

VALORIZACIJA OTPADA IZ RIBOPRERAĐIVAČKE INDUSTRIJE

dr. sc. Stanka Zrnčević,
red. prof. u miru

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska
szrnce@fkit.hr

Industrija prerade riba igra važnu ulogu u svjetskoj ekonomiji. Zbog rastućeg obujma proizvodnje te posljedično nastajanja sve većih količina otpada koji uključuje glave, peraje, iznutrice, kožu, kosti, meso koje nije za konzumaciju te procesni efluent, obrada i recikliranje otpada je svjetski trend koji je u skladu s globalnom tendencijom zaštite okoliša, očuvanja vodnih resursa te pretvaranja otpada u korisne proizvode. Otpad se djelomično koristi za proizvodnju manje vrijednih proizvoda poput ribljeg brašna, ulja, gnojiva i silaže. Međutim, kako bi se ostvario puni potencijal otpada te proizveli visokovrijedni biospojivi poput proteina, amino kiselina, peptida, enzima, kolagena, želatine, PUFA, vitamina, minerala te drugih visokovrijednih spojeva koriste se različite kemijske, biološke i inovativne metode ekstrakcije od kojih su neke još uvijek na razini znanstvenih istraživanja. Valorizacijom otpada temeljenom na proizvodnji novih produkata moguće je postići ekološki prihvatljivije korištenje morskih resursa te veći ekonomski benefit riboprerađivačkog sektora. Stoga je glavni cilj ovoga rada ukazati na vrijednost čvrstog i tekućeg otpada nastalog u procesu prerade riba, dati pregled sastava i svojstava biospojeva izoliranih iz otpada, prikazati postupke i istraživanja vezana uz njihovo izdvajanje te navesti njihovu primjenu u različitim industrijskim granama.

Ključne riječi: otpad riboprerađivačke industrije, valorizacija otpada, izolacija biospojeva

1. UVOD

Riba kao prehrambeni proizvod odlikuje se bogatim sastavom masti i bjelancevina koje sadrže mnoge esencijalne aminokiseline (i to metionin, lizin, triptofan, arginin i histidine) i dugolančane omega-3 polinezasićene masne kiseline poput eikosapentaenoične (EPA) i dokosaheksaenoične kiseline (DHA) te vitamine i minerale prijeko potrebne organizmu za odvijanje metaboličkih funkcija (Sarojnalini i Hei 2019; Venugopal 2021). Na važnost ribljeg mesa u prehrani ljudi ukazuje sve veća potražnja za ovom vrstom namirnice i posljedično sve intenzivniji razvoj ribarstva, kako u svijetu, tako i u RH. Prema podacima Organizacije za prehranu i poljoprivredu Ujedinjenih

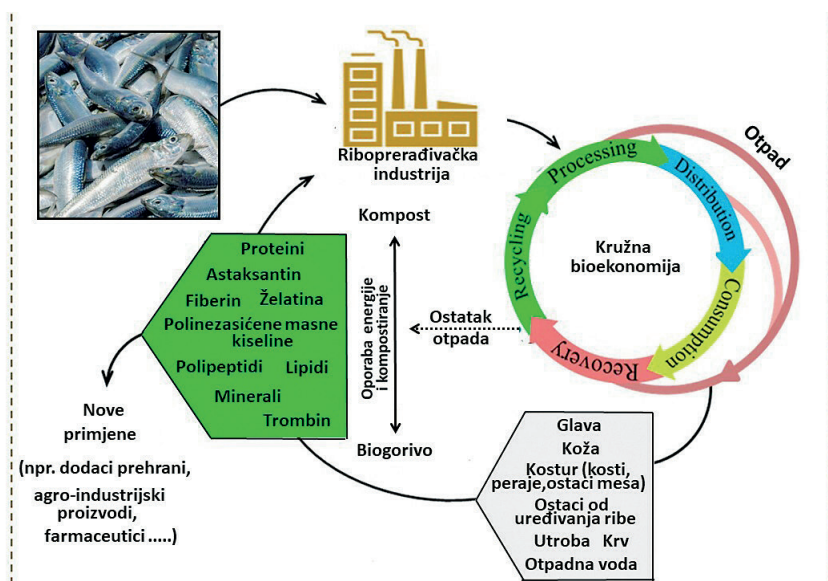
naroda (FAO), u 2020. godini svjetska proizvodnja akvatičnih organizama iznosila je 214 milijuna tona (MT) od čega na uzgoj morskih riba (akvakulturu) otpada oko 15 % ukupne proizvodnje (33,1 MT) dok je 77,8 MT riba ulovljeno iz prirodnih populacija. Prema predviđanjima budućeg rasta potrošnje riba i ribljih proizvoda, do 2030. godine očekuje se daljnji porast ulova s današnjih 77,8 MT na 95,5 MT te porast uzgoja morskih riba na 62 MT (FAO 2022). Ribarska industrija EU-a (27) peta je po veličini na svijetu i opskrbljuje tržište ribom s otprilike 6,2 MT godišnje, što predstavlja oko 6 % ukupne svjetske proizvodnje (AIPCE-CEP 2021). S uzgojem od 22.520 tona i ulovom od 61.577 tona u 2020. godini, RH sudjeluje s 0,08 % u ukupnom svjetskom ulovu riba te s 1,5 % ulova

svih članica Europske unije (DZS 2021). Prema podacima Državnog zavoda za statistiku, Hrvatska bilježi pozitivan trend u vanjskotrgovinskoj bilanci proizvoda ribarstva kako u količini tako i u vrijednosti izvoza, pri čemu je u 2021. godini izvoz vrijednosno porastao za više od 30 % u odnosu na 2016. godinu kada je iznosio 150,5 milijuna eura. Glavninu domaće proizvodnje izvozi se na tržište Europske unije (Italija, Slovenija, Španjolska) i Japana. Najznačajniji izvozni proizvodi su sitna plava riba iz ulova, koja se izvozi kao svježa, smrznuta, konzervirana ili soljena, te proizvodi akvakulture poput tune, brancina i orade.

Ulov i prerada riba proizvode velike količine čvrstog i tekućeg otpada kako na moru tako i na kopnu (Islam i dr. 2021). Riba iz dubokih mora uglavnom se prerađuje na moru, gdje se otpad, kao što su glave i utroba, najčešće bacaju u more. Velike količine prilova (nenamjerno ulovljene ribe) koji godišnje iznosi oko 17 % ukupnog svjetskog ulova u ribarstvu također se baca u more ili se pak odlaze na kopnu, što se smatra gubitkom resursa koji doprinosi prekomjernom ribolovu i nesigurnosti u procjeni zaliha (Tsagarakis i dr. 2014). Riblji otpad nastaje i nakon ulova, budući da se prije konačnog plasmana, oko 70 % svjetskog ulova obrađuje, što ovisno o proizvodnom procesu rezultira s velikim količinama otpada (Gustavsson i dr. 2011; Venugopal 2021). Otpad se djelomično koristi za proizvodnju manje vrijednih proizvoda poput ribljeg brašna, ulja i gnojiva kao hrana u akvakulturi ili ga se spaljuje (Radziemska i dr. 2019; Ahuja i dr. 2020; Islam i Penarubia 2021). Međutim, još uvijek veliki dio završi bez prethodne obrade u morima i oceanima čime se gube velike količine nutrijenata te narušava prirodna ravnoteža koja može obuhvatiti ne samo biocenotički sastav i strukturu nego i funkcionalnost postojećeg ekosustava (Coppola i dr. 2021; Venugopal i Sasidharan 2021). Otpadne vode sadrže visoke količine hranjivih tvari koje potječu od ugljičnih spojeva te spojeva koji sadrže

dušik poput proteina, peptida i hlapivih amina. Nadalje, efluent može sadržavati otopljene i suspendirane čvrste tvari, mikroorganizme te promjenjivi pH. Nakon ispuštanja otpadne vode u akvatične sustave, aerobne bakterije u vodi razgrađuju organsku tvar smanjujući koncentraciju kisika (Venugopal i Sasidharan 2021). Prisutnost organske frakcije može dovesti do znatnog povećanja koncentracije otopljenih hranjivih tvari (prvenstveno dušika i fosfora) u morskoj vodi, što može uzrokovati eutrofikaciju koja se manifestira povećanom produkcijom fitoplanktonske biomase. Prekomjeren rast akvatičnih biljaka dovodi do porasta koncentracije organske tvari koja se bakterijski razlaže stvarajući neugodne mirise, trošeći kisik i utječući na razvoj drugih morskih organizama. Odlaganje neobrađenog čvrstog i tekućeg otpada na okolno zemljište, osim lošeg mirisa, može imati poguban utjecaj na rast poljoprivrednih kultura i mikrobiološku aktivnost tla te na njegove fizikalno-kemijske značajke (Vallejos i dr. 2020). Nadalje, pod atmosferskim utjecajem dolazi do razgradnje proteina i drugih dušikovih spojeva prisutnih u otpadu čime se oslobađaju ugljikov dioksid, metan, amini, diamini, amonijak i vodikov sulfid koji doprinose klimatskim promjenama i porastu temperature (Chen i dr. 2017). Analiza utjecaja riboprerađivačke industrije na okoliš (engl. *Life Cycle Analysis – LCA*) pokazuje da ova industrijska grana doprinosi acidifikaciji s 0,079 kg SO₂-eq. po kg ribe, klimatskoj promjeni s 9,66 kg CO₂-eq. kg⁻¹, eutrofikaciji s 0,02 kg PO₄-eq.kg⁻¹ te toksičnosti za ljude s 0,14 kg DCB-eq. kg⁻¹ (Astuti i Hadiyanto 2018). Stoga je bolje gospodarenje otpadom riboprerađivačke industrije problem koji treba riješiti u skladu s principima hijerarhije otpada i kružnog gospodarstva kako bi se nadvladali problemi vezani uz zaštitu okoliša te u potpunosti iskoristila biomasa za proizvodnju visokovrijednih produkata (EC 2018).

