ⁸	<10	3.9×10 ⁵	1.2×10 ⁶	<10	<10	1.0×10 ²
Na	5.6×10 ²	3.5×10 ⁵	9.5×10 ⁶	<10	2.9×10 ³	<10	1.1×10 ³	4.2×10 ⁵	<10	<10	<10
3Na2Ca	3×10 ²	2.6×10 ³	7.2×10 ⁵	<10	1.0×10 ³	<10	1.5×10 ²	9.5×10 ⁴	<10	<10	<10
2Na3Ca	4.5×10 ²	9.6×10 ³	3.4×10 ⁴	<10	<10	<10	5.8×10 ³	3.4×10 ⁴	<10	<10	<10
Ace	7.0×10 ¹	5.2×10 ²	1.2×10 ⁵	<10	<10	<10	3.7×10 ²	8.3×10 ⁴	<10	<10	<10
NaAce	6.0×10 ¹	2.6×10 ⁴	2.1×10 ⁶	<10	<10	<10	2.5×10 ⁶	1.7×10 ⁶	<10	<10	<10
CaAce	8.0×10 ¹	6.4×10 ²	4.4×10 ⁵	<10	<10	<10	7.5×10 ²	2.5×10 ⁵	<10	<10	<10

Some moulds and yeasts are salt tolerant, but using pre-treatment (salts, acids) it is possible to decrease mould activity (Musa *et al.*, 2018). Without pre-treatment yeasts started growing after the 1st week 3.9×10^5 CFU g⁻¹ while in the samples Ace or Na lowest growth 10^2 CFU g⁻¹. Moulds need water activity around 0.85, but yeasts can grow at higher water activity (Tournas *et al.*, 2001) and experiment showed similar results, because yeasts started growing after the 1st week of storage and moulds after the 2nd week of storage in the control sample because it had higher pH. At the beginning, yeasts and moulds were below <10 CFU g⁻¹, but after one week the number of yeast colonies started to increase fast. Moulds stayed stable after the 1st week. In the sample 3Na2Ca, the yeast count was the lowest (1.5×10^2 CFU g⁻¹), but in the sample NaAce the highest 2.5×10^6 CFU g⁻¹ and in 2nd week the highest were also NaAce 1.7×10^6 CFU g⁻¹). Using pre-treatment, it is possible to inhibit mould growth, because only in control sample after two-week storage moulds (1.0×10^2 CFU g⁻¹) were detected. Moulds are not allowed in processed fish, moulds metabolite products are mycotoxins, which are carcinogenic (Ayuba, Alhassan, & Jimmy (2013)). Thus, using any of the selected pre-treatments, it is possible to reduce mould activity.

The microbiological parameters are the main factor that can have an impact on the smoked fish safety during its storage. Ayuba, Alhassan, & Jimmy (2013) investigated bacterial pathogens, which may be transferred from fish to human beings include: *Clostridium botulinum* type E (botulism), *Pseudomonas aeruginosa* (wound infections), and *Vibrio parahaemolyticus*. González-Rodríguez *et al.* (2002) also confirmed *Salmonella* spp. and *Listeria monocytogenes* are food poisoning pathogens. In the current study, neither in freshly smoked nor stored fish these bacteria were detected. If fish contain *Salmonella* spp. or *Listeria monocytogenes* or other pathogen spores, only the application of sterilization or high pressure can destroy them; in smoking process the spores preserve their activity (Evelyn & Silva, 2019). But if *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* or *Clostridium botulinum* were in smoked sprats, there is a possibility to destroy them, because Mejlholm, Devitt, & Dalgaard (2012) reported *Listeria monocytogenes* and *Salmonella* were not able to grow at 7.7 °C in brined (together lactic acid 0.32%, acetic acid 0.28 % of organic acids in the water phase) and drained modified atmosphere packaged shrimp that resembled commercial products with either acetic and lactic acids or benzoic, citric acids. *Vibrio parahaemolyticus* were not detected in the smoked fish, but using brine (0.21% benzoic acid, 1.65% citric acid, 0.10% sorbic acid and salt 3.30% percentage of chemicals (w/v) (Mejlholm, Devitt, & Dalgaard (2012)) it is possible to inactivate also *V. parahaemolyticus* (at 2.2 ± 0.4 °C, pH 4.0 till pH 4.4). *V. parahaemolyticus* was reduced more than 3.0 log CFU g⁻¹ in mussels that were dipped in 2% (v/v) lactic acid brine for 15 min (Belleggia *et al.*, 2020). Using pre-treatment, it is possible to stop growth or inactivate *V. parahaemolyticus* pathogens. *Clostridium perfringens* was not detected in storage time of smoked sprats using pre-treatment or without treatment; the same was observed for *Escherichia coli* (hygiene conditions) and *Bacillus cereus*, which was lower than 10 CFU g⁻¹. Smoked sprats during storage did not contain any of these pathogens which means that no effect of the pre-treatment on pathogen

growth can be observed according to this research.

Pseudomonas one day after smoking were less than 10 CFU g⁻¹ (Abd El-Aziz, 2015) for all tested samples, but during storage the amount started to increase in the samples without pre-treatment; after the 1st week it started to increase in the control sample as it had the highest pH 6.6 and had the highest count (7.0×10^8 CFU g⁻¹) after the 1st week of storage. Duman *et al.* (2021) reported that *Pseudomonas* spp. stability and growth application vary with salt amount, temperature and pH. Using acetic acid in combination with salt (Ace, NaAce, CaAce) or only salt with CaCl₂ (2Na3Ca) it stays the same as one day after smoking <10 CFU g⁻¹. Wang *et al.* (2014) research on freshwater grass carp during storage for 12 days indicated the increased *Pseudomonas* spp. growth from 3% till 37%. Sterniša *et al.* (2020) found correlation with fish weight and *Pseudomonas* species (Duman *et al.*, 2021). Thus, the use of acetic acid or CaCl₂ in majority of cases allowed to slow down the growth of *Pseudomonas* spp., and the product is acceptable for use in further production after one week of storage.

Conclusions

The use of brine ensures migration of salt and acid evenly in fish tissues, and it results in lower moisture content and lower pH, which demonstrates the influence of pre-treatment on both physical and microbiological parameters. The pre-treatment can improve texture and colour of freshly smoked sprats. Textural parameters, such as cutting strength and work of shear are influenced by moisture content and pH. Colour is affected both by salt content and pH. The pre-treatment also ensures better microbiological parameters, which can ensure longer shelf life of smoked sprats, reducing the growth of TPC, moulds and yeasts. Pre-treated smoked sprats have higher salt content compared to fish without pre-treatment, and it ensures safer use of sprats in further processing, when different products from smoked fish (canned, pasteurized) are made. The pre-treatment in a brine, containing combination of sodium chloride and calcium chloride, improved textural parameters and ensured improvement of microbiological parameters of the smoked Baltic sprats.

References

- Abbas, K. A., Saleh, A. M., Mohamed, A., & Lasekan, O. (2009). The relationship between water activity and fish spoilage during cold storage: A review. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7(3–4), 86–90.
- Abbas, K. A., Mohamed, A., Jamilah, B., & Ebrahimian, M. (2008). A review on correlations between fish freshness and pH during cold storage. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 4(4), 416–421. DOI: 10.3844/ajbbsp.2008.416.421
- Abd El-Aziz, D. M. (2015). Detection of *Pseudomonas* spp. in chicken and fish sold in markets of Assiut City, Egypt. *Journal of Food Quality and Hazards Control*, 2(3), 86–89.
- Ayuba, V. O., Alhassan, M. I., & Jimmy, U. U. (2013). Assessment of the microbial load of smoked sardine (*Sardina pilchardus*, Walbaum, 1792) sold in Makurdi Markets. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2(9), 277–287.

