

# Mogućnosti iskorištavanja nusproizvoda ribarstva i akvakulture

---

**Radić, Tomislav**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:789013>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-25**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**Mogućnosti iskorištavanja nusproizvoda ribarstva i  
akvakulture**

**DIPLOMSKI RAD**

Tomislav Radić

Zagreb, rujan, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:  
Ribarstvo i lovstvo

**Mogućnosti iskorištavanja nusproizvoda ribarstva i  
akvakulture**

DIPLOMSKI RAD

Tomislav Radić

Mentor: izv. prof. dr. sc. Daniel Matulić

Zagreb, rujan, 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA  
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, Tomislav Radić, JMBAG 0178130858, rođen 13.02.2000. u Jajcu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

**MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVNJA NUSPROIZVODA RIBARSTVA I AKVAKULTURE**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
*Potpis studenta / studentice*

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZVJEŠĆE  
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA**

Diplomski rad studenta Tomislav Radić, JMBAG 0178130858, naslova

**MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVNJA NUSPROIZVODA RIBARSTVA I AKVAKULTURE**

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_, dana \_\_\_\_\_.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. izv.prof.dr.sc. Daniel Matulić mentor

\_\_\_\_\_

2. prof.dr.sc. Tea Tomljanović član

\_\_\_\_\_

3. izv.prof.dr.sc. Ana Gavrilović član

\_\_\_\_\_

## **Sažetak**

Diplomskog rada studenta Tomislav Radić, naslova

### **Mogućnosti iskorištavanja nusproizvoda ribarstva i akvakulture**

Povećanom konzumacijom plodova mora stavlja se pritisak na proizvodnju u akvakulturi i ribolovu. Trendovi konzumacije plodova mora uvjetovali su prerađivačku industriju za razvijanjem što atraktivnijeg proizvoda. Posljedično, stvaraju se velike količine neiskorištenih nusproizvoda počevši od komercijalno nevažnih vrsta organizama do nusprodukta prerade. Odbačeni biološki materijal predstavlja ozbiljan problem glede zbrinjavanja i ekologije no s druge strane ima veliki potencijal iskoristivosti u različitim industrijskim granama stvarajući proizvode dodane vrijednosti. Industrijska primjena se očituje kroz proizvodnju energije, hrane za akvakulturu; funkcionalne hranu; nutritivne komponentne hrane te farmaceutsku industriju. Ovaj pregled predstavlja različite spojeve visoke komercijalne vrijednosti dobivene preradom iz većinom morskih nusproizvoda, uključujući riblje ulje, želatinu, kolagen, bioaktivne peptide, hitin i hitozan. enzime i astaksantin te navodi njihove moguće primjene u različitim područjima.

**Ključne riječi:** nusproizvodi, ribarstvo, akvakultura, iskorištavanje

## **Summary**

Of the master's thesis – student Tomislav Radić entitled

### **Possibilities of using by-products of fishery and aquaculture**

Increasing consumption of seafood is putting pressure on aquaculture and fisheries production. The trend toward seafood consumption has driven the processing industry to develop the most attractive product possible. As a result, large quantities of unused byproducts are generated, ranging from commercially insignificant organism species to processing byproducts. Discarded biological material poses a serious problem in terms of disposal and ecology, but on the other hand holds great potential for use in various industries, creating value-added products. Industrial applications can be found in the production of energy, food for aquaculture, functional foods, food ingredients and in the pharmaceutical industry. This review presents several compounds with high commercial value obtained by processing most marine byproducts, including fish oil, gelatin, collagen, bioactive peptides, chitin and chitosan, enzymes, and astaxanthin, and lists their potential applications in various fields.

**Keywords:** by-products, fisheries, aquaculture, utilization

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Ribarstvo i akvakultura .....	2
1.2. Suvremeni trendovi u ribarstvu i akvakulturi .....	7
1.3. Negativni utjecaj ribarstva i akvakulture .....	8
2. Nusproizvodi u ribarstvu i akvakulturi .....	10
2.1. Pojam i kategorizacija nusproizvoda .....	10
2.2. Gospodarenje nusproizvodima ribarstva i akvakulture u Hrvatskoj.....	12
3. Iskorištavanje nusproizvoda ribarstva i akvakulture .....	16
3.1. Riblje ulje .....	17
3.1.1. Ekstrakcije i primjena ribljeg ulja.....	18
3.2. Kolagen .....	19
3.3. Želatina.....	21
3.4. Bioaktivni proteinski hidrolizati .....	23
3.5. Hitin i hitozan .....	24
3.6. Astaksantin .....	25
3.7. Enzimi .....	26
4. Zaključci .....	29
5. Literatura.....	30
6. Prilog.....	33
Životopis .....	34