Kako je prikazano na slici 1, cilj je otpad vratiti u ciklus korištenja i/ili ga oporabiti te na taj način poticati



Slika 1: Shematski prikaz kružne bioekonomije u riboprerađivačkoj industriji (modificirano prema Singh i dr. 2022).

Tablica 1: Količina čvrstog i tekućeg otpada iz različitih procesa prerade riba (ulaz: 1 t svježe ili smrznute ribe) (Ghaly i dr. 2013).

Proces	Otpadna voda	Čvrsti otpad
Filetiranje bijele ribe	5 – 10 m ³ , BPK5 35 kg, KPK 50 kg	koža: 40 – 50 kg glave: 210 – 250 kg kosti: 240 – 340 kg
Filetiranje plave ribe	5-8 m ³ , BPK5 50 kg, KPK 85 kg, fosfati 0,1 – 0,3 kg, dušik 2,5 kg	400 – 450 kg
Otapanje smrznute ribe	5 m ³ , KPK 1 – 7 kg	-
Sortiranje	0,3-0,4 m ³ , KPK 0,4 – 1,7 kg	0 – 20 kg
Pranje	1 m ³ , KPK 0,7 – 4,9 kg	0 – 20 kg
Skidanje ljuske na bijeloj ribi	10 – 15 m ³ ,	ljuske: 20 – 40 kg
Uklanjanje glave na bijeloj ribi	1 m ³ , KPK 2 – 4 kg	glave i ostatak: 270 – 320 kg
Filetiranje bezglave bijele ribe	1 – 3 m ³ , KPK 4 – 12 kg	konfiskat: 200 – 300 kg
Filetiranje plave ribe s utrobom	1 – 2 m ³ , KPK 7 – 15 kg	utroba, glava i konfiskat: 400 kg
Odvajanje kože na bijeloj ribi	0,2 – 0,6 m ³ , KPK 1,7 – 5 kg	koža: 40 kg
Odvajanje kože na plavoj ribi	0,2 – 0,9 m ³ , KPK 3 – 5 kg	koža: 40 kg
„Uređivanje“ i rezanje bijele ribe	0,1 m ³	kosti i konfiskat: 240 – 340 kg
Istovar ribe iz ribarice	2 – 5 m ³ , KPK 27 – 34 kg	-
Konzerviranje	15 m ³ , BPK5 52 kg, KPK 116 kg, fosfati 0,1 – 0,4 kg, dušik 3 kg	glave: 250 kg kosti: 100 – 150 kg
Odabir ribe za konzerviranje	2 – 5 m ³ , KPK 27 – 334 kg	-
Pretkuhanje riba	0,07 – 0,27 m ³	nejestivi dijelovi ribe: 150 kg
Priprema ribe i punjenje limenki	0,2 – 0,9 m ³ , KPK 7 – 15 kg	glave i konfiskat: 150 kg kosti i meso: 100 – 150 kg
Sterilizacija limenki	3 – 7 m ³	-
Tlačenje kuhane ribe	750 m ³ , 150 kg ulja	prešani kolač: 100 kg suhe tvari

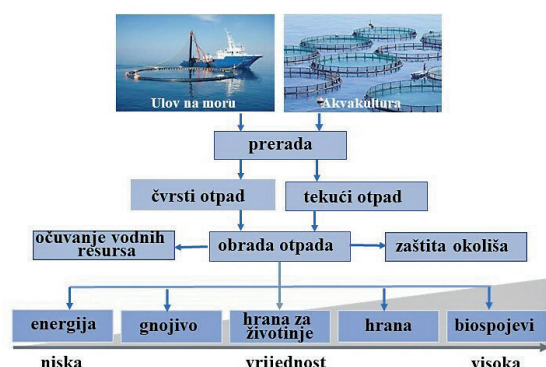
razvoj bioekonomije otpada iz ribarstva, akvakulture te riboprerađivačke industrije (Mozumder i dr. 2022; Cooney i dr. 2023). Pomoću različitih kemijskih, fizičkih, bioloških, a u novije vrijeme i inovativnih metoda, otpad je moguće konvertirati u produkte visoke dodane vrijednosti, koji se mogu koristiti u prehrambenoj, farmaceutskoj, medicinskoj, kozmetičkoj i drugim industrijama te na taj način povećati održivost i profitabilnost poslovanja (Shahidi i dr. 2019; Vázquez i dr. 2019; Nag i dr. 2022; Cooney i dr. 2023). Ponovno korištenje i valorizacija ribljeg otpada također je ključni proces u očuvanju morskih resursa budući je oko 70 % svjetskih zaliha ribe potpuno ili prekomjerno izlovljeno ili je u stanju kolapsa (Lopes i dr. 2015; Islam i dr. 2021). Stoga je glavni cilj ovoga rada ukazati na vrijednost čvrstog i tekućeg otpada nastalog u procesu prerade riba, dati pregled sastava i svojstava biospojeva izoliranih iz otpada te prikazati istraživanja vezana uz njihovu primjenu u različitim industrijskim granama.

2. OTPAD RIBOPRERAĐIVAČKE INDUSTRIJE

Tijekom obrade i prerade riba troši se velika količina vode u svakom segmentu proizvodnog lanca, koje

mogu iznositi od 10 do 40 m³ po toni sirovine. Kako je prikazano u [tablici 1](#) posljedično nastaju i velike količine otpadne vode (efluenta) čiji sastav, količina i koncentracija sastojaka prisutnih u efluentu u najvećoj mjeri ovise o vrsti riba koje se prerađuje te odabranom tehnološkom procesu (de Melo Ribeiro i Naval 2017; Zrnčević 2019).

Čvrsti otpad ([tablica 1](#)) čine ostaci nakon prerade riba koji nisu za prehranu ljudi. Otpad (nusproizvod) uključuje glave, peraje, iznutrice, ponekad kožu, kosti i zaostatke nakon obrezivanja fileta (Caruso i dr. 2020; Ideja i dr. 2020; Venugopal 2021). Ovisno o vrsti ribe, glava kao nusproizvod iznosi 14 – 20 % od ukupne mase, skelet (kosti, peraje, ostaci mesa) 10 – 16 %, ostaci od „uređivanja“ ribe (trimiranje) 1 – 5 %, utroba 15 – 20 %, koža (s trbušnim zaklopcem) 1 – 3 %, krljušti 4 – 5 % te krv 2 – 5 % (Venugopal 2021). Pri tom su nusproizvodi i procesna voda važni izvori bioaktivnih spojeva poput proteina (koji uključuju miofibrilne proteine, aminokiseline, peptide, enzime, kolagen i želatinu), masti (primjerice mono- i polinezasićene masne kiseline), vitamina, minerala te drugih visokovrijednih spojeva, koji se mogu koristiti za različite namjene (Stevens i dr. 2018; Franco i dr. 2020; Caruso i dr. 2020; Nguyen i dr. 2020).



Slika 2: Potencijalna valorizacija čvrstog i tekućeg otpada iz riboprerađivačke industrije u skladu s primjenom načela održivog razvoja i čistije proizvodnje (modificirano prema Venugopal 2021a; Laso i dr. 2022).

Zbog rastućeg obujma proizvodnje te posljedično nastajanja sve većih količina tekućeg i čvrstog otpada, obrada i recikliranje otpada iz riboprerađivačke industrije (slika 2) je svjetski trend koji je u skladu s globalnom tendencijom zaštite okoliša, očuvanja vodnih resursa te pretvaranja otpada u korisne proizvode (Olsen i dr. 2014; Al Khawli i dr. 2019; Venugopal 2021a). Ovakav pristup je u skladu i s načelom Europske komisije vezanim uz razvoj plave bioekonomije koja se temelji na "proizvodnji obnovljivih bioloških resursa te konverziji tih resursa i otpadnih tokova u visokovrijedne proizvode poput hrane, bioprodukata i bioenergije" (EC 2018).