- Babikova, J., Hoeche, U., Boyd, J., & Noci, F. (2020). Nutritional, physical, microbiological, and sensory properties of marinated Irish sprat. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 22(August), 100277. DOI: 10.1016/j.ijgfs.2020.100277
- Bagge-Ravn, D., Ng, Y., Hjelm, M., Christiansen, J. N., Johansen, C., & Gram, L. (2003). The microbial ecology of processing equipment in different fish industries - Analysis of the microflora during processing and following cleaning and disinfection. *International Journal of Food Microbiology*, 87(3), 239–250. DOI: 10.1016/S0168-1605(03)00067-9
- Belleggia, L., Aquilanti, L., Ferrocino, I., Milanović, V., Garofalo, C., Clementi, F., Cocolin, L., Mozzon, M., Foligni, R., Naceur Haouet, M., Scuota, S., Frambos, M., Osimani, A. (2020). Discovering microbiota and volatile compounds of surströmming, the traditional Swedish sour herring. *Food Microbiology*, 91(September 2019). DOI: 10.1016/j.fm.2020.103503
- Bjørnevik, M., Cardinal, M., Vallet, J. L., Nicolaisen, O., & Arnarson, G. Ö. (2018). Effect of salting and cold-smoking procedures on Atlantic salmon originating from pre-or post rigor filleted raw material. Based on the measurement of physicochemical characteristics. *LWT - Food Science and Technology*, 91(January), 431–438. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.01.047
- Çağlak, E. (2015). Determination of shelf life of marinade and brine injected rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbum 1792) at refrigerator conditions. *Journal of Food and Health Science*, 1(4), 199–2110. DOI: 10.3153/jfhs15019
- Chan, S. S., Roth, B., Skare, M., Hernar, M., Jessen, F., Løvdal, T., Nordeng Jakobsen, A., Lerfall, J. (2020). Effect of chilling technologies on water holding properties and other quality parameters throughout the whole value chain: From whole fish to cold-smoked fillets of Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquaculture*, 526(February), 735381. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2020.735381
- Council of the European Union. *Council Regulation (EC) No 2406/96 of 26 November 1996 laying down common marketing standards for certain fishery products*. (1997).
- Duman, M., Mulet, M., Altun, S., Saticioglu, I. B., Ozdemir, B., Ajmi, N., Lalucat, J., García-Valdés, E. (2021). The diversity of *Pseudomonas* species isolated from fish farms in Turkey. *Aquaculture*, 535(July 2020). DOI: 10.1016/j.aquaculture.2021.736369
- Eizenberga, I., Terentjeva, M., Valciņa, O., Novoslavskij, A., Strazdiņa, V., Ošmjana, J., & Bērziņš, A. (2015). Microbiological Quality of Raw Fish At Retail Market in Latvia. “Nordic View to Sustainable Rural Development”, *Proceedings of the 25th NJF Congress*, (October 2014), 324–328. Retrieved from https://www.bior.lv/sites/default/files/publikacijas/269_NJF_2015_Proceedings_Latvia-324-328_0.pdf
- Evelyn, & Silva, F. V. M. (2019). Heat assisted HPP for the inactivation of bacteria, moulds and yeasts spores in foods: Log reductions and mathematical models. *Trends in Food Science and Technology*, 88(March), 143–156. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.03.016
- González-Rodríguez, M. N., Sanz, J. J., Santos, J. Á., Otero, A., & García-López, M. L. (2002). Numbers and types of microorganisms in vacuum-packed cold-smoked freshwater fish at the retail level. *International Journal of Food Microbiology*, 77(1–2), 161–168. DOI: 10.1016/S0168-1605(02)00048-X
- Huong, D. T. T. (2014). The effect of smoking methods on the quality of smoked Mackerel. United Nations University Fisheries Training Programme, Iceland [final project]. <http://www.unuftp.is/static/fellows/document/huong13prf.pdf>
- Kim, J. H., & Lee, S. Y. (2021). Effect of NaCl addition on the antibacterial effectiveness of acetic acid and its salts against pathogenic bacteria. *Food Control*, 123(August), 107704. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107704
- Kuda, T., Yazaki, T., Takahashi, H., & Kimura, B. (2013). Effect of dried and vinegar flavored squid products on acid resistance of *Salmonella Typhimurium* and *Staphylococcus aureus*. *Food Control*, 30(2), 569–574. DOI: 10.1016/j.foodcont.2012.09.011
- Kwak, E., & Lim, S. (2004). The effect of sugar, amino acid, metal ion, and NaCl on model Maillard reaction under pH control. *Amino Acids*, 27, 85–90.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D., Pin, C., & Casas, C. (2012). Physicochemical, sensorial and textural characteristics of liquid-smoked salmon (*Salmo salar*) as affected by salting treatment and sugar addition. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(5), 1086–1096. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2012.02945.x
- Mejlholm, O., Devitt, T. D., & Dalgaard, P. (2012). Effect of brine marination on survival and growth of spoilage and pathogenic bacteria during processing and subsequent storage of ready-to-eat shrimp (*Pandalus borealis*). *International Journal of Food Microbiology*, 157(1), 16–27. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2012.04.006
- Muceniece, D. (2020). Grūtās sarunās Latvija atsevišķām sugām panāk labākas zvejas iespējas Baltijas jūrā 2021. gadam, nekā sākotnēji tika piedāvāts (In difficult negotiations, Latvia achieves better fishing catch opportunities for certain species in the Baltic Sea by 2021 tha. Retrieved from <https://www.zm.gov.lv/zemkopibas-ministrija/presei/grutas-sarunas-latvija-atseviskam-sugam-panak-labakas-zvejas-iespejas?id=11790>
- Musa, H., Kasim, F. H., Nagoor Gunny, A. A., & Gopinath, S. C. B. (2018). Salt-adapted moulds and yeasts: Potentials in industrial and environmental biotechnology. *Process Biochemistry*, 69(February), 33–44. DOI: 10.1016/j.procbio.2018.03.026
- Olayemi F., Raji A., & Adedayo M. (2012). Microbiological quality of catfish (*Clarias gariepinus*) smoked with Nigerian Stored Products Research Institute (NSPRI) developed smoking kiln. *International Research Journal of Microbiology (IRJM)*, 3(13), 2141–5463. Retrieved from <http://www.interestjournals.org/IRJM>
- Parlapani, F. F., Mallouchos, A., Haroutounian, S. A., & Boziaris, I. S. (2014). Microbiological spoilage and investigation of volatile profile during storage of sea bream fillets under various conditions. *International Journal of Food Microbiology*, 189, 153–163. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2014.08.006
- Requirements for Food Quality Schemes, Procedures for the Implementation, Operation, Monitoring, and Control