# 1. Uvod

Proizvodnja u akvakulturi i ribarstvu u posljednjih nekoliko godina postigla je značajan rast u odnosu na druge grane proizvodnje. Tako je udio proizvedenih vodenih organizama u ribarstvu i akvakulturi koji se koriste za izravnu prehranu ljudi porastao sa 67% 1960-ih godina na 89% u 2020. godini, što u je u konačnici više od 157 milijuna tona (FAO, 2022).

Povećana svijest ljudi i sveopći marketing usmjeren ka cilju promocije proizvoda ribarstva i akvakulture ima za posljedicu pozitivan trend povećanja globalne potrošnje vodenih organizama. Globalno stanovništvo sada konzumira do pet puta više vodenih organizama nego prije 60 godina. Svjetski prosjek potrošnje vodenih organizama po glavi stanovnika porastao je sa 9,9 kg 1960-ih godina na rekordnih 20,2 kg 2020. godine. Posebno velika potrošnja primjetna je u Kini koja je imala povećanje sa 4,2 kg 1960-ih godina na 40,1 kg 2019. godine. Također veliki potrošači su stanovništvo obalnih i razvijenih zemalja. Prema procjenama FAO-a smatra se da će konzumacija vodenih organizama rasti u razvijenim sredinama sa naprednom akvakulturom, razvijenom infrastrukturom i većim dohotkom stanovništva (FAO, 2022).

Sukladno povećanju konzumacije proizvoda ribarstva i akvakulture razvijala se i sve veća ponuda istih proizvoda. Poboljšanje infrastrukture i brze povezanosti dijelova svijeta donijela je veće mogućnosti u pogledu dostupnosti različitih proizvoda u različite kulture. Tako se razvijala tehnologija prerade, konzerviranja, pakiranja i dugotrajnosti. Smatra se da je više od 70% vodenih organizama dostupnih iz ribarstva i akvakulture podvrgnuto nekom procesu prerade u cilju povećane vrijednosti proizvoda, sigurnosti proizvoda i ostalog (Derkach 2020). Ekspanzija potrošnje vodenih organizama rezultirala je povećanjem količine nusproizvoda prerade koji čine do 70% prerađene ribe, naravno s obzirom na veličinu i način obrade ribe (FAO, 2022). Nusproizvodi predstavljaju ozbiljan ekološki i ekonomski problem u pogledu njihova zbrinjavanja i recikliranja. S aspekta kružnog gospodarstva iskorištavanje odbačenog ribljeg materijala može predstavljati održiv način gospodarenja otpadom uz proizvodnju materijala visoke dodatne vrijednosti. Način iskorištavanja još nije dostatno istražen i razvijen no s daljnjim radom na tom polju velike su šanse za prepoznavanjem ribljih nusproizvoda kao višenamjenske sirovine.

Otpad hrane je također problem u cjelokupnome globalnom prehrambenom sustavu, smatra se da jedna trećina zaliha hrane bude bačena svake godine. Problem otpada hrane posebno je istaknut u kategoriji plodova mora zbog njihove male iskoristivosti a posebno zbog kratkog vremena uporabe. Gubitak plodova mora započinje već na brodu, korištenjem neadekvatnog

alata te slobodnim izborom ribara o zadržavanju određenog ulova. No ribari stvaraju otpad hrane u znatno manjim količinama u odnosu na restorane i distributivne lance. Mnogi znanstvenici koji se bave problemom otpada hrane smatraju da je suština problema nepostojanje želje za smanjenjem otpada hrane, što se očituje kroz nefunkcionalan sustav distribucije hrane zatim kroz individualnu odgovornost potrošača, nedostatak poticaja distributera za dizajniranje modificirane ambalaže i ostalo. Prikaz globalnog gubitka i rasipanja hrane dat je na slici 1.