3. BIOAKTIVNI SPOJEVI PRISUTNI U OTPADU

Riblji otpad nutritivno je važan izvor proteina, masnih kiselina i minerala, a njihov sastav je sličan sastavu fileta riba i drugih prehrambenih proizvoda koji se koriste za konzumaciju (Nag i dr. 2022). Pri tom su primjerice riblje kosti važan izvor organskih (kolagena i želatine) te anorganskih tvari poput kalcijevog karbonata i hidroksiapatita. Koža predstavlja izvor kolagena i antimikrobnih peptida poput α -helix pardaksina, dok sluz koja prekriva kožu riba sadrži lizozim, imunoglobulin i lecitin (Dash i dr. 2018). Utroba je važan izvor endogenih enzima (pepsina, tripsina, kimotripsina, kolagenaze i elastaze) te enzima proizvedenih mikrobiotom riba (Estiasih i dr. 2021). Jetra nemasnih bijelih riba poput bakalara te mišići masnih riba primjerice haringa, lososa i skuša dobar su izvor lipida. Riblje krljušti na površinskom sloju sadrže hidroksiapatit i kalcijev karbonat, a u dubljim dijelovima kolagen tipa I. Elementi poput Ca, Mg, P, Na i S također su prisutni u krljuštima u manjoj koncentraciji (Pati i dr. 2010; Mutalipassi i dr. 2021).

Otpadnu vodu (efluent) iz riboprerađivačke industrije moguće je pročistiti različitim fizikalno-kemijskim, biološkim, membranskim i drugim metodama (Zrnčević 2019). Međutim, otpadna voda sadrži značajne količine organskih tvari u obliku ukupnih suspendiranih tvari (TSS), masti, ulja i masnoća (FOG, engl. *fat, oil, grease*), nutrijenata (dušika i fosfora) te proteina u topljivom,

koloidnom ili partikulom obliku. Stoga predstavlja vrijedan izvor spojeva koji mogu naći svoju primjenu kao sastojci hrane (proteini/peptidi, lipidi, karotenoidi), sastojci agroindustrije (gnojiva, biostimulansi, riblja i životinjska hrana) te za proizvodnju bioenergije (biometan, biovodik, biodizel) (Thomas i dr. 2015; Aanand i dr. 2017; Venugopal i Sasidharan 2021).

Proteini su najvažniji dio otpada riboprerađivačke industrije čija količina ovisno o vrsti otpada može iznositi od 29 do 54 %. Mogu biti učinkovito oporavljeni u obliku koncentrata, izolata i hidrolizata proteina, biopeptida, enzima, inhibitora enzima, aminokiselina, kolagena i želatine (Venugopal 2021). Mnogi od spomenutih proteina posjeduju izvanredne nutritivne vrijednosti, funkcionalnost i bioaktivnost. U ljudskoj i životinjskoj hrani te u kozmetičkim, nutraceutičkim i farmaceutskim proizvodima osiguravaju hranjive tvari, funkcionalne sastojke te antihipertenzivne antioksidativne, antikoagulacijske i antimikrobne komponente (Nguyen i dr. 2020). Tržišna vrijednost proteina izoliranih iz riba i ribljeg otpada u 2018. godini iznosila je 3,08 milijardi USD, a predviđa se da će u 2026. godini iznositi 4,20 milijardi, što je porast od 4 % (FPM 2020).

Otpad sadrži i različite količine lipida (do 30 %) prisutnih u obliku ribljeg ulja koje se koristi u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji te za proizvodnju biodizela (Nguyen i dr. 2022; Siddiqui i dr. 2023). Sadrži velike količine (25 – 48 %) dugolančanih polinezasićenih masnih kiselina (PUFA) poput eikozapentanoične (EPA) i dokozaheksanoične kiseline (DHA) iz omega-3 skupine za koje se smatra da smanjuju rizik od srčanih bolesti, moždanog udara i smrti (Ghaly i dr. 2013; Alfio i dr. 2021). Fosfolipidi, glikolipidi, skvalen, karotenoidi i vitamini ostale su komponente lipida prisutne u otpadu čije značajke ih čine interesantnima za tržište hrane te tržište zdravstvene zaštite. U 2019. godini globalno tržište ribljeg ulja iznosilo je 1.905,77 milijuna USD, a procjenjuje se da će u 2027. godini iznositi 2.844,12 milijuna (FOM 2021).

Minerali čine glavni dio riblje biomase (50 – 80 %), posebice kostiju. Predstavljaju važan izvor kalcijevog karbonata i hidroksiapatita koji se koriste u medicinskoj i farmaceutskoj industriji. Premda se većina kalcijevog karbonata dobiva iz geoloških izvora, kalcij dobiven iz kostiju riba ne sadrži teške metale, stoga je pogodniji za ljudsku potrošnju i proizvodnju biomaterijala. Hidroksiapatit, $C_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ koji pripada grupi kalcijevog fosfata ima sličan kemijski sastav kao mineral prisutan u kostima i zubnoj caklini. Zbog izvanredne bioaktivnosti, osteokonduktivnosti i osteoinduktivnosti predstavlja idealni implantantni materijal za ortopedijsku i dentalnu primjenu (dos Santos Prado i dr. 2021). Stoga se predviđa daljnji rast globalnog tržišta hidroksiapatita od 2,2 milijarde USD u 2022. godini do 3,1 milijarde u 2025. godini (HAM 2023).

Zbog velike potražnje te visoke tržišne cijene bioaktivnih spojeva postoji veliki broj istraživanja u kojima se različitim metodama nastoji iz otpada izolirati

Tablica 2: Vrijedne komponente prisutne u čvrstom i tekućem otpadu riboprerađivačke industrije (Stevens i dr. 2018; Venugopal i Sasidharan 2021).

Čvrsti otpad	Vrijedne komponente	Koriste se
Glava	proteini, peptidi, lipidi, kolagen, PUFA, želatina, minerali uključujući kalcij	kao hrana, hrana za kućne ljubimce za proizvodnju ribljeg brašna i ulja, nutraceutika, hidrolizata, kozmetike
Kostur (kosti, peraje, ostaci mesa)	proteini, peptidi, lipidi, hitin, kolagen, želatina, minerali uključujući kalcij	za proizvodnju ribljeg brašna, ulja, nutraceutika, hidrolizata, kozmetike
Ostaci od „uređivanja“ ribe (trimiranje)	proteini, peptidi, lipidi	kao hrana, hrana za kućne ljubimce za proizvodnju ribljeg brašna i ulja, hidrolizata
Utroba (crijeva)	proteini, peptidi, lipidi, enzimi poput lipaze	za proizvodnju hidrolizata, ribljeg brašna i ulja, goriva i gnojiva
Koža (s trbušnim zaklopcom)	kolagen, želatina, proteini, peptidi, pigmenti, minerali	za proizvodnju ribljeg brašna i ulja, kože, nutraceutika, gnojiva, goriva, kozmetike
Krv	proteini, peptidi, lipidi, trombin i fibrin	za proizvodnju goriva, gnojiva, terapeutna
Krljušti	proteini, hitin, minerali	kozmetičke proizvode
Tekući otpad	proteini, peptidi, lipidi, pigmenti, minerali, enzimi	kao hrana za ribe i kućne ljubimce za proizvodnju tekućeg gnojiva, goriva
Mulj nakon obrade otpadne vode	lipidi, proteini, enzimi	kao hrana za ribe i kućne ljubimce za proizvodnju tekućeg gnojiva, goriva

ove visokovrijedne tvari koje predstavljaju ključni sastojak različitih proizvoda prisutnih na tržištu. Kako bi podržali politiku života bez otpada (*zero waste*), brojne suvremene kompanije pronalaze alternativne načine zbrinjavanja otpada od riba, čime se dobiva novi ekonomski vrijedan proizvod, a ujedno smanjuje negativan utjecaj na okoliš (Ghaley i dr. 2013; Välimaa i dr. 2019). U tablici 2 navedeni su bioaktivni spojevi prisutni u čvrstom i tekućem otpadu riboprerađivačke industrije te njihova primjena u raznim industrijskim granama (Stevens i dr. 2018; Venugopal i Sasidharan 2021).

4. VALORIZACIJA OTPADA

Na slici 3 prikazane su različite konvencionalne i inovativne metode ekstrakcije koje se koriste za izdvajanje bioaktivnih spojeva iz otpada te metode njihove identifikacije i kvantifikacije. Kako bi se postiglo najveće iskorištenje, važno je poznavati molekulsku strukturu i fizikalno-kemijska svojstva bioaktivnih spojeva, izabrati učinkovitu metodu te definirati optimalne uvjete ekstrakcije.



Slika 3: Sumarni prikaz glavnih metoda ekstrakcije te mogućih daljnjih postupaka korištenih za dobivanje visokovrijednih spojeva iz otpada riboprerađivačke industrije (modificirano prema Coppola i dr. 2021).