- Thereof. (2014). Retrieved from <https://likumi.lv/ta/en/en/id/268347>
- Rizo, A., Fuentes, A., Fernández-Segovia, I., & Barat, J. M. (2016). Feasibility of processing temperatures on the quality and shelf-life of smoke-flavoured cod. *LWT - Food Science and Technology*, *69*, 546–553. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.02.021
- Ruiz-Alonso, S. A., Girón-Hernández, L. J., López-Vargas, J. H., Muñoz-Ramírez, A. P., & Simal-Gandara, J. (2021). Optimizing salting and smoking conditions for the production and preservation of smoked-flavoured tilapia filets. *Lwt*, *138*(December 2019). DOI: 10.1016/j.lwt.2020.110733
- Sengun, I. Y., Yildiz Turp, G., Cicek, S. N., Avci, T., Ozturk, B., & Kilic, G. (2021). Assessment of the effect of marination with organic fruit vinegars on safety and quality of beef. *International Journal of Food Microbiology*, *336*(June 2020), 108904. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2020.108904
- Sérot, T., Baron, R., Knockaert, C., & Vallet, J. L. (2004). Effect of smoking processes on the contents of 10 major phenolic compounds in smoked filets of herring (*Clupea harengus*). *Food Chemistry*, *85*(1), 111–120. DOI: 10.1016/j.foodchem.2003.06.011
- Sterniša, M., Bucar, F., Kunert, O., & Smole Možina, S. (2020). Targeting fish spoilers *Pseudomonas* and *Shewanella* with oregano and nettle extracts. *International Journal of Food Microbiology*, *328*(January), 108664. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2020.108664
- Svanevik, C. S., & Lunestad, B. T. (2011). Characterisation of the microbiota of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*). *International Journal of Food Microbiology*, *151*(2), 164–170. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2011.08.016
- Tahsin, K. N., Soad, A. R., Ali, A. M., & Moury, I. J. (2017). A Review on the Techniques for Quality Assurance of Fish and Fish Products. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, *4*(July). Retrieved from www.ijarset.com
- Timberg, L. (2012). Spice-Cured Sprats Ripening, Sensory Parameters Development, and Quality Indicators. In *Journal of Aquatic Food Product Technology* (Vol. 23, Issue 2).
- Timberg, L., Koppel, K., Kuldjārv, R., & Paalme, T. (2011). Sensory and chemical properties of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) and Baltic herring (*Clupea harengus membras*) in different catching seasons. *Agronomy Research*, *9*(SPPL. ISS. 2), 489–494.
- Toledo, R. T. (2008). *Wood smoke components and functional properties*. 55–61. DOI: 10.4027/isscp.2008.12
- Tournas, V., Stack, E. M., Mislivec P. B., Koch, H. A., Bandler, R. (2001). BAM Chapter 18: Yeasts, Molds and Mycotoxins. Retrieved from <https://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/bam-chapter-18-yeasts-molds-and-mycotoxins>
- Usydus, Z., Szlifder-Richert, J., & Adamczyk, M. (2012). Variations in proximate composition and fatty acid profiles of Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*). *Food Chemistry*, *130*(1), 97–103. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.07.003
- Wang, H., Luo, Y., Huang, H., & Xu, Q. (2014). Microbial succession of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) filets during storage at 4°C and its contribution to biogenic amines' formation. *International Journal of Food Microbiology*, *190*, 66–71. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2014.08.021
- Wawire, M., Tsighe, N., Mahmud, A., Abraha, B., Wainaina, I., Karimi, S., & Abdulkarim, Z. (2019). Effect of salting and pressing on quality characteristics of spotted sardine (*Amblygaster sirm*) during different storage conditions. *Journal of Food Composition and Analysis*, *79*(February), 47–54. DOI: 10.1016/j.jfca.2019.03.008
- Yamaguchi, K., Noumi, Y., Nakajima, K., Nagatsuka, C., Aizawa, H., Nakawaki, R., ... Van Chuyen, N. (2009). Effects of salt concentration on the reaction rate of Glc with amino acids, peptides, and proteins. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, *73*(11), 2379–2383. DOI: 10.1271/bbb.90252
- Yanar, Y., Çelik, M., & Akamca, E. (2006). Effects of brine concentration on shelf-life of hot-smoked tilapia (*Oreochromis niloticus*) stored at 4°C. *Food Chemistry*, *97*(2), 244–247. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.03.043
- Tehnicoskii reglament evraziiskogo ekonomiceskogo souza “o bezopasnosti ryby i rybnoi produkcii” (TP EAĖC 040/2016) (Technical Regulation No. 040/2016 On safety of fish and fish products. (2016). Retrieved from <https://docs.cntd.ru/document/420394425>. (in Russian)

Acknowledgment

This work was supported by the programme “Strengthening research capacity in the Latvia University of Life Sciences and Technologies” project Z43 and fish producing company SIA “NS ESTATE”.

Article

Influence of Pre-Treatment on the Seasonal Variation of Smoked Baltic Sprat Texture and Color

Santa Puke¹ , Olga Dmitrijeva² and Ruta Galoburda^{1,*} ¹ Food Institute, Latvia University of Life Sciences and Technologies, Rigas Street 22, LV-3004 Jelgava, Latvia² Research and Project Development Centre, Latvia University of Life Sciences and Technologies, Liela Street 2, LV-3001 Jelgava, Latvia

* Correspondence: ruta.galoburda@lbtu.lv

Abstract: The seasonal variation of Baltic sprat chemical composition leads to a change in smoked fish texture and color, which may pose challenges for industrial processing. This research aimed to evaluate the dependence of smoked sprat texture and color on the catching season and pre-treatment applied before the smoking of fish, following one year of frozen storage. Various proportions of sodium chloride (NaCl), calcium chloride (CaCl₂), and acetic acid were used in the solution for fish pre-treatment. The introduction of salts during the pre-treatment process for late-season fish has been found to enhance the texture of the smoked product. The color components of the lightness (L*) and redness (a*) measured on the smoked fish surface remained consistent throughout the catching season, whereas the yellowness (b*) showed a tendency to decrease towards the end of the season. Moreover, when acetic acid was applied to late-season fish, the yellowness of the smoked sprat surface increased compared to that of the sample without this pre-treatment. These findings suggest that the choice of pre-treatment methods can significantly improve the texture and color attributes of the smoked sprat, which is crucial for maintaining quality standards, especially in the context of industrial processing.

Keywords: catching season; frozen storage; work of shear; pre-treatment



Citation: Puke, S.; Dmitrijeva, O.; Galoburda, R. Influence of Pre-Treatment on the Seasonal Variation of Smoked Baltic Sprat Texture and Color. *Appl. Sci.* **2024**, *14*, 504. <https://doi.org/10.3390/app14020504>

Academic Editor: Daniel Cozzolino

Received: 22 November 2023

Revised: 28 December 2023

Accepted: 4 January 2024

Published: 6 January 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Baltic sprat (*Sprattus sprattus balticus*) is a fast-growing, short-lived fish from the *Clupeidae* family, typically reaching a size of 10–16 cm [1]. It is recognized as a valuable source of proteins and lipids [2]. The spawning season in the Baltic Sea generally spans from March until June, depending on the weather conditions [1]. The catching season, geographical location, fish size, weight, and age affect the chemical composition of sprat [3]. The protein content remains relatively stable throughout the catching period. However, Usydus et al. [4] documented a substantial variation in the lipid content, ranging from 5.10% during the spawning season to 15.46% in the fish-feeding season. Timberg et al. [5] identified a strong negative correlation between the water and lipid contents in Baltic sprat. This variance in the chemical composition may lead to changes in sensory attributes, resulting in a higher sensory quality of autumn fish having the highest lipid content compared to fish caught in other seasons (winter and spring).

Following catching, fish undergo fast freezing as a preservation method to maintain their quality throughout the supply chain, extending their shelf-life up to 12 months. This practice ensures a continuous supply during the non-catching season. Freezing effectively slows or stops biological, chemical, and physical changes in fish. However, enzymatic activity linked to lipid oxidation can lead to the degradation of food quality attributes such as color, taste, and texture. Additionally, the freezing and thawing process introduces structural damage from ice crystals with potential impacts on the ultimate quality of the final product [6]. The freezing process can induce the denaturation and

aggregation of proteins, diminishing their extractability. This, in turn, may contribute to muscle toughening and a decrease in the water-holding capacity [7].

Baltic sprats have widely been used to produce various nutritionally valuable products including smoked, salted, marinated, and canned sprats. Traditionally, the preservation of fish and the enhancement of their sensory attributes have been achieved through salting and smoking [8]. However, the predominant methods for fish preservation are canning and freezing [9]. In the Baltic and Eastern European countries, canned smoked sprats in oil are known as a local delicacy. Furthermore, innovative products have emerged from smoked sprat, such as dried smoked sprat snacks, marinated smoked sprat preserves, and smoked sprat pate. During the smoking processes, the increased temperature leads to protein denaturation, potentially resulting in a softer texture, particularly in spring, when fish contain a higher water content. The varied lipid content may lead to differences in the water distribution. Therefore, to ensure an acceptable texture in smoked sprats, raw fish should possess sufficient firmness, influenced by such factors as the fat and moisture content, pH, storage time, and processing methods.

The ionic strength and pH play crucial roles in the water-binding ability of muscle proteins; the addition of a low amount of salt (1–2%) can enhance the water-holding capacity. A 2–5% NaCl brine causes myosin to swell strongly, leading to firmer binding in tissues [7]. After salting and smoking, the structural properties of the fish are altered, and shrinkage of the muscle fibers occurs [10].