Slika 1 Globalni gubitak i rasipanje hrane (Izvor: FAO)

## 1.1. Ribarstvo i akvakultura

Ribarstvo je važna ljudska djelatnost koja ima dugu povijest i širok raspon utjecaja na društvo i okoliš. Ribarstvo je djelatnost koja se bavi izlovom riba i drugih vodenih organizama koji u konačnici služe za prehranu ljudi, trgovinu i druge namjene. Ribarstvo se prakticira u svim dijelovima svijeta, od obalnih područja do unutrašnjosti kontinenta gdje postoje rijeke, jezera i druga slatkovodna područja. Ulov ribe i vodenih organizama na globalnoj razini u stalnom je porastu i padovima ovisno o prosjeku godina no dugoročni trend je stabilan. Prema posljednjim informacijama, u 2020. godini, ulov na globalnoj razini iznosio je 90,3 milijuna tona, što je pad od 4% u odnosu na prosjek prethodne tri godine. Taj trend pada je zabilježen najvjerojatnije zbog rekordnog ulova srdela u 2018.godini, kao i pandemije COVID-19 koja je ograničila sve ribolovne aktivnosti u kasnijem vremenu (FAO, 2022). Ukupna proizvodnja ribolova u kopnenim vodama u 2020.godini iznosila je 11,5 milijuna tona što čini 12,7% ukupne globalne proizvodnje ribolova. Proizvodnja ribolova u kopnenim vodama s vremenom se povećava, dok je vodeći svjetski proizvođač i dalje Kina kao i u morskom ribolovu. Proizvodnja ribolova Kine

u 2020. godini činila je 15% ukupne globalne proizvodnje ribolova. Kina iako u posljednjih nekoliko godina drastično smanjuje svoju proizvodnju, ona nema značajnog utjecaja na globalnu opskrbu ribolovnim ulovom.

Ulovi glavnih vrsta u ribolovu svijeta s godinama su varirali, no glavne vrste i dalje prednjače po zastupljenosti. Inćun je na prvom mjestu s 4,9 milijuna tona, zatim aljaška kolja (*Gadus chalcogrammus*) drugi po zastupljenosti te prugasta tuna (*Katsuwonus pelamis*) na trećem mjestu. Ulovi četiriju najvrjednijih skupina (tune, glavonošca, škampa i jastoga) ostali su i dalje na najvišim razinama sa neznatnim smanjenjem u odnosu na protekle godine (FAO, 2022).

Gospodarski i negospodarski ribolov dvije su osnovne kategorije ribolova u Republici Hrvatskoj koje su regulirane sukladno dva zakona: Zakon o morskom ribarstvu (NN 62/17, NN 14/19 ) i Zakon o slatkovodnom ribarstvu (NN 63/19 ) te pod zakonskim aktima donesenim na osnovu ova dva zakona. Ribolov na moru Republike Hrvatske se obavlja unutar ribolovnih zona kojih ima jedanaest (11) s trideset sedam (37) ribolovnih pod zona. Ukupni ulov Republike Hrvatske u 2021. godini iznosio je 61,574 tone gdje je najviše bila zastupljena plava riba i to srdela, inćun i tuna, dok je pod kategorijom ostala riba najviše bio zastupljen oslić. Prema ovim podacima u ukupnom ulovu Republike Hrvatske, plava riba prevladava sa 90,8%. Slatkovodni ribolov u Republici Hrvatskoj obuhvaća gospodarski i športski ribolov a uređen je odredbama zakona o slatkovodnom ribarstvu i njegovim pod zakonskim aktima. Za slatkovodni ribolov propisane su ribolovne zone, alati, oprema, naknade, ulovne kvote te način vođenja i dostave popisa ulova te zaštitne mjere za očuvanje ribljeg fonda. Gospodarski slatkovodni ribolov u Republici Hrvatskoj se obavlja na rijekama Dunav i Sava gdje se broj povlastica za obavljanje istog kreće oko 40.

Prilov je izraz koji se posebno koristi za ulov vrsta koje ribarima nisu ciljane. Europska unija je poduzela korake kako bi stala na kraj rasipničkoj praksi odbacivanja prilova. Globalno se procjenjuje da se godišnje odbaci između 7 i 10 milijuna tona ulova komercijalnog ribolova. Razine odbacivanja variraju ovisno o regijama, vrstama i ribarstvu, a postoje različiti razlozi zašto ribari odbacuju prilov (EU 2019/1241):

- riba je manja od zakonske veličine,
- ribar nema kvotu za tu vrstu
- riba je niske tržišne vrijednosti
- riba je oštećena
- zabranjen je ribolov te vrste.