Većina konvencionalnih metoda temelji se na primjeni selektivnih otapala koja se koriste uz dodatak topline i/ili miješanja čime se troše znatne količine energije i onečišćuje okoliš (Välimaa i dr. 2019; Venugopal 2021a). Ekstrakcija otapalom korisna je metoda u usporedbi s drugim metodama zbog jednostavnosti izvođenja. Međutim, ove metode imaju i nekoliko nedostataka. Primjerice, ekstrakcija hitina iz skeleta riba uključuje obradu s lužinama za deproteinizaciju skeleta nakon čega slijedi obrada s kiselinama za demineralizaciju. Alkalna obrada može uzrokovati hidrolizu i djelomičnu deacetilaciju hitina. Proces osim što je korozivan, zahtijeva i velike količine vode kako bi se sa skeleta isprala lužina i kiselina čime nastaju velike količine otpadne vode (Sumathi i dr. 2017). Alkalna ekstrakcija proteina može dovesti do gubitka određenih aminokiselina (Venugopal 2021). Ekstrakcija ribljeg ulja otapalima može uzrokovati njegovu oksidaciju zbog visokog sadržaja nezasićenih masnih kiselina (de Oliveira i dr. 2016). Iz tog razloga koristi se biološke metode ekstrakcije (ekstrakcija enzimima i mikroorganizmima) i sve češće inovativne “zelene” metode, poput ekstrakcije potpomognute ultrazvukom, mikrovalovima, visokonaponskim električnim pražnjenjem te superkritičnim i supkritičnim tekućinama. Tako se, primjerice, enzimski potpomognuta ekstrakcija pokazala učinkovitom metodom za izdvajanje proteina (Dong i dr. 2021), peptida (Abuine i dr. 2019), želatine (Coelho i dr. 2017), kolagena (Araujo i dr. 2020), hidrolizata proteina (Vázquez i dr. 2017) i drugih bioaktivnih spojeva prisutnih u otpadu. Ekstrakcijom superkritičnim CO₂ učinkovito su izdvojeni kolagen iz kože bakalara (Sousa i dr. 2020), ulje iz jetre tune (Ivanovs i Blumberga 2017) i otpada sardina (Melgosa i dr. 2020) te enzimi iz ribljeg otpada (Jamalluddin i dr. 2022). Postupak se pokazao podesan i za izdvajanje masti iz ribljeg brašna a

Tablica 3: Izolacija biospojjeva iz čvrstog otpada riboprerađivačke industrije.

Bioaktivna tvar	Nusprodukt	Uvjeti obrade	Rezultat	Literatura
Proteini	cijela riba (skuša)	IP + UAE: 40 kHz, amplituda 60 %, 0,1 M NaOH, $t = 10$ min	izlučeno više od 95 % proteina	Álvarez i dr. 2018.
	škrge (arbut)	PEF: razlika el. potencijala = 7000 V, širina pulsa = 20 μ s, frekvencija = 10 Hz, br. pulsova = 100, otapalo-voda	izlučeno 14 % masti i 17 % proteina, 1382 mg/100 g Ca, 4018 mg/100 EAK; AK (ORAC) 382 μ g TE g ⁻¹	Franco i dr. 2020.
	utroba (losos)	PLE: otapalo-voda, $p = 10$ MPa, $T = 50$ °C, $t = 15$ min	izlučeno 92 % proteina, AK (ORAC) 7772 μ M TE g ⁻¹	de la Fuente i dr. 2021.
Hidrolizati proteini	cijele ribe (skuša)	kiselinska hidroliza: 4,6, 8 M HCl, $p = 103$ kPa, $T = 121$ °C, $t = 90$ min	stupanj hidrolize 30 – 35 %, izlučeno 0,10 – 0,14 % proteina molekularne mase veće od 3000 Da	Wisuthiphaet i dr. 2015.
	glava, koža, utroba, cijela sitna riba (losos + sitna riba)	enzimatska hidroliza: alkalaza, cenzima= 2,8 AU dm ⁻³ , $c_{supstrata} = 15$ g dm ⁻³ , $T = 50$ °C, pH = 8, $t = 3$ h	stupanj hidrolize 25 %, izlučeno 350 g ulja g, 10 g kolagena i 430 hidrolizata proteina po kg otpada, smanjenje otpada 79 %	Araujo i dr. 2020.
Kolagen	koža (brancin)	UAE: 20 kHz, amplituda 80 %, 0,1 M octena kiselina, $t = 3$ h	ekstrakcija nije izmijenila glavne komponente kolagena ($\alpha 1$, $\alpha 2$ i β lance)	Kim i dr. 2013.
Masne kiseline	glava (tuna)	SC-CO ₂ : $T = 65$ °C, $p = 40$ MPa, $V(\text{CO}_2) = 2,4$ cm ³ min ⁻¹ , $V(\text{EtOH}) = 0,6$ cm ³ min ⁻¹ , $t = 2$ h	iskorištenje PUFA = 43 %, kakvoće se nije promijenila niti nakon 60 dana	Sahena i dr. 2014.
	mišići (skuša)	SC-CO ₂ : $T = 45$ °C, $p = 15$ MPa, $V(\text{CO}_2) = 27$ g min ⁻¹ , $t = 2$ h	iskorištenje na ulju 80 % (EPA u ulju 7 %, DHE 14 %), visoka stabilnost	Haque i dr. 2014.
	jetra (tuna)	sušenje zamrzavanjem $t = 12$ h; SC-CO ₂ : $T = 40$ °C, $p = 35$ MPa, $V(\text{CO}_2) = 3$ cm ³ min ⁻¹ , $t = 4$ h	izvanredna kakvoća i visoko iskorištenje (98,45 %)	Fang i dr. 2018.
Antioksidansi	koža, glava (brancin)	bakterijska fermentacija: bakterije mliječne kiseline (Lactobacillus plantarum), 2 % glukoze, $T = 37$ °C, $t = 72$ h	izlučeno 198 ppb DL-3-fenillaktične kiseline i 32 ppb benzojeve kiseline, AK(TEAC) 651 μ M TE g ⁻¹	Martí-Quijal i dr. 2020.
Lipidi	glava, rep kosti (sardina)	EPM: snaga zračenja = 400 W, 42 cm ³ Votapala (heksan : izopropanol 3:2 v/v) = 42 cm ³ , $t = 4$ min Soxhlet ekstrakcija: $V_{otapala}$ (heksan) = 60 cm ³ , $T = 140$ °C, $t = 4$ h	EPM: iskorištenje na lipidima 60 mg g ⁻¹ Soxhlet ekstrakcija: iskorištenje na lipidima 46,6 mg g ⁻¹	Rahimi i dr., 2017.

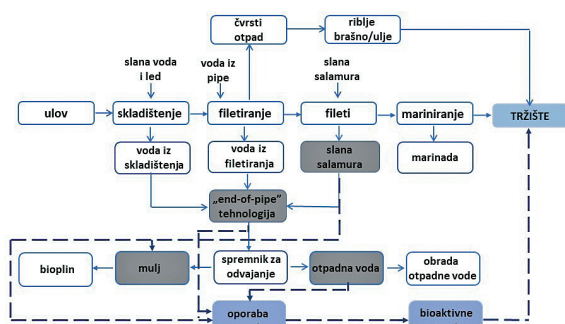
AK - antioksidacijski kapacitet, EAK – esencijalne aminokiseline; IP – izoelektrična precipitacija; UAE- ultrazvukom potpomognuta ekstrakcijagrozdi; SC-CO₂ – ekstrakcija sa superkritičnim CO₂; PLE-ekstrakcija otapalom pri povišenom tlaku; PEF-ekstrakcija pomoću pulsirajućeg el. polja; EPM—ekstrakcija potpomognuta mikrovalovima

da nije utjecao na kakvoću proteina (AlKavali i dr. 2019). Kolagen iz kože brancina (Kim i dr. 2013), proteini iz skuša (Álvarez i dr. 2018) te ulje i vitamini iz mišića skuše uspješno su izdvojeni ekstrakcijom potpomognutom ultrazvukom (Haque i dr. 2014).

Prednosti bioloških i inovativnih metoda ekstrakcije pred klasičnim metodama, osim doprinosa očuvanju okoliša, su i u kraćem vremenu procesiranja bez korištenja ili s manjim udjelom organskih otapala te primjeni znatno nižih temperatura, što utječe na kvalitetu finalnog proizvoda, manju potrošnju energije te veće iskorištenje izoliranih spojeva (Al

Khawli i dr. 2019). U tablici 3 prikazana je učinkovitost nekih od metoda ekstrakcije koje su korištene za izdvajanje visokovrijednih spojeva iz čvrstog otpada riboprerađivačke industrije.

Tijekom obrade i prerade riba osim čvrstog otpada nastaju i velike količine procesnih otpadnih voda koje je potrebno obraditi (kako bi se zadovoljilo propisane zakonske kriterije za ispušt u prirodne recipijente ili sustave javne kanalizacije) ili iz njih izdvojiti visokovrijedne spojeve, što je ekonomski i ekološki isplativije. Na slici 4 prikazana su mjesta nastajanja efluenta i mulja tijekom obrade i prerade riba te mogućnosti njihove uporabe.



Slika 4: Izdvajanje bioaktivnih tvari iz otpadne vode i mulja riboprerađivačke industrije (modificirano prema Sar i dr. 2021).

Koncentracija proteina (i drugih važnih biospojjeva) u otpadnim vodama riboprerađivačke industrije relativno je niska, što otežava njihovo izdvajanje. Međutim, nestašica proteina posebice u zemljama Trećeg svijeta potaknula je niz istraživanja u kojima se za njihovo izdvajanje koriste različite konvencionalne (filtracija, flukulacija, precipitacija), biološke (enzimatska hidroliza, fermentacija) te napredne metode ekstrakcije poput ekstrakcije superkritičnim fluidima, supkritičnom vodom i ohmskim zagrijavanjem (Henchion i dr. 2017; Venugopal i Sasidharan 2021).