The salting and smoking processes contribute to a reduction in the lightness value L^* , attributed to water loss and protein degradation [2]. While no studies on factors affecting the smoked sprat color were found, Babikova et al. [2] reported that marinated sprats were lighter, with a decreased redness compared to that of thawed sprats used as raw material. This phenomenon was linked to the effects of acids, as reported by Chow et al. [11], which influenced discoloration and increased the autooxidation of myoglobin in the fish tissue. The brining before marination decreased yellowness, which subsequently increased in the marination process, possibly due to freezing affecting protein solubility, lipid oxidation, and pigments in fish [2].

To our knowledge, the application of the fish pre-treatment in a solution containing sodium chloride (NaCl), calcium chloride (CaCl_2), and acetic acid before sprat smoking has not been published. Thus, this research aimed to evaluate the dependence of the texture and color of smoked sprat on the season and pre-treatment applied before the smoking of fish, following one year of frozen storage.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials

Fish caught in the Baltic Sea West of Gotland (FAO27. III. d. 28. 2) at the beginning (September/October), middle (November/December), and end (March/April) of the catching season, using OTM (otter trawl methods), freshness, and the size category A (EC Regulation No 2406/96, 2005), was used in the study. Sprats were frozen in 10 kg blocks using shock freezing until the temperature in the center of the fish block reached -16 to -18 °C. Frozen sprats were packed in polyethylene bags, placed in cardboard boxes, and delivered to the company freezer. Frozen sprats were stored at -18 ± 2 °C and relative air humidity $75 \pm 5\%$ for one year (Figure 1). After one year of storage, the sprats were thawed using the water-steam spray system until the temperature inside the block reached 0 °C, within 30 to 40 min. Three independent batches were made for each pre-treatment type and subsequent smoking.

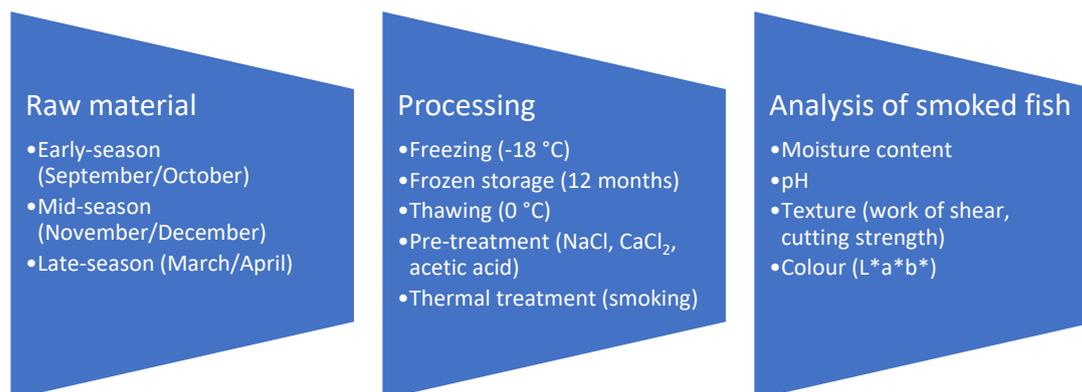


Figure 1. Experimental procedure for sprat quality evaluation depending on the season and pre-treatment material used.

The following ingredients were used for the fish pre-treatment: acetic acid (E260) purchased from a supplier company “Safrans” (Riga, Latvia), fine NaCl salt “Ekstra” (Mozirsol, Belarus), and granulated calcium chloride anhydrous CaCl₂ (Lachner, Brno, Czech Republic).

2.2. Fish Sample Pre-treatment and Smoking

First, the pre-treatment solutions (Table 1) were made according to the concentrations developed and described by Puke et al. [12]. Pre-treatment materials were selected after the literature study and preliminary testing, aiming for texture and color improvement while maintaining an acceptable sensory quality.

Table 1. The composition of the solution used for defrosted sprat pre-treatment [12].

Identification of Samples	Ingredients (% from Solution Mass)		
	NaCl	CaCl ₂	Acetic Acid
Control	-	-	-
Na	2.91	-	-
3Na2Ca	2.86	1.67	-
2Na3Ca	1.67	2.86	-
Ace	-	-	0.99
NaAce	2.88	-	0.71
CaAce	-	2.88	0.71

Thawed fish were soaked for 30 min in a pre-treatment solution containing the ingredients specified in Table 1. After pre-treatment, the fish were dried in a tunnel for 20 to 25 min and then hot-smoked in a commercial smoking chamber (Rauch Spectrum, Rheinmünster, Germany) with an automatic control system using beech wood chips. The main processing parameters were selected as follows: drying for 35–40 min at 45 to 60 °C, cooking for 10–12 min at 60 to 73–75 °C, steaming for 2–5 min at 75–77 °C, smoking for 10–15 min at 77 to 80 °C, and cooling for 5–10 min until 72 °C. Three batches (200 g each) of smoked fish were made per pre-treatment type.

2.3. Determination of Raw Sprat Moisture, Protein, and Fat Content

Moisture analyses were performed using the standard method ISO 1442:1997. Briefly, a homogenized sample was combined with pre-heated sand and dried until a constant weight in the Memmert oven (Memmert, Buechenach, Germany).

The protein content was determined in triplicate by the Kjeldahl method ISO 5983-2:2009, using 2 g of the sample with a Kjeltac 2300 automatic analyzer (Foss Analytical, Höganäs, Sweden). The nitrogen conversion factor of 6.25 was used to calculate the percentage of protein.

The fat content of the raw fish was measured in triplicate by Soxhlet extraction on an SOXTEC AVANTI 2050 instrument (Foss Analytical, Höganäs, Sweden) using petroleum ether, according to ISO 1443:1973.

2.4. Determination of the Moisture, pH, Color, and Texture of Smoked Sprats

The determination of the smoked sprat moisture content followed the standard ISO 1442:1997 procedure. The pH of smoked sprats was analyzed using 1 g of blended fish and 9 g of distilled water, mixed, and tested immediately. The determination of pH was carried out in triplicate per sample using a calibrated JENWAY 3520 digital pH-meter (Jenway, EU).

Color analyses were performed using a ColorTec-PCM colorimeter (Accuracy Microsensors Inc., Vernon Hills, IL, USA) with a CIE Lab color space system, where L^* shows the lightness ($L^* = 0$ black; $L^* = 100$ white), a^* shows the redness ($-a^*$ green, $+a^*$ red), and b^* shows the yellowness ($-b^*$ blue, $+b^*$ yellow). Fish were placed on the wooden cutting board and covered with polyethylene film. The color was measured on the surface of the whole smoked sprat in 10 different surface locations. No more than two measurements were made per fish. Software Color Tec—Color Sowf QCW was used for the data collection.

The smoked sprat texture was analyzed by the texture analyzer TA.HD.Plus (Stable Microsystems, Godalming, UK) with the blade set knife Warner-Bratzler (speed 2 mm/s for a 10 mm distance) at room temperature. Separated smoked sprat fillets without bone were used to obtain two parameters for the texture: the work of shear (N/mm) and cutting strength (Ns/mm). The width of each fillet was measured before the test. At least seven measurements were made per sample.

2.5. Statistical Analyses

Mean values with standard deviations (\pm SD) were calculated using MS Office Excel 2016 (Microsoft, Redmond, WA, USA) software. Statistical analyses were conducted using IBM SPSS Statistics, Version 28.0.1.1.(15) (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) software with one-way ANOVA, followed by a Post Hoc Tukey test, and reported at a significance level of $p < 0.05$, $p < 0.01$, and $p < 0.001$.

3. Results and Discussion

The chemical composition of the fresh sprat varied during the season (Table 2). The protein content remained stable throughout the catching season. The fat content was 36% lower, while the moisture content increased significantly in late-season fish in comparison to early-season fish. The results are consistent with those reported earlier by Usydus et al. [4] and Timberg et al. [5], who also revealed a higher water content and lower fat content in late-season sprats.

Table 2. The chemical composition of fresh Baltic sprat during the catching season.