Obveza iskrcaja ulova uvedena je 2015. i u potpunosti je na snazi od siječnja 2019. Cilj joj je eliminirati odbacivanje, poticanjem ribara na selektivniji ribolov i izbjegavanje neželjenih ulova.

Pravila koja se odnose na obvezu iskrcaja određuju da (EU 2019/1241):

- sav ulov vrsta reguliran ograničenjima ulova (kao što je skuša) ili minimalnom veličinom (kao što je inćun u Sredozemnom moru) treba iskrcati i uračunati u ribarske kvote,
- ulovljena i iskrcana premala riba ne smije se koristiti (prodavati) za izravnu prehranu ljudi, već se njome gospodari kao materijalom kategorije 3, za proizvode kao što su hrana za kućne ljubimce, riblje brašno, lijekovi i ostalo,
- organizacije proizvođača imaju dužnost pomoći svojim članovima u pronalaženju odgovarajućih prodajnih mjesta za ulov premale veličine, bez promicanja stvaranja tržišta za njih.

Zemlje EU također imaju obvezu pomoći ribarima olakšavanjem skladištenja premale ribe i pronalaženjem mogućih prodajnih mjesta. Intenzivna suradnja i razmjene između zemalja EU-a, ribara, nevladinih organizacija, znanstvenika, Europskog parlamenta, Europske agencije za kontrolu ribarstva (EFCA) i Komisije pomogle su da se postigne bolje razumijevanje i, u nekim slučajevima, zajedničko razumijevanje izazova i rješenja u vezi s obvezom iskrcajanja.

Akvakultura je dio ribarstva koji se bavi uzgojem vodenih organizama, uključujući ribe, mekušce, rakove, vodeno bilje u komercijalne rekreacijske i znanstvene svrhe. Akvakultura podrazumijeva uzgoj u kontroliranim ili polukontroliranim uvjetima. U procesu uzgoja stavlja se poseban naglasak na unaprjeđivanje proizvodnje u obliku pravilne hranidbe. Akvakultura se dijeli na uzgoj morskih organizama (marikultura) i slatkovodnih organizama. Danas se širom svijeta uzgaja oko 567 vrsta morskih i slatkovodnih organizama (Bindoff, 2019). U ljudskoj civilizaciji akvakultura je prisutna od davnina ali ekspanziju je doživjela od sredine 20. stoljeća. Uzgoj morske ribe obavlja se obično u mrežastim kavezima u moru ili u spremnicima na kopnu, dok se slatkovodna akvakultura prvenstveno odvija u ribnjacima, pondovima, tankovima i ostalo. Akvakultura se može provoditi u potpuno umjetnim objektima izgrađenim na kopnu kao u slučaju akvarija i recirkulacijskih sustava gdje su kvaliteta vode i hranidba ovisni o ljudskoj kontroli. Također se može provoditi na zaštićenim obalnim plitkim vodama kao što su lagune ili u kavezima na otvorenom moru daleko od obale gdje su uzgajani organizmi izloženi raznolikim prirodnim uvjetima poput vodene struje, ciklus hranjivih tvari i ostalo. Neki oblici

akvakulture imaju negativan utjecaj na okoliš poput onečišćenja hranjivim tvarima ili prijenosa bolesti na divlje populacije te je stoga u budućnosti potrebno težiti akvakulturi koja je društveno, ekonomski i ekološki održiva (Blue Smart, 2023).

Akvakultura se prakticira stoljećima, ali iznenađujuće je pravni režim koji regulira akvakulturu tek nedavno (tijekom posljednjih 15 godina) dobio detaljnu pozornost. Ovo je prilično nevjerojatno s obzirom na to da velik dio aktivnosti akvakulture zadire u stvari u središtu većine pravnih sustava. Na njega će, primjerice, izravno utjecati zakoni o zemljištu, uključujući korištenje javnih dobara, kao što su obalna područja ili područja mangrova, zakoni o vodama, zakoni o zaštiti okoliša, zakoni o zdravlju životinja i bolestima životinja, zakoni o ribama i divljači te trgovački zakoni, kao i drugi koji se primjenjuju općenito (Bindoff, 2019).