Primjerice, membranski procesi pokazali su se učinkoviti za izdvajanje proteina iz vode koja nastaje tijekom pranja surimija (Oliveira i dr. 2021), soljenja haringa (Osman i dr. 2015; Castro-Munoz i dr. 2017) i proizvodnje ribljeg brašna (Afonso i Borquez 2002).

Tablica 5. Izolacija biospojjeva iz otpadne vode riboprerađivačke industrije

Bioaktivna tvar	Efluent	Uvjeti obrade	Rezultati	Literatura
Proteini	otpadna voda iz pranja surimija	koagulacija: kompleks kitozana, alginata, pektina i karagenana, $c(\text{komp.}) = 150 \text{ mg dm}^{-3}$, $t = 1 \text{ h}$, $T = 20^\circ \text{C}$	izlučeno 81 – 90 % proteina, mutnost vode smanjena za 94 – 99 %	Savant i Torres 2003.
	procesna otpadna voda	VDS (PEG2000- Na_2SO_4 , $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 22,5 \text{ \% (w/w)}$, $c(\text{PEG2000}) = 15 \text{ \% (w/w)}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 5$	izlučeno 97,7 % proteina	Nagaraja i Iyyaswam 2015.
	otpadna voda iz soljenja haringa	EF, $v = 1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $U = 200 \text{ V}$, UF, $p = 0,12 \text{ MPa}$, $T = 18^\circ \text{C}$, $v = 2\text{--}3 \text{ m s}^{-1}$	izlučeno 80 % proteina redukcija KPK 70 %	Osman i dr. 2015.
	procesna otpadna voda iz proizvodnje ribljeg brašna	enzimatska hidroliza 1. komercijalni enzim (Dresenzyme-Proteasa TM) 2. enzim izlučen iz utrobe sardina	1. izlučeno 0,28 mg proteina po cm^3 efluenta 2. izlučeno 1,9 mg proteina po cm^3 efluenta	Pacheco-Aguilar i dr. 2018.
	otpadna voda iz pranja surimija (tilapija)	UF, $p = 0,2 \text{ MPa}$, $T = 29^\circ \text{C}$, $v = 4 \text{ m s}^{-1}$	izlučeno 93,12 % proteina	Oliveira i dr. 2021.
	otpadna voda iz soljenja haringa	flokulacija- $c(\text{karagenana}) = 0,45 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 10^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 4,7$; DAF - flotacija	izlučeno 77,9 % proteina	Forghani i dr. 2023.
Peptidi	otpadna voda od kuhanja sardina	UF, membrana GH (GE Suez), $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{TMP} = 0,1 \text{ MPa}$	retenat: 0,38 g peptida u 100 cm^3 efluenta permeeat: 0,22 g peptida u 100 cm^3 efluenta	Ghalamara i dr. 2020.
Aminokiseline	otpadna voda iz pranja surimija (tilapija)	UF, $p = 0,2 \text{ MPa}$, $T = 29^\circ \text{C}$, $v = 4 \text{ m s}^{-1}$	izlučeno 47% leucina, 6,49 % lizina 3,59 % valina, 3,68 % fenilalanina	Oliveira i dr. 2021.
Lipidi	otpadna voda iz konzerviranja skuša	EPVHT, $p = 300 \text{ MPa}$, $t = 20 \text{ min}$, otapalo: heksan	iskorištenje 19,84 g lipida dm^{-3} efluenta	Monteiro i dr. 2018.
	otpadna voda iz soljenja haringa	Flokulacija: $c(\text{karagenana}) = 0,45 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 10^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 4,7$; DAF - flotacija	izlučeno 38,2 % lipida	Forghani i dr. 2023.
Karotenoidi	otpadna vode iz pranja surimija (tilapija)	UF, $p = 0,2 \text{ MPa}$, $T = 29^\circ \text{C}$, $v = 4 \text{ m s}^{-1}$	0,67 mg karotenoida u 100 g efluenta	Oliveira i dr. 2021.

EF-elektroflokulacija, KE – konvencionalna ekstrakcija, PEG – polietilen glikol, UF- ultrafiltracija, EPVHT- ekstrakcija potpomognuta visokim hidrostatskim tlakom VDS- vodeni dvofazni sustav, TMP = transmembranski pritisak

Proteini u suspendiranom ili otopljenom obliku mogu biti izdvojeni flokulacijom i precipitacijom uz pomoć polisaharida, primjerice, karagena, alginata ili kitozana, nakon čega slijedi zgušnjavanje filtracijom, sedimentacijom i/ili centrifugiranjem (Hao i dr. 2016; Forghani i dr. 2023). Vodeni dvofazni sustav koji čine polimer i sol također se pokazao učinkovitim za izdvajanje i pročišćavanje proteina iz otpadne vode (Iyyaswami i dr. 2012; Nagaraj i Iyyaswami 2015) kao i ekstrakcija proteina ultrazvukom iz otpadne vode nastale tijekom proizvodnje ribljeg brašna (Cadena-Cadena i dr. 2022). Proteini prisutni u mulju zaostalom nakon obrade otpadnih voda može se izdvojiti dezintegracijom mulja pomoću lužina nakon čega slijedi ultrasonifikacija, precipitacija te sušenje proteina (Hwang i dr. 2008). Mulj također može biti izvor biogoriva koje se dobiva anaerobnom digestijom ovog otpadnog materijala (Zappi i dr. 2019; Siddique i dr. 2021). Osim anaerobne digestije može se koristiti gazifikaciju i pirolizu kojima se dobiva sintetski plin (CO_2 i H_2 gazifikacijom/pirolizom), biougljen (piroliza) i bioulje (Wang i dr. 2019). Kako navodi kompanija Fluence Energy Inc., korištenjem tehnologije pretvaranja otpada u energiju, Eurofish je u 2019. godini smanjio proizvodnju mulja za 75 %, cijenu obrade vode za 50 % i potrošnju energije za 35 – 40 %, što predstavlja godišnju uštedu od 120.000 USD.

U tablici 4 navedeni su neki od rezultata dobivenih ekstrakcijom proteina i drugih spojeva iz otpadne vode riboprerađivačke industrije.

5. ZAKLJUČAK

Riboprerađivačka industrija jedan je od važnih gospodarskih sektora većine obalnih država. Tijekom obrade i prerade riba stvaraju se velike količine čvrstog (glave, peraje, iznutrice, koža, kosti, meso koje nije za konzumaciju) i tekućeg otpada koji postaje sve veći globalni problem s negativnim ekološkim, zdravstvenim, ekonomskim i društvenim posljedicama. Stoga je bolje gospodarenje otpadom riboprerađivačke industrije problem koji treba riješiti u skladu s principima hijerarhije otpada i kružnog gospodarstva kako bi se nadvladalo probleme vezane uz zaštitu okoliša te u potpunosti iskoristilo biomasu za proizvodnju različitih

visokovrijednih biospojeva.

Otpad se djelomično koristi za proizvodnju manje vrijednih proizvoda poput ribljeg brašna, ulja, gnojiva i silaže te za proizvodnju biogoriva. Međutim, još se uvijek veliki dio otpada baca ili ispušta u more ili ga se odlaže na deponije. Kako bi se ostvario puni potencijal otpada te proizveli visokovrijedni biospojevi poput proteina, aminokiselina, peptida, enzima, kolagena, želatine, PUFA, vitamina, minerala te drugi spojevi, koriste se različite metode ekstrakcije. Tradicionalne kemijske metode ekstrakcije koriste jake lužine i kiseline koje mogu uzrokovati gubitak funkcionalnosti finalnog proizvoda, onečišćenje okoliša te predstavljaju opasnost za operatera. Iz tog razloga sve se veću pažnju posvećuje alternativnim biološkim metodama (ekstrakcija enzimima i mikroorganizmima) zbog njihove ekološke prihvatljivosti, lakše kontrole procesa te visoke kvalitete dobivenog proizvoda. U posljednje se vrijeme istražuje i koristi inovativne metode ekstrakcije poput ekstrakcije potpomognute ultrazvukom, mikrovalovima, visokonaponskim električnim pražnjenjem, superkritičnim i supkritičnim tekućinama kojima se skraćuje vrijeme trajanja procesa, štedi energiju, čuva okoliš te dobiva veću kakvoću i iskorištenje izoliranih biospojeva. Međutim, mnoge od predloženih metoda još uvijek nisu dovoljno razvijene i ekonomski isplative za industrijsku primjenu.