Parameters	Content (g/100 g)		
	Early *	Mid	Late
Protein	16.4 \pm 1.3 ^a	14.9 \pm 1.2 ^a	16.8 \pm 1.3 ^a
Fat	19.2 \pm 1.7 ^a	12.9 \pm 1.1 ^b	12.1 \pm 1.1 ^b
Moisture	62.4 \pm 1.2 ^b	69.2 \pm 1.2 ^a	70.0 \pm 1.2 ^a

* Early-season—September/October; mid-season—November/December; late-season—March/April. ^{a-b} Different lowercase letters indicate significant differences between values in rows at $p \leq 0.05$, per Tukey's test.

3.1. The Moisture Content and pH of Smoked Sprats

The moisture content in the smoked sprat was not affected by the season (Table 3), indicating that more moisture was lost from mid- and late-season fish during the smoking process. The highest moisture content was detected in the control samples, irrespective of the season. Pre-treatment with salt and/or acid reduced the smoked sprat moisture content, especially in late-season fish.

Table 3. The moisture content of smoked sprat, depending on the season and pre-treatment.

Pre-Treatment	Moisture Content (%)		
	Early	Mid	Late
Control	67.5 ± 2.6 ^{aA}	69.2 ± 0.8 ^{aA}	69.5 ± 0.8 ^{aA}
Na	66.7 ± 1.1 ^{abA}	65.8 ± 2.1 ^{abA}	65.0 ± 1.4 ^{bA}
3Na2Ca	62.5 ± 1.8 ^{bA}	61.6 ± 1.5 ^{cdA}	62.2 ± 1.2 ^{bA}
2Na3Ca	61.5 ± 1.5 ^{bA}	60.6 ± 0.9 ^{cdA}	59.8 ± 0.9 ^{bcA}
Ace	65.7 ± 2.0 ^{abA}	64.1 ± 0.9 ^{bcA}	64.0 ± 2.5 ^{bA}
NaAce	62.9 ± 1.6 ^{abA}	62.2 ± 0.9 ^{cdA}	58.6 ± 1.6 ^{bcB}
CaAce	61.7 ± 2.3 ^{bA}	59.0 ± 1.2 ^{dA}	57.0 ± 1.1 ^{dB}

Average value (n = 9) ± SD. For sample abbreviations, see Table 1. ^{a-d} Different lowercase letters indicate significant differences between values in columns; ^{A-B} different uppercase letters indicate significant differences in rows at $p \leq 0.05$, per Tukey's test.

Sprats subjected to pre-treatment with the solutions containing CaCl₂ exhibited a decreased moisture content in comparison to the other samples. According to Zhang et al. [13] this could be attributed to the formation of protein–protein linkages upon the addition of calcium ions, leading to the creation of rough protein aggregates and subsequently reducing the water binding capacity.

The pH of the smoked sprat was reduced after the application of any pre-treatment material selected compared to the control sample without pre-treatment (Table 4).

Table 4. The pH of smoked sprat, depending on the catching season and pre-treatment applied.

Pre-Treatment	Season		
	Early	Mid	Late
Control	7.01 ± 0.09 ^{aA}	7.06 ± 0.04 ^{aA}	7.12 ± 0.05 ^{aA}
Na	6.74 ± 0.03 ^{bA}	6.79 ± 0.01 ^{bA}	6.74 ± 0.01 ^{bA}
3Na2Ca	6.41 ± 0.05 ^{cA}	5.96 ± 0.07 ^{cB}	6.23 ± 0.04 ^{cAB}
2Na3Ca	6.11 ± 0.14 ^{dA}	5.95 ± 0.10 ^{cA}	6.08 ± 0.03 ^{dA}
Ace	6.48 ± 0.02 ^{cA}	6.27 ± 0.05 ^{cA}	6.32 ± 0.03 ^{cA}
NaAce	6.48 ± 0.03 ^{cA}	6.30 ± 0.02 ^{cA}	6.08 ± 0.03 ^{dB}
CaAce	6.02 ± 0.03 ^{dA}	5.50 ± 0.06 ^{dB}	6.24 ± 0.01 ^{cdA}

Average values (n = 9) ± SD. For sample abbreviations, see Table 1. ^{a-d} Different lowercase letters indicate significant differences between values in columns; ^{A-B} different uppercase letters indicate significant differences in rows at $p \leq 0.05$, per Tukey's test.

The application of both calcium chloride and acetic acid caused a bigger change in the pH of smoked sprat compared to the application of sodium chloride solely. Similar results were revealed by Horita et al. [14], indicating that the pH of frankfurter sausages with dicationic salts added decreased. In the current study, the pH of the sprats remained above the isoelectric point of the myofibrillar protein, which is pH 5.3. The pH is an important factor influencing the water-binding capacity of muscle proteins [7].

3.2. Smoked Sprat Texture

Figure 2 shows the textural properties of smoked sprat depending on the catching season. Both variables of the texture, the work of shear and the cutting strength, tended to reduce throughout the season for the sample without any pre-treatment (control). This is in agreement with the sensory evaluation of steamed Baltic sprat completed by Timberg et al. [5], who also reported the hardest texture for fish caught in autumn. The reduction in hardness could be attributed to the increased moisture and reduced fat content in fish used for smoked sprat production. Thus, in the early season (autumn), the fresh sprat moisture content was 62.4% (Table 2), whereas it increased to 70.2% in the late season (spring). A negative correlation was observed between the water and fat contents. Texture

softening in a fish from the late season may affect the appearance of smoked sprat, making it unacceptable for further processing in canned produce, fish pate, or fish snacks.