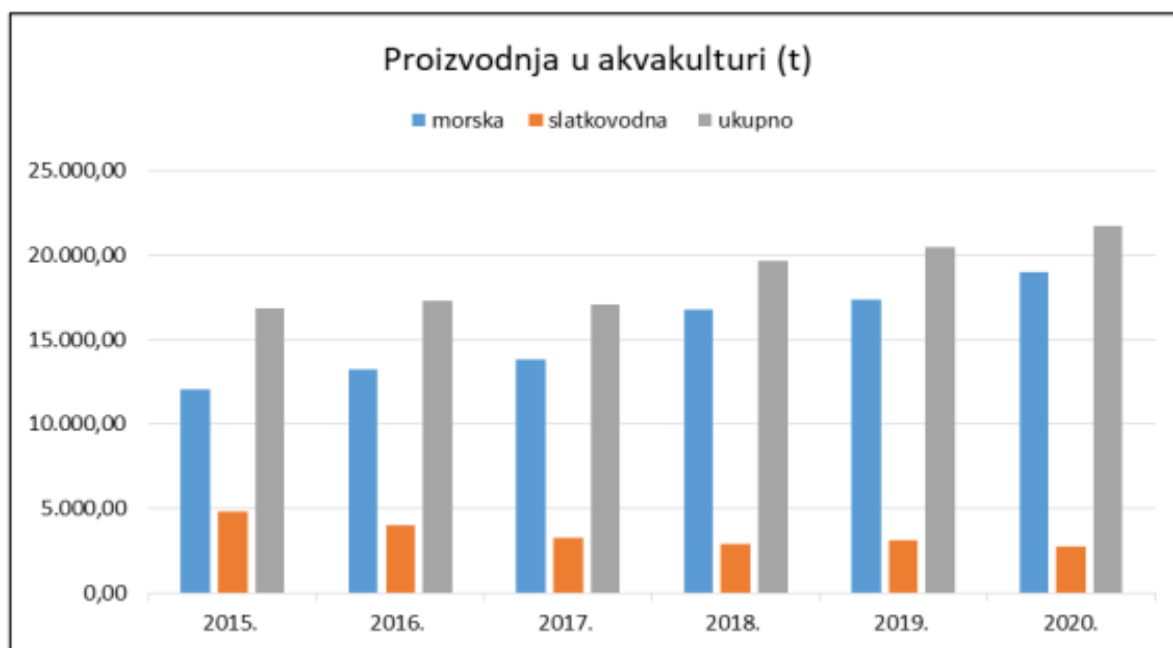
Akvakultura je najdinamičniji sektor u globalnom prehrambenom sustavu a potaknuta uglavnom globalnim porastom broja stanovnika, povećanom konzumacijom vodenih organizama te razvojem novih tehnologija uzgoja.

Od 178 milijuna tona proizvedenih 2020. godine, 88 milijuna tona poticalo je iz akvakulture što čini 49% ukupne globalne proizvodnje vodenih organizama. Uzimajući u obzir porast proizvodnje u akvakulturi sa 4% u 1950. godini, te 44% u 2010. godini primjetan je pozitivan trend rasta dostupnosti proizvoda akvakulture. Povećanje proizvodnje svjetske akvakulture od 1990-2020. godine bilo je 609 % dok prosječna godišnja stopa rasta iznosi 6,7 %. Glede proizvodnje po kontinentima, Azija dominira proizvodnjom u akvakulturi već desetljećima zatim slijedi Amerika; Europa, Afrika i Oceanija. Kina je i dalje najveći svjetski proizvođač. Najveći proizvođač u akvakulturi u Europi je Norveška sa ukupnim udjelom u akvakulturi Europe sa 45,28 % (FAO, 2022). U akvakulturi najrazvijenija je proizvodnja u kopnenim vodama, gdje je u 2020. godini proizvedeno 54,4 milijuna tona vodenih organizama što u konačnici čini 44,4 % ukupne svjetske proizvodnje u akvakulturi. Prema proizvodnji riba, u slatkovodnoj akvakulturi najzastupljenija je vrsta amur (*Ctenopharyngodon idellus*) koji čini 11,8 % ukupne slatkovodne akvakulturne proizvodnje, dok je u morskoj akvakulturi najzastupljenija vrsta losos (*Salmo salar*) sa 32,6 % u ukupnoj morskoj akvakulturnoj proizvodnji.