Iznalaženje optimalnog projektnog rješenja valorizacije otpada iz riboprerađivačke industrije ovisi o mnogim čimbenicima koji uključuju kakvoću, količinu i vrstu otpada, sustav prikupljanja otpada, investicijske i operativne troškove odabranog tehničkog rješenja, regulatorne aspekte, lokalne uvjete, stav kompanije koja se bavi preradom riba te dobavljače odabrane tehnologije. Može se zaključiti da je valorizacija otpada kompleksni problem koji još uvijek nije adekvatno riješen uglavnom iz socioekonomskih te u manjoj mjeri tehnoloških i znanstvenih razloga. Međutim, valorizacija otpada nastalog tijekom prerade riba u konačnici bi zasigurno rezultirala poboljšanjem ekonomičnosti, profitabilnosti i ekološke održivosti riboprerađivačke industrije kao značajne gospodarske grane, kako u Hrvatskoj tako i u svijetu. ■

LITERATURA

Abuine, R.; Rathnayake, A. U.; Byun, H.-G. 2019. Biological activity of peptides purified from fish skin hydrolysates. *Fisheries and Aquatic Sciences*. 22: 1–14.

Afonso, M. D.; Borquez, R. 2002. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes – prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry. *Desalination*. 142: 29–45.

Ahuja, I.; Dauksas, E.; Remme, J. F.; Richardsen, R.; Løes, A.-K. 2020. Fish and fish waste-based fertilizers

in organic farming — With status in Norway: A review. *Waste Management*. 115: 95–112.

AIPCE-CEP. 2021. *EU Fish Processors and Traders Association*. Brussels.

Al Khawli, F.; Ferrer, E.; Berrada, H.; Barba, F. J.; Pateiro, M.; Domínguez, R.; Lorenzo, J. M.; Gullón, P.; Kousoulaki, K. 2019. Innovative green technologies of intensification for valorization of seafood and their by-products. *Marine Drugs*. 17: 1–21.

Alfio, V. G.; Manzo, C.; Micillo, R. 2021. From fish waste to value: An overview of the sustainable recovery of

omega-3 for food supplements. *Molecules*. 26: 1–23.

Álvarez, C.; Lélou, P.; Lynch, S. A.; Tiwari, B. K. 2018. Optimized protein recovery from mackerel whole fish by using sequential acid/alkaline isoelectric solubilization precipitation (ISP) extraction assisted by ultrasound. *LWT Food Science and Technology*. 88: 210–216.

Antelo, L. T.; Lopes, C.; Franco-Uría, A.; Alonso, A. A. 2012. Fish discards management: pollution levels and best available removal techniques. *Marine Pollution Bulletin*. 64: 1277–1290.

Araujo, J.; Sica, P.; Costa, C.; Márquez, M. C. 2020. Enzymatic hydrolysis of fish waste as an alternative to produce high value-added products. *Waste and Biomass Valorisation*. 12: 1–10.

Astuti, R. S. D.; Hadiyanto, H. 2018. Estimating environmental impact potential of small-scale fish processing using life cycle assessment. *Journal of Ecological Engineering*. 19: 65–75.

Cadena-Cadena, F.; Cuevas-Acuña, D. A.; Reynaga-Franco, F. D. J.; Rodríguez-Felix, G.; Núñez-Ruiz, M. S.; Higuera-Barraza, O. A.; Ochoa-Meza, A. R.; Arias-Moscote, J. L. 2022. Effect of ultrasonic pulses on the functional properties of stickwater. *Applied Sciences*. 12: 1–10.

Caruso, G.; Floris, R.; Serangeli, C.; Di Paola, L. 2020. Fishery wastes as a yet undiscovered treasure from the sea: Biomolecules sources, extraction methods and valorization. *Marine Drug*. 18: 1–30.

Castro-Munoz, R.; Barragán-Huerta, B. E.; Fila, V.; Denis, P. C.; Ruby-Figueroa, A. 2017. Current role of membrane technology: From the treatment of agro-industrial by-products up to the valorization of valuable compounds. *Waste Biomass Valorisation*. 9: 513–529.

Coelho, R. C. G.; Marques, A. L. P.; Oliveira, S. M.; Diogo, G. S.; Pirraco, R. P.; Moreira-Silva, J.; Xavier, J. C.; Reis, R. L.; Silva, T. H.; Mano, J. F. 2017. Extraction and characterization of collagen from Antarctic and Sub-Antarctic squid and its potential application in hybrid scaffolds for tissue engineering. *Materials Science and Engineering*. 78: 787–795.

Cooney, R.; de Sousa, D. B.; Fernandez-Ríos, A.; Mellett, S.; Rowan, N.; Morse, A. P.; Hayes, M.; Laso, J.; Regueiro, L.; Wan, A. H. L.; Clifford, E. 2023. A circular economy framework for seafood waste valorisation to meet challenges and opportunities for intensive production and sustainability. *Journal of Cleaner Production*. 392: 1–15.

Coppola, D.; Lauritano, C.; Palma, Esposito, F.; Riccio, G.; Rizzo, C.; de Pascale, D. 2021. Fish waste: From problem to valuable resource. *Marine Drugs*. 19: 1–37.

Dash, S.; Das, S. K.; Samal, J.; Thatoi, H. N. 2018. Epidermal mucus, a major determinant in fish health: A review. *Iranian Journal of Veterinary Research*. 19: 72–81.

de la Fuente, B.; Pallarés, N.; Berrada, H.; Barba, F. J. 2021. Salmon (*Salmo salar*) side streams as a bioresource to obtain potential antioxidant peptides after applying pressurized liquid extraction (PLE). *Marine Drugs*. 19: 1–21.

de Melo Ribeiro, F. H.; Naval L. P. 2017. Technologies

for wastewater treatment from the fish processing industry: reuse alternatives. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais – RBCIAMB*. 46: 130–144.

de Oliveira, D. A.; Minozzo, S. B.; Licodiedoff, M. G. 2016. Physicochemical and sensory characterization of refined and deodorized tuna (*Thunnus albacares*) by-product oil obtained by enzymatic hydrolysis. *Food Chemistry*. 207: 187–194.

de Oliveira, D. L.; Grassi, T. L. M.; Paiva, N. M.; Santana, B. N.; Nakamura, A. A.; Bermejo-Poza, R.; Ponsano, E. H. G. 2021. Ultrafiltration for the recovery of proteins from surimi washing water. *Food Science and Technology*. 41: 458–464.

Dharupaneedi, S. P.; Nataraj, S. K.; Nadagouda, M.; Reddy, K. R.; Shukla, S. S.; Aminabhavi, T. M. 2019. Membrane-based separation of potential emerging pollutants, *Separation and Purification Technology*. 210: 850–866.

Dong, Y.; Yan, W.; Zhang, X.-D.; Dai, Z.-Y.; Zhang, Y.-Q. 2021. Steam explosion-assisted extraction of protein from fish backbones and effect of enzymatic hydrolysis on the extracts. *Foods*. 10: 1–15.

dos Santos Prado, J. P.; Yamamura, H.; Paiva, A. M.; Muniz Ruiz, P. L.; dos Santos Prado, J. L.; Muniz Rennó, A. K.; Araki Ribeiro, D.; Neves Granito, R. 2021. In vitro and in vivo biological performance of hydroxyapatite from fish waste. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 32: 1–9.

DZS – Državni zavod za statistiku 2021. *Ribarstvo u 2020. godini*.

Estiasih, T.; Ahmadi, K.; Ali, D. Y.; Nisa, F. C.; Suseno, S. H.; Lestar, L. A. 2021. Valorisation of viscera from fish processing for food industry utilizations. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 924: 1–13.

EC – European Commission, Directorate-General for Research and Innovation 2018. A sustainable bioeconomy for Europe: strengthening the connection between economy, society and the environment: updated bioeconomy strategy. Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2777/792130>.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) 2022. *The State of World Fisheries and Aquaculture – Towards Blue Transformation*. Rim.

Ferraro, V.; Cruz, I. B.; Jorge, R. F.; Malcata, F. X.; Pintado, M. E.; Castro, P. M. L. 2010. Valorisation of natural extracts from marine source focused on marine by-products: A review. *Food Research International*. 9: 2221–2233.

Ferraro, V.; Carvalho, A. P.; Piccirillo, C.; Santos, M. M.; Castro, P. M.; Pintado, M. E. 2013. Extraction of high added value biological compounds from sardine, sardine-type fish and mackerel canning residues — A review. *Materials Science and Engineering*. 33: 3111–3120.

Fluence 2019. Waste-to-energy technology helps fish processor save on operating costs, in: <https://www.fluencecorp.com/case/waste-to-energy-for-fish-processing-plant/>.

FOM 2021. Research and markets fish oil. Market by species and aquaculture, animal nutrition and pet food,

pharmaceuticals, supplements and functional food and others: Global opportunity analysis and industry forecast, 2021–2027.

Forghani, B.; Mihnea, M.; Svendsen, T. C.; Undeland, I. 2023. Protein and long-chain n-3 polyunsaturated fatty acids recovered from herring brines upon flocculation and flotation-A Case Study. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 11: 6523–6534.

FPM 2020. Fish Protein Market. Opportunity analysis and industrial forecast, 2019–2020.

Franco, D.; Munekata, P. E. S.; Agregán, R.; Bermúdez, R.; López-Pedrouso, M.; Mateiro, M.; Lorenzo, J. M. 2020. Application of pulsed electric fields for obtaining antioxidant extracts from fish residues. *Antioxidants*. 9: 1–14.