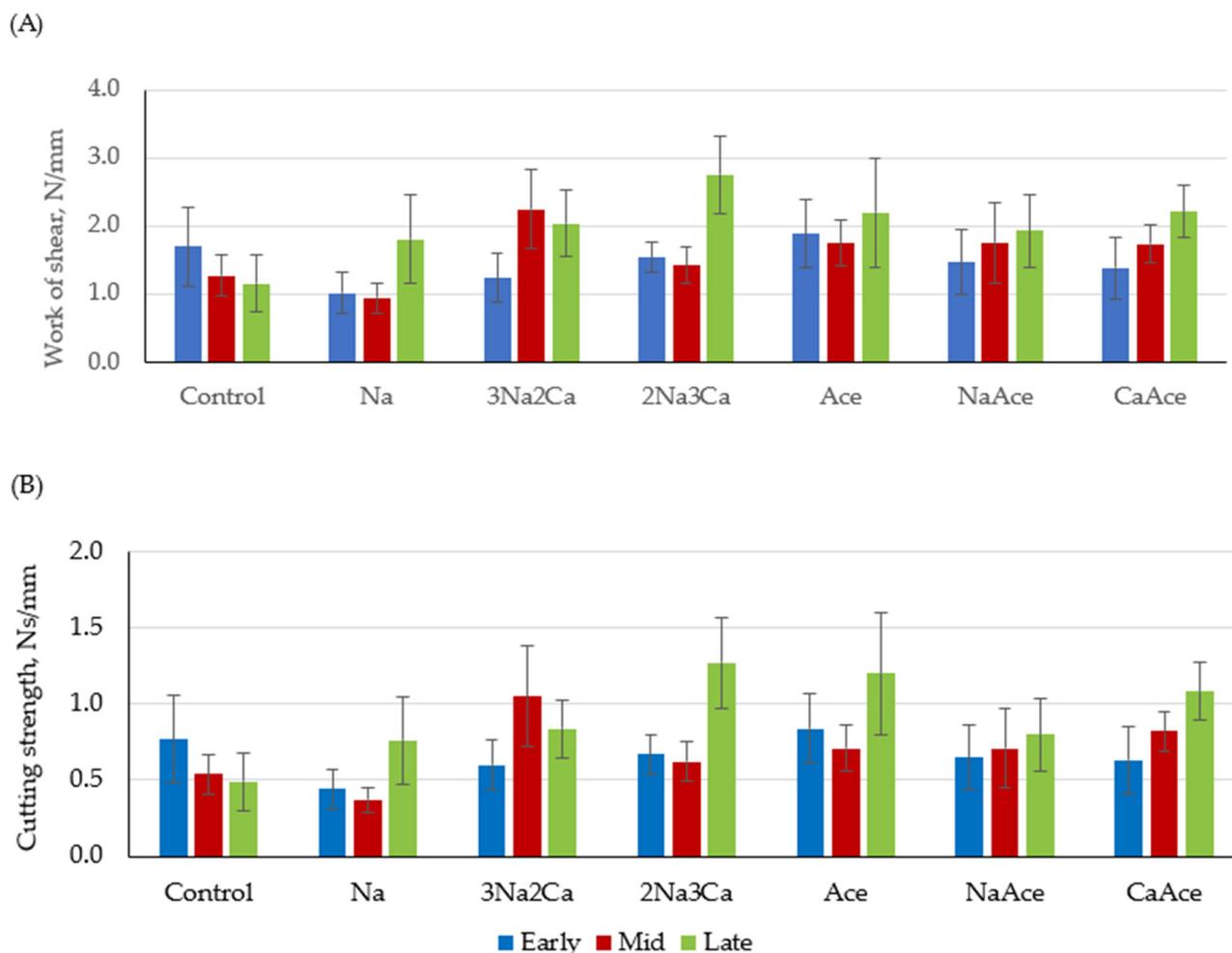


Figure 2. Texture of smoked sprat depending on the season and pre-treatment: (A) work of shear; (B) cutting strength. Average values ($n = 21$) with the standard deviation. For sample abbreviations, see Table 1.

Pre-treatment did not show a significant effect on the early-season fish texture (Table 5), possibly due to the higher fat content and lower water content, which resulted in the slower migration of the pre-treatment agent in the fish tissue. According to Martinez et al. [15], lipids in fatty fish present a physical barrier to salt transport due to fat hydrophobicity.

The hardness of smoked mid- or late-season fish increased when acetic acid was applied either alone or combined with sodium or calcium salt. Babikova et al. [2] also described the hardness increase in Irish sprat after marination, attributing an increase to the protein denaturation, which may result in decreased water adsorption. Kołakowski and Bednarczyk [16] reported a reduced elasticity of Baltic herring with an increased acid concentration in the range of 1–5%. In our study, the texture analysis of sprat indicated a weak negative correlation between the cutting strength and smoked fish pH (-0.488), which is in agreement with Babikova et al. [2], who revealed that the hardest texture for Irish sprat was observed at the lowest pH.

Table 5. The significance of the season and pre-treatment effect on the smoked sprat texture.

Item	Treatment	Treatment One-Way ANOVA (Post Hoc Tukey)	Season One-Way ANOVA (Post Hoc Tukey)	Treatment × Season Three by Seven Factorial Design ANOVA (Post Hoc LSD)
Work of shear	Control			F (12; 161) = 3.48, $p < 0.001$
	Na	F (6; 153) = 4.05, $p = 0.001$	F (2; 157) = 11.09, $p < 0.05$	Control: ns
	3Na2Ca	Ace * > Control	S3 > S1 ***, S2 **	Na: S3 > S1 **, S2 **
	2Na3Ca	3Na2Ca *, 2Na3Ca *, Ace ** > Na		3Na2Ca: S1 < S2 ***, S3 **
	Ace			2Na3Ca: S3 > S1 ***, S2 **
	NaAce			Ace: ns
	CaAce			NaAce: ns CaAce: S1 < S3 **
Cutting strength	Control			F (12; 161) = 3.89, $p < 0.001$
	Na	F (6; 153) = 4.26, $p = 0.001$	F (2; 157) = 10.08, $p < 0.001$	Control: ns
	3Na2Ca	Ace * > Control	S3 > S1 ***, S2 **	Na: S2 < S3 **
	2Na3Ca	2Na3Ca **, Ace **, CaAce * > Na		3Na2Ca: S1 < S2 **
	Ace			2Na3Ca: S3 > S1 ***, S2 **
	NaAce			Ace: S3 > S2 **
	CaAce			NaAce: ns CaAce: S1 < S3 **

For sample abbreviations, see Table 1. S1—early-season (September/October); S2—mid-season (November/December); S3—late-season (March/April). Statistically significant differences are marked with * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; and *** $p < 0.001$. ns—no significant differences.

The use of salts for fish pre-treatment before smoking did not significantly affect the texture of early- or mid-season sprat, whereas the application of salts in the pre-treatment of late-season fish significantly increased both the work of shear and cutting strength, indicating a harder texture. The seasonal effect may be ascribed to the higher water content (Table 2) in late-season fish and differences in the water distribution within tissue, which may vary significantly [10]. A higher water content facilitates salt migration. The role of sodium chloride in the texture formation of muscle foods is well established. According to the systematic review performed by Gomes et al. [17], salt plays an essential role in texture by aiding the solubilization of protein, triggering protein extraction, and enhancing the water-holding capacity. Salt prompts structural alterations via electrostatic interactions among muscle proteins and sodium as well as chloride ions. These interactions lead to the swelling of myofibrils, the depolymerization of myofilaments, and the dissociation of the actomyosin complex [18]. In turn, the introduction of CaCl_2 may cause a transformation in the myosin structure, transitioning it from an α -helix to β -turn and β -sheet configuration [19]. Upon heating, the myosin structure unfolds, and calcium ions interact with the active groups on myosin, creating salt bridges. Subsequently, myosin aggregates and forms a gel network structure.

Additionally, the freezing and thawing cycle applied to samples with a higher water content may cause greater ice crystal damage and also the denaturation and aggregation of the myofibrillar proteins, leading to a loss of the water holding capacity [8,20]. Freezing and thawing may damage the protein's native structure, making it susceptible to further reactions [21]. The greater shear force for salted fish was observed by many other authors [8,22,23], who attributed an increase in hardness to an increased salt content in fish muscle, causing protein aggregation and degradation.

3.3. Smoked Sprat Color

In the smoking process, fish undergo a process of thermal treatment and drying, leading to non-enzymatic browning reactions, contributing to the color of the final product. The smoked sprat color components in the CIE Lab system of the lightness (L^*) and the redness (a^*) were stable through the catching season, whereas the yellowness (b^*) tended

to decrease towards the end of the catching season (Figure 3), possibly due to the reduced fat content.

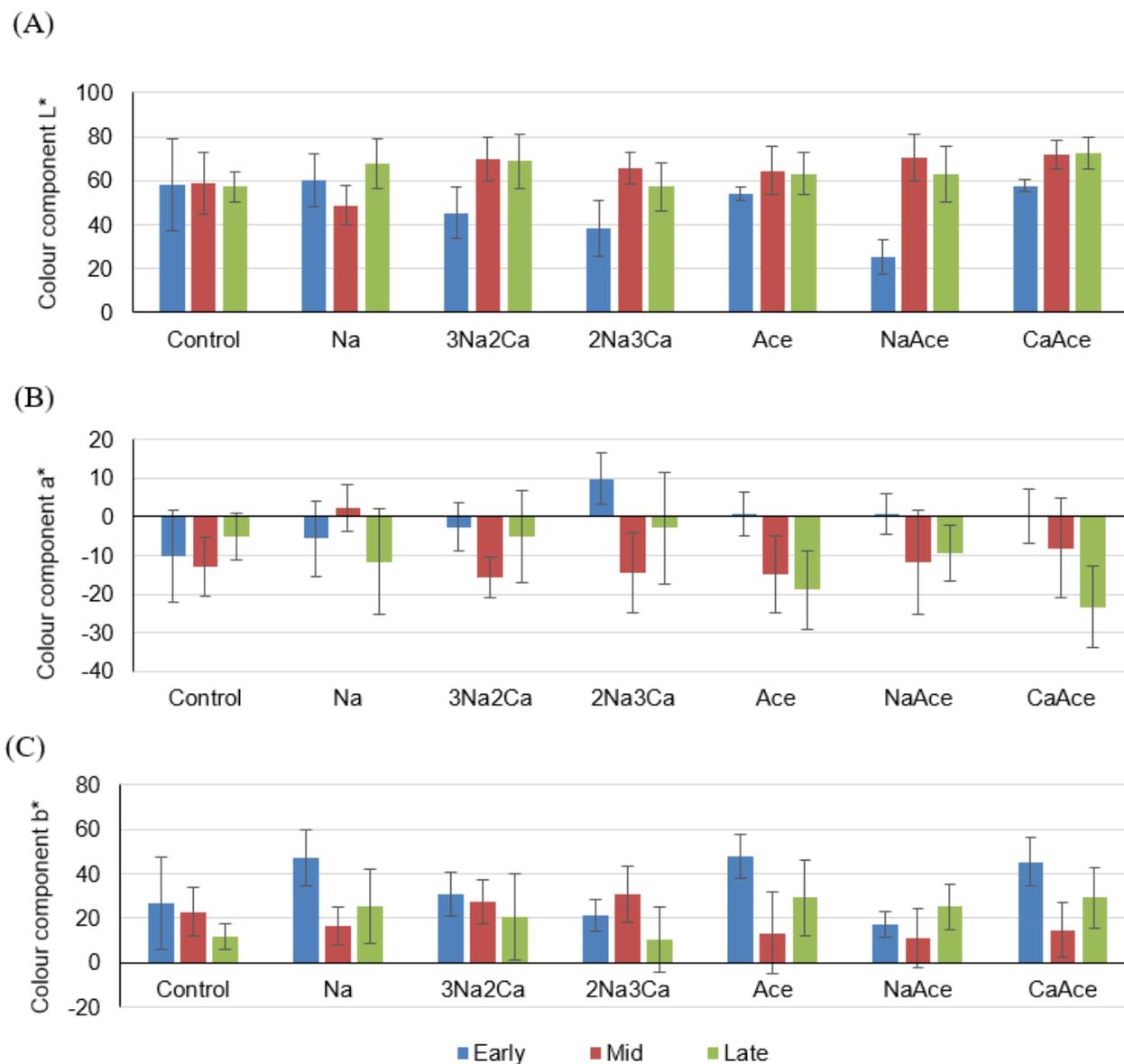


Figure 3. Color of smoked sprat depending on the season and pre-treatment: (A) color component L* black–white; (B) color component a* green–red; (C) color component b* blue–yellow. Average values ($n = 30$) with standard deviation. For sample abbreviations, see Table 1.

Pre-treatment only affected the lightness of the early-season fish samples (Table 6). It did not affect the lightness of the pre-treated samples in the mid- or late-season. Treatment with acetic acid combined either with sodium salt or calcium salt made the sprat surface darker. A moderate negative correlation existed between the fat content and L* value (lightness) for smoked sprat ($r = -0.646$). A weak positive correlation was found between the fat content and color component a* (redness) and the fat content and color component b* (yellowness).

Table 6. The significance of the season and pre-treatment effect on the smoked sprat color.

Item	Treatment	Effect		
		Treatment One-Way ANOVA (Post Hoc Tukey)	Season One-Way ANOVA Post Hoc Tukey)	Treatment × Season Three by Seven Factorial Design ANOVA (Post Hoc LSD)
L*	Control			F (12; 161) = 6.01, p < 0.001
	Na			Control: ns
	3Na2Ca	F (6; 157) = 2.50, p < 0.05	F (2; 161) = 24.16, p < 0.001	Na: S2 < S3 **
	2Na3Ca			3Na2Ca: S1 < S2 ***, S3 **
	Ace	CaAce > 2Na3Ca *, NaAce *	S1 < S2 ***, S3 **	2Na3Ca: S1 < S2 ***, S3 **
	NaAce			Ace: ns
	CaAce			NaAce: S1 < S2 ***, S3 **
				CaAce: S1 < S3 **
a*	Control			F (12; 161) = 6.01, p < 0.001
	Na			Control: ns
	3Na2Ca	F (6; 157) = 1.70, p = ns	F (2; 161) = 14.14, p < 0.001	Na: S3 < S2 **
	2Na3Ca			3Na2Ca: S1 > S2 **
	Ace		S1 > S2 ***, S3 **	2Na3Ca: S1 > S2 ***, S3 **
	NaAce			Ace: S1 > S2 **, S3 **
	CaAce			NaAce: ns
				CaAce: S3 < S1 ***, S2 **
b*	Control			F (12; 161) = 6.01, p < 0.001
	Na			Control: ns
	3Na2Ca	F (6; 157) = 2.60, p < 0.05	F (2; 161) = 13.12, p < 0.001	Na: S1 > S2 ***, S3 **
	2Na3Ca			3Na2Ca: ns
	Ace	NaAce < Na ^t , Ace ^t , CaAce ^t	S1 > S2 ***, S3 **	2Na3Ca: S2 > S3 **
	NaAce90			Ace: S1 > S2 ***, S3 **
	CaAce			NaAce: ns
				CaAce: S1 > S2 **

For sample abbreviations, see Table 1. L*—the lightness, a*—the redness, b*—the yellowness. S1—early-season (September/October); S2—mid-season (November/December); S3—late-season (March/April). Statistically significant differences are marked with * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; and *** $p < 0.001$. ^t—tendency. ns—no significant differences.

The most important values are color component L* because it shows the lightness of the sample and yellowness (b*), which appears as a golden skin color. The smoked sprat produced from early-season fish after one year of frozen storage, irrespective of the treatment method, was redder and less yellow. The reduced yellowness in the late-season sprat may be observed due to the lower content of carotenoid astaxanthin, a fat-soluble pigment [24]. Acetic acid possibly acts as a solvent, releasing pigment and improving the yellowness of smoked fish skin. However, the color was pre-treatment material-dependent. The application of the pre-treatment with acetic acid for late-season sprat allowed for increasing the surface yellowness compared to the sample without pre-treatment.

Some authors have reported that acidic conditions greatly affect discoloration, due to the autooxidation of myoglobin [25]. According to Babikova et al. [2], freezing may not only transform the protein and lipid fraction in fish, but it can affect pigments as well. The smoking step can cause carbonyl-amino reactions of Maillard browning and the denaturation of astaxanthins from alterations in the protein composition in salmon [26]. The color changes occur on the fish surface, especially because of salt and acid migration inside fish tissue. Some substances present in smoke react with compounds present in the fish's outer layer, creating specific smoked fish sensory attributes such as color, taste, and texture.

In further studies, the sensory quality of products produced from pre-treated smoked sprat should be evaluated. From the current study, the pre-treatment of defrosted sprat in a

solution with sodium chloride combined with calcium chloride would be used to improve the texture of smoked Baltic sprats.

4. Conclusions

The use of pre-treatment enhanced the texture and color of smoked Baltic sprats produced from late-season frozen fish after one year of storage. The texture of the control sample without the pre-treatment exhibited variations based on the catching season, with the softest texture observed in the late-season catch. An improvement in the late-season fish texture can be reached by introducing pre-treatment with a combination of sodium and calcium chlorides, which significantly increased both the work of shear and cutting strength, resulting in a significantly firmer texture. The color components of smoked sprats, evaluated in the CIE Lab system (lightness (L^*) and redness (a^*)), remained consistent across the catching season. However, yellowness (b^*) of smoked sprat surface displayed a tendency to decrease in the late-season fish. Furthermore, the application of pre-treatment with acetic acid for late-season sprats led to an increased surface yellowness compared to the sample without pre-treatment. This finding underscores the nuanced impact of pre-treatment methods on both the texture and color attributes of smoked sprats, offering valuable insights for optimizing product quality in the context of processing late-season catches.