Ghalamara, S.; Silva, S.; Brazinha, C.; Pintado, M. 2020. Valorization of fish by-products: Purification of bioactive peptides from codfish blood and sardine cooking wastewaters by membrane processing. *Membranes*. 44: 1–20.

Ghaly, A. E.; Ramakrishnan, V. V.; Brooks, M. S.; Budge, S. M.; Dave, D. 2013. Fish processing wastes as a potential source of proteins, amino acids and oils: A critical review. *Journal of Microbial and Biochemical Technology*. 5: 107–129.

Hao, Y.; Liu L.; Feng, G.; Jin, Q.; Zou, X.; Xie, D.; Wang, X. 2016. Polysaccharides as coagulants for the recovery of protein in fish meal wastewater. *Journal of Aquatic Food Product Technology*. 25: 1086–1095.

Haque, A. S. M.; Asaduzzaman, A. K. M.; Chun, B. S. 2014. Fatty acid composition and stability of extracted mackerel muscle oil and oil-polyethylene glycol particles formed by gas saturated solution process. *Fisheries and Aquatic Science*. 17: 67–73.

Henchion, M.; Hayes, M.; Mullen, A.; Fenelon, M.; Tiwari, B. 2017. Future protein supply and demand: strategies and factors influencing a sustainable equilibrium. *Foods*. 6: 1–21.

HAM 2023. Hydroxyapatite market by type, application, orthopedic, dental care and region – Global forecast to 2025.

Hwang, J.; Zhang, L.; Seo, S.; Lee, Y.-W.; Jahng, D. 2008. Protein recovery from excess sludge for its use as animal feed. *Bioresource Technology*. 99: 8949–8954.

Gustavsson, J.; Cederberg, C.; Sonesson, U.; van Otterdijk, R.; Meybeck, A. 2011. Global food losses and food waste: Extent causes and prevention. Rome: Food and Agriculture Organization.

Ideia, P.; Pinto, J.; Ferreira, R.; Figueiredo, L.; Spínola, V.; Castilho, P. C. 2020. Fish processing industry residues: A review of valuable products extraction and characterization methods. *Waste Biomass Valorization*. 11: 3223–3246.

Islam, M. S.; Khan, S.; Tanaka, M. 2004. Waste loading in shrimp and fish processing effluents: potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. *Marine Pollution Bulletin*. 49: 103–110.

Islam, J.; Peñarubia, O. R., 2021. Seafood waste

management status in Bangladesh and potential for silage production. *Sustainability*. 13: 1–17.

Islam, J.; Yap, E. E. S.; Krongpong, L.; Toppe, J.; Peñarubia, O. R. 2021. Fish waste management – An assessment of the potential production and utilization of fish silage in Bangladesh, Philippines and Thailand. *FAO Fisheries and Aquaculture Circular* No. 1216. Rome.

Ivanovs, K.; Blumberga, D. 2017. Extraction of fish oil using green extraction methods: a short review. *Energy Procedia*. 128: 477–483.

Iyyaswami, R., Belur, P. D.; Girish, B.; Nagaraja B. 2012. Development and evaluation of PEG-lithium citrate salt based aqueous two-phase system and its application in partitioning of proteins from fish industry effluent. *Separation Science and Technology*. 47: 591–598.

Jamalluddin, N. A.; Ismail, N.; Ab, S. R.; Sikin, A. M. 2022. Sc-CO₂ extraction of fish and fish by-products in the production of fish oil and enzyme. *Bioresources and Bioprocessing*. 9: 1–16.

Kim, H. K.; Kim, Y. H.; Park, H. J.; Lee, N. H. 2013. Application of ultrasonic treatment to extraction of collagen from the skins of sea bass *Lateolabrax Jpn*. *Fishery Science*. 79: 849–856.

Laso, J.; Ruiz-Salmón, I.; Margall, M.; Villanueva-Rey, P.; Poceiro, L.; Quinteiro, P.; Dias, A. C.; Almeida, C.; Marques, A.; Entrena-Barbero, E. 2022. Achieving sustainability of the seafood sector in the European atlantic area by addressing eco-social challenges: The NEPTUNUS project. *Sustainability*. 14: 1–25.

Lopes, C.; Antelo L. T.; Alonso, A. A.; Perez-Martin, R. I.; Franco-Uria, A. 2015. Valorisation of fish by-products against waste management treatments – Comparison of environmental impacts. *Waste Management*. 46: 103–112.

Martí-Quijal, F. J.; Tornos, A.; Princep, A.; Luz, C.; Meca, G.; Tedeschi, P.; Ruiz, M.-J. Barba, F. J. 2020. Impact of fermentation on the recovery of antioxidant bioactive compounds from sea bass byproducts. *Antioxidants*. 9: 1–20.

Melgosa, R.; Trigueros, E.; Sanz, M. T.; Cardeira, M.; Rodrigues, L.; Fernández, N.; Matias, A. A.; Bronze, M. R.; Marques, M.; Paiva, A.; Simões, P. 2020. Supercritical CO₂ and subcritical water technologies for the production of bioactive extracts from sardine (*Sardina pilchardus*) waste. *The Journal of Supercritical Fluids*. 164: 1–10.

Monteiro, A.; Paquincha, D.; Martins, F.; Queiros, R. P.; Saraiva, J. A.; Švarc-Gajić, J.; Nastić, N.; Delerue-Matos, C.; Carvalho, A. P. 2018. Liquid by-products from fish canning industry as sustainable sources of omega-3-lipids. *Journal of Environmental Management*. 219: 9–17.

Mozumder, M. M. H.; Uddin, M. M.; Schneider, P.; Raiyan, M. H. I.; Trisha, M. G. A.; Tahsin, T. H.; Newase, S. 2022. Sustainable utilization of fishery waste in Bangladesh — A qualitative study for a circular bioeconomy initiative. *Fishes*. 7:1–21.

Mutalipassi, M.; Esposito, R.; Ruocco, N.; Viel, T.; Costantini, M.; Zupo, V. 2021. Bioactive compounds of nutraceutical value from fishery and aquaculture

discards. *Foods*. 10: 1–22.

Nag, M.; Lahiri, D.; Dey, A.; Sarkar, T.; Pati, S.; Joshi, S.; Bunawan, H.; Mohammed, A.; Edinur, H. A.; Ghosh, S.; Ray, R. R. 2022. Seafood discards: A potent source of enzymes and biomacromolecules with nutritional and nutraceutical significance. *Frontiers in Nutrition*. 9: 1–16.

Nagaraja, V. H.; Iyyaswam, R. 2015. Aqueous two-phase partitioning of fish proteins: partitioning studies and ATPS evaluation. *Journal of Food Science and Technology*. 52: 3539–3548.

Nguyen, T.; Heimann, K.; Zhang, W. 2020. Protein recovery from underutilized marine bioresources for product development with nutraceutical and pharmaceutical bioactivities. *Marine Drugs*. 18: 1–48.

Nguyen, T.; Sperou, N.; Su, P.; Zhang, W. 2022. Marine biorefinery: an environmentally sustainable solution to turn marine biomass and processing wastes into value-added products and profits. *Marine Biotechnology*. 44: 22–27.

Olsen, R. L.; Toppe, J.; Karunasagar, I. 2014. Challenges and realistic opportunities in the use of by-products from processing of fish and shellfish. *Trends in Food Science and Technology*. 36: 144–151.

Osman, A.; Gringer, N.; Svendsen, T.; Yuan, L. F.; Hosseini, S. V.; Baron, C. P.; Undeland, I. 2015. Quantification of biomolecules in herring (*Clupea harengus*) industry processing waters and their recovery using electroflocculation and ultrafiltration. *Food and Bioproducts Processing*. 96: 198–210.

Pacheco-Aguilar, R.; Calderón de la Barca, A. M.; Castillo-Yañez, F. J.; Márquez-Ríos, E.; García-Carreño, F. L.; Valdez-Hurtado, S. 2018. Comparison of the effect of two enzymatic treatments with collagenase activity and complementary centrifugation on the physicochemical characterization of fishmeal industry stick water. *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*. 20: 58–64.

Pati, F.; Adhikari, B.; Dhara, S. 2010. Isolation and characterization of fish scale collagen of higher thermal stability. *Bioresource Technology*. 101: 3737–3742.

Radziemska, M.; Vavrková, M. D.; Adamcová, D.; Brtnický, M.; Mazur, Z. 2019. Valorization of fish waste compost as a fertilizer for agricultural use. *Waste and Biomass Valorization*. 10: 2537–2545.

Rahimi, M. A.; Omar, R.; Ethaib, S.; Mazlina, M. K. S.; Biak, D. R. A.; Aisyah, R. N. 2017. Microwave-assisted extraction of lipid from fish waste. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 206: 1–6.

Sahena, F.; Zaidul, I. S. M.; Norulaini, N. N. A.; Jinap, S.; Jahurul, M. H. A.; Omar, M. A. K. 2014. Storage stability and quality of polyunsaturated fatty acid rich oil fraction from longtail tuna (*Thunnus tonggol*) head using supercritical extraction. *CyTA Journal of Food*. 12: 183–188.

Sar, T.; Ferreira, J. A.; Taherzadeh, M. J. 2021. Conversion of fish processing wastewater into fish feed ingredients through submerged cultivation of *Aspergillus oryzae*. *Systems. Microbiology and Biomanufacturing*. 1: 100–110.

Sarojnalini, Ch.; Hei, A. 2019. Fish as an important functional food for quality life. In *Functional Food*. Ed. Lagouri V. *IntechOpen*. 1–19.

Savant, V. D.; Torres, J. A. 2003. Fourier transform infrared analysis of chitosan based coagulating agents for treatment of surimi waste water. *Journal of Food Technology*. 1: 23–28.

Shahidi, F.; Varatharajan, V.; Peng, H.; Senadheera, R. 2019. Utilization of marine by-products for the recovery of value-added products. *Journal of food bioactives*. 6: 10–61.

Siddique, M. N. I.; Rasit, N.; Ali, N.; Awal, M. R.; Ibrahim, Z. B.; Ismail, S. B. 2021. Effect of salinity on biogas generation from anaerobic digestion of aquaculture wastewater. *Ecology, Environment and Conservation*. 27: S35–S41.

Siddiqui, S. A.; Schulte, H.; Pleissner, D.; Schönfelder, S.; Kvangarsnes, K.; Dauksas, E.; Rustad, T.; Cropotova, J.; Heinz, V.; Smetana, S. 2023. Transformation of seafood side-streams and residuals into valuable products. *Foods*. 12: 1–23.

Singh, S.; Negi, T.; Sagar, N. A.; Kumad, Y.; Tarafdar, A.; Sirohi, R.; Sindhu, R.; Pandey, A. 2022. Sustainable processes for treatment and management of seafood solid waste. *Science of the Total Environment*. 817: 152951.

Sousa, R. O.; Martins, E.; Carvalho, D. N.; Alves, A. L.; Oliveira, C.; Duarte, A. R. C.; Silva, T. H.; Reis, R. L. 2020. Collagen from Atlantic cod (*Gadus morhua*) skins extracted using CO₂ acidified water with potential application in healthcare. *Journal of Polymer Research*. 27: 1–9.

Stevens, J. R.; Newton, R. W.; Tlustý, M.; Little, D. C. 2018. The rise of aquaculture by-products: increasing food production, value, and sustainability through strategic utilisation. *Marine Policy*. 90: 115–124.

Sumathi, N.; Vignesh, R.; Madhusudhanan, J. 2017. Extraction, characterization and application of chitosan from fish scales. *International Journal of Modern Trends in Engineering and Research*. 4: 137–141.

Tsarakakis, K.; Palialexis, A.; Vassilopoulou, V. 2014. Mediterranean fishery discards: review of the existing knowledge. *ICES Journal of Marine Science*. 71: 1219–1234.

Välmaa, A.; L. Mäkinen, S.; Mattila, P.; Marnila, P.; Pihlanto, A.; Mäki, M.; Hiidenhovi, J. 2019. Fish and fish side streams are valuable sources of high-value components. *Food Quality and Safety*. 3: 209–226.

Vallejos, M. B.; Marcos, M.; Barrionuevo, C.; Olivera, N. L. 2020. Fish processing effluent discharges influenced physicochemical properties and prokaryotic community structure in arid soils from Patagonia. *Science of the Total Environment* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136882>.

Vázquez, J.; Blanco, M.; Massa, A.; Amado, I.; Pérez-Martín, R. 2017. Production of fish protein hydrolysates from *Scylliorhinus canicula* discards with antihypertensive and antioxidant activities by enzymatic hydrolysis and mathematical optimization using response surface

methodology. *Marine Drugs*. 15: 306–316.

Vázquez, J.; Meduñña, A.; Durán, A.; Nogueira, M.; Fernández-Compás, A.; Pérez-Martín, R.; Rodríguez-Amado, I. 2019. Production of valuable compounds and bioactive metabolites from by-products of fish discards using chemical processing, enzymatic hydrolysis, and bacterial fermentation. *Marine Drug*. 17: 1–15.

Venugopal, V. 2021a. Green Processes for Seafood Waste Management towards Bio-Economy. *Poultry Fisheries and Wildlife Sciences*. 9: 1–7.

Venugopal, V. 2021. Valorisation of seafood processing discards: Bioconversion and Bio-refinery approaches. *Frontiers in Sustainable Food System*. 5: 1–21.

Venugopal, V.; Sasidharan, A. 2021. Seafood industry effluents: Environmental hazards, treatment and resource recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9: 1–18.

Välimaa, A.-L.; Mäkinen, S.; Mattila, P.; Marnila, P;

Pihlanto, A.; Mäki, M.; Hiidenhov, J. 2019. Fish and fish side streams are valuable sources of high-value components. *Food Quality and Safety*. 3: 209–226.

Wang, C.-H.; Doan, C. T.; Nguyen V. B.; Nguyen, A. D.; Wang, S.-L. 2019. Reclamation of fishery processing waste: A mini-review. *Molecules*. 24: 1–17.

Wisuthiphaet, N.; Kongruang, S.; Chamcheun, C. 2015. Production of fish protein hydrolysates by acid and enzymatic hydrolysis. *Journal of Medical and Bioengineering*. 4: 466–470.

Zappi, M. E.; Fortela, D. L.; Sharp, W.; Bajpai, R., Gang, D.; Holmes, W.; Hernandez, R.; Revellame, E. D. 2019. Evaluation of the methane production potential of catfish processing wastewater using various anaerobic digestion strategies. *Processes*. 7: 1–9.

Zrnčević, S. 2019. Pročišćavanje otpadnih voda prerade riba. *Hrvatske vode*. 27: 99–118.

EVALUATION OF WASTE FROM FISH PROCESSING INDUSTRY

Abstract: Fish processing industry plays an important role in global economy. Due to a growing scope of production and the resulting generation of increasingly larger quantities of waste (fish heads, fins, entrails, skin, bones, meat unfit for consumption and the process effluent), the treatment and recycling of waste is a global trend in line with global tendencies of environmental protection, conservation of water resources and converting of waste into useful products. This waste is partially used for producing less valuable products, such as fishmeal, oil, fertilizer and silage. However, in order to achieve the full potential of the waste and to produce high-value bioactive compounds, such as proteins, amino acids, peptides, enzymes, collagen, gelatin, polyunsaturated fatty acids (PUFA), vitamins, minerals and other high-value compounds, various chemical, biological and innovative extraction methods are applied, some of which still at scientific research stages. By evaluating waste based on the creation of new products, it is possible to achieve a more environmentally friendly use of marine resources and a greater economic benefit for the fish processing sector.

Therefore, the main goal of this work is to point out the value of solid and liquid waste generated in fish processing, provide an overview of the composition and properties of bioactive compounds isolated from waste, present procedures and research related to their isolation, as well as their application in different industries.

Keywords: waste from fish processing industry, evaluation of waste, isolation of bioactive compounds

VERWERTUNG VON ABFÄLLEN AUS DER FISCHVERARBEITENDEN INDUSTRIE

Zusammenfassung: Die fischverarbeitende Industrie spielt eine wichtige Rolle in der Weltwirtschaft. Aufgrund des wachsenden Produktionsvolumens und der daraus resultierenden Entstehung immer größerer Abfallmengen, darunter Köpfe, Flossen, Eingeweide, Häute, Knochen, nicht für den Verzehr bestimmtes Fleisch sowie Prozessabwasser, liegt die Verarbeitung und Wiederverwertung von Abfällen weltweit im Trend. Dies steht im Einklang mit dem Trend zum Umweltschutz als globaler Notwendigkeit, zur Schonung der Wasserressourcen und zur Umwandlung von Abfällen in nützliche Produkte. Die Abfälle werden teilweise zur Herstellung weniger wertvoller Produkte wie Fischmehl, Öl, Dünger und Silage verwendet. Um jedoch das volle Potenzial von Abfällen auszuschöpfen und hochwertige Bioverbindungen wie Proteine, Aminosäuren, Peptide, Enzyme, Kollagen, Gelatine, mehrfach ungesättigte Fettsäuren (PUFAs), Vitamine, Mineralien und andere hochwertige Verbindungen herzustellen, kommen verschiedene chemische, biologische und innovative Extraktionsmethoden zum Einsatz, die sich zum Teil noch in der Forschungsphase befinden. Durch die Verwertung von Abfällen durch die Produktion neuer Produkte ist es möglich, eine umweltfreundlichere Nutzung der Meeresressourcen und einen größeren wirtschaftlichen Nutzen für den Fischverarbeitungssektor zu erreichen. Daher besteht das Hauptziel dieser Arbeit darin, den Wert fester und flüssiger, bei der Fischverarbeitung anfallender Abfälle hervorzuheben, einen Überblick über die Zusammensetzung und Eigenschaften der aus Abfällen isolierten Bioverbindungen zu geben und die damit verbundenen Verfahren und Forschungsarbeiten sowie ihre Anwendung in verschiedenen Industriezweigen aufzuzeigen.

Schlüsselwörter: Abfälle aus der fischverarbeitenden Industrie, Verwertung von Abfällen, Isolierung von Bioverbindungen