Author Contributions: Conceptualization, S.P.; methodology, S.P. and R.G.; validation, S.P.; formal analysis, S.P.; investigation, S.P.; data curation, S.P.; data analysis, O.D.; writing—original draft preparation, S.P.; writing—review and editing, S.P., O.D., and R.G.; visualization, R.G.; supervision, R.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the program “Strengthening research capacity in the Latvia University of Life Sciences and Technologies” project Z43.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data are included in the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Döring, J.; Hauss, H.; Haslob, H. Spatial and Seasonal Variability in Reproductive Investment of Baltic Sprat. *Fish. Res.* **2018**, *204*, 49–60. [[CrossRef](#)]
2. Babikova, J.; Hoeche, U.; Boyd, J.; Noci, F. Nutritional, Physical, Microbiological, and Sensory Properties of Marinated Irish Sprat. *Int. J. Gastron. Food Sci.* **2020**, *22*, 100277. [[CrossRef](#)]
3. Moore, C.; Lynch, D.; Clarke, M.; Officer, R.; Mills, J.; Louis-Defour, J.; Brophy, D. Age Verification of North Atlantic Sprat. *Fish. Res.* **2019**, *213*, 144–150. [[CrossRef](#)]
4. Usydus, Z.; Szlifder-Richert, J.; Adamczyk, M. Variations in Proximate Composition and Fatty Acid Profiles of Baltic Sprat (*Sprattus Sprattus Balticus*). *Food Chem.* **2012**, *130*, 97–103. [[CrossRef](#)]
5. Timberg, L.; Koppel, K.; Kuldjärv, R.; Paalme, T. Sensory and Chemical Properties of Baltic Sprat (*Sprattus Sprattus Balticus*) and Baltic Herring (*Clupea Harengus Membras*) in Different Catching Seass. *Agron. Res.* **2011**, *9*, 489–494.
6. Dawson, P.; Al-Jeddawi, W.; Remington, N. Effect of Freezing on the Shelf Life of Salmon. *Int. J. Food Sci.* **2018**, *2018*, 1686121. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Sigurgisladdottir, S.; Sigurdardottir, M.S.; Torrissen, O.; Vallet, J.L.; Hafsteinsson, H. Effects of Different Salting and Smoking Processes on the Microstructure, the Texture and Yield of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) Fillets. *Food Res. Int.* **2000**, *33*, 847–855. [[CrossRef](#)]
8. Ruiz-Alonso, S.A.; Girón-Hernández, L.J.; López-Vargas, J.H.; Muñoz-Ramírez, A.P.; Simal-Gandara, J. Optimizing Salting and Smoking Conditions for the Production and Preservation of Smoked-Flavoured Tilapia Fillets. *LWT Food Sci. Technol.* **2021**, *138*, 110733. [[CrossRef](#)]
9. Timberg, L. Spice-Cured Sprats Ripening, Sensory Parameters Development, and Quality Indicators. Ph.D. Thesis, Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia, 2012.
10. Løje, H.; Jensen, K.N.; Hyldig, G.; Nielsen, H.H.; Nielsen, J. Changes in Liquid-Holding Capacity, Water Distribution and Microstructure during Chill Storage of Smoked Salmon. *J. Sci. Food Agric.* **2007**, *87*, 2684–2691. [[CrossRef](#)]
11. Chow, C.-J.; Yang, J.-I.; Lee, P.-F.; Ochiai, Y. Effects of Acid and Alkaline Pretreatment on the Discoloration Rates of Dark Muscle and Myoglobin Extract of Skinned Tilapia Fillet during Iced Storage. *Fish. Sci.* **2009**, *75*, 1481–1488. [[CrossRef](#)]

12. Pūķe, S.; Galoburda, R.; Straumīte, E. Effect of Pre-Treatment on the Quality of Smoked Baltic Sprats. *Proc. Latv. Acad. Sci. Sect. B Nat. Exact Appl. Sci.* **2022**, *76*, 69–75. [[CrossRef](#)]
13. Zhang, J.; Jiang, L.; Yang, J.; Chen, X.; Shen, M.; Yu, Q.; Chen, Y.; Xie, J. Effect of Calcium Chloride on Heat-Induced Mesona Chinensis Polysaccharide-Whey Protein Isolation Gels: Gel Properties and Interactions. *LWT Food Sci. Technol.* **2022**, *155*, 112907. [[CrossRef](#)]
14. Horita, C.N.; Messias, V.C.; Morgano, M.A.; Hayakawa, F.M.; Pollonio, M.A.R. Textural, Microstructural and Sensory Properties of Reduced Sodium Frankfurter Sausages Containing Mechanically Deboned Poultry Meat and Blends of Chloride Salts. *Food Res. Int.* **2014**, *66*, 29–35. [[CrossRef](#)]
15. Martínez, O.; Salmerón, J.; Guillén, M.D.; Pin, C.; Casas, C. Physicochemical, Sensorial and Textural Characteristics of Liquid-Smoked Salmon (*Salmo salar*) as Affected by Salting Treatment and Sugar Addition. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2012**, *47*, 1086–1096. [[CrossRef](#)]
16. Kołakowski, E.; Bednarczyk, B. Physical and Sensory Changes in Headed and Gutted Baltic Herring during Immersed Salting in Brine with the Addition of Acetic Acid. Part 1. Weight Losses, Color and Flesh and Its Sensory Properties. *Electron. J. Pol. Agric. Univ.* **2003**, *5*, 9.
17. Gomes, M.d.S.A.; Kato, L.S.; de Carvalho, A.P.A.; de Almeida, A.E.C.C.; Conte-Junior, C.A. Sodium Replacement on Fish Meat Products—A Systematic Review of Microbiological, Physicochemical and Sensory Effects. *Trends Food Sci. Technol.* **2021**, *118*, 639–657. [[CrossRef](#)]
18. Totosaus, A.; Pérez-Chabela, M.L. Textural Properties and Microstructure of Low-Fat and Sodium-Reduced Meat Batters Formulated with Gellan Gum and Dicationic Salts. *LWT Food Sci. Technol.* **2009**, *42*, 563–569. [[CrossRef](#)]
19. Hu, Y.; Zhang, M.; Zhao, Y.; Gao, X.; You, J.; Yin, T.; Xiong, S.; Liu, R. Effects of Different Calcium Salts on the Physicochemical Properties of Sliver Carp Myosin. *Food Biosci.* **2022**, *47*, 101518. [[CrossRef](#)]
20. Martínez, O.; Salmerón, J.; Guillén, M.D.; Casas, C. Effect of Freezing on the Physicochemical, Textural and Sensorial Characteristics of Salmon (*Salmo salar*) Smoked with a Liquid Smoke Flavouring. *LWT Food Sci. Technol.* **2010**, *43*, 910–918. [[CrossRef](#)]
21. Timberg, L.; Koppel, K.; Kuldjärv, R.; Paalme, T. Ripening and Sensory Properties of Spice-Cured Sprats and Sensory Properties Development. *J. Aquat. Food Prod. Technol.* **2014**, *23*, 129–145. [[CrossRef](#)]
22. Gallart-Jornet, L.; Barat, J.M.; Rustad, T.; Erikson, U.; Escriche, I.; Fito, P. Influence of Brine Concentration on Atlantic Salmon Fillet Salting. *J. Food Eng.* **2007**, *80*, 267–275. [[CrossRef](#)]
23. Bjørnevik, M.; Cardinal, M.; Vallet, J.L.; Nicolaisen, O.; Arnarson, G.Ö. Effect of Salting and Cold-Smoking Procedures on Atlantic Salmon Originating from Pre- or Post Rigor Filleted Raw Material. Based on the Measurement of Physicochemical Characteristics. *LWT Food Sci. Technol.* **2018**, *91*, 431–438. [[CrossRef](#)]
24. Nie, X.P.; Zie, J.; Häubner, N.; Tallmark, B.; Snoeijs, P. Why Baltic Herring and Sprat Are Weak Conduits for Astaxanthin from Zooplankton to Piscivorous Fish. *Limnol. Oceanogr.* **2011**, *56*, 1155–1167. [[CrossRef](#)]
25. Šimat, V.; Mićunović, A.; Bogdanović, T.; Listeš, I.; Generalić Mekinić, I.; Hamed, I.; Skroza, D. The Impact of Lemon Juice on the Marination of Anchovy (*Engraulis encrasicolus*): Chemical, Microbiological and Sensory Changes. *Ital. J. Food Sci.* **2019**, *31*, 604–617. [[CrossRef](#)]
26. Chan, S.S.; Roth, B.; Skare, M.; Hernar, M.; Jessen, F.; Løvdal, T.; Jakobsen, A.N.; Lerfall, J. Effect of Chilling Technologies on Water Holding Properties and Other Quality Parameters throughout the Whole Value Chain: From Whole Fish to Cold-Smoked Fillets of Atlantic Salmon (*Salmo salar*). *Aquaculture* **2020**, *526*, 735381. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.