U Republici Hrvatskoj uzgoj šaranskih vrsta tradicionalno se odvija na šaranskim ribnjacima, koji se u pravilu prostiru na nekoliko stotina hektara, a pet šaranskih ribnjaka površinom premašuje 1.000 ha. Većina šaranskih ribnjaka smještena je uz veće riječne slivove u nizinskom, kontinentalnom području RH. Uzgoj ciprinidnih vrsta većinom podrazumijeva kontrolirani uzgoj šarana (*Cyprinus carpio*) u monokulturi ili polikulturi s drugim vrstama, od kojih su najzastupljenije bijeli amur (*Ctenopharyngodon idella*), sivi glavaš

(*Hypophthalmichthys nobilis*), bijeli glavaš (*Hypophthalmichthys molitrix*), som (*Silurus glanis*), smuđ (*Stizostedion lucioperca*), štika (*Esox lucius*) i linjak (*Tinca tinca*). Proizvodnja je u najvećoj mjeri poluintenzivna, pri čemu se uz prirodnu hranu, koja nastaje u ribnjaku biološkim procesima i čija se produkcija potiče agro-tehničkim mjerama (gnojidba i dr.), riba dohranjuje i dodatnom hranom, najčešće žitaricama (kukuruz, pšenica, raž, ječam). Proizvodni ciklus u šaranskom uzgoju u pravilu traje tri godine.

Uzgoj pastrvskih vrsta uglavnom se odvija u betonskim bazenima s protočnim sustavima koji omogućuju višestruku izmjenu vode. Pastrvski ribnjaci su uobičajeno smješteni u gorskim i planinskim područjima RH, koja obiluju brzim vodotocima s dovoljnom količinom hladne vode visoke kakvoće, kao preduvjetom za ovu vrstu proizvodnje. Uzgoj pastrvskih vrsta se gotovo u potpunosti odnosi na uzgoj kalifornijske pastrve (*Oncorhynchus mykiss*), a s niskim postotnim udjelom (< 1%) prisutna je i potočna pastrva (*Salmo trutta m. fario*). Uzgoj hladnovodnih vrsta se temelji na kontroliranom mrijestu, s proizvodnim ciklusom od oko 2 godine. Proizvodnja je intenzivna, budući da je prirodna hrana zanemariva, te se hranidba temelji na izbalansiranoj kompletnoj industrijskoj hrani.



Slika 2 Ukupna proizvodnja u akvakulturi u RH - 2015.-2020. godina

(Izvor : [https://ribarstvo.mps.hr/UserDocsImages///20220628\\_SPUO\\_NPRA\\_nakon%20JR.pdf](https://ribarstvo.mps.hr/UserDocsImages///20220628_SPUO_NPRA_nakon%20JR.pdf))

## 1.2. Suvremeni trendovi u ribarstvu i akvakulturi

Održivost je postala ključni fokus suvremenih trendova u ribarstvu i akvakulturi s naglaskom na smanjenje ekološkog utjecaja, zaštitu vodnih staništa i očuvanje bioraznolikosti. U tom pogledu razvijaju se nove tehnologije uzgoja te primjenjuju nove metode gospodarenja i praćenja u ribolovu.

Opremanje ribarskih brodova digitalnim alatima ideja je koja bi mogla pomoći u smanjenju gubitaka u industriji ribolova, istovremeno ciljajući na najveću prijetnju morskim sustavima. Digitalni alati pružaju pomoć u prikupljanju podataka o ulovu direktno sa plovila, moguće je u stvarnom vremenu pratiti položaj i aktivnost ribe pomoću senzora. Tehnologija pruža mogućnost prepoznavanja ulovljenih vrsta čime bi se direktno smanjila količina odbačenog neželjenog ulova. Osim toga ribarima se omogućuje praćenje trgovine ribom u stvarnom vremenu te prema tome mogu prilagođavati svoju aktivnost na otvorenom moru. Ozbiljniji pristup sustavu kontrole sljedivosti ribe i ribljih proizvoda također je trend u ribarstvu, upotrebom kojeg se održava korektna i poštena trgovina proizvodima.

S ciljem smanjenja onečišćenja vodenog okoliša uzrokovanog otpadom iz akvakulture razvile su se nove tehnologije koje dobivaju sve više na značaju. Akvaponika kao sustav uzgoja ribe i biljaka omogućava iskorištavanje produkata ribljeg metabolizma, u najvećoj mjeri nitrata, nitrita i fosfata. Akvaponika se razvila na recirkulacijskom sustavu uzgoja u akvakulturi koji je također prepoznat kao veoma pouzdano rješenje u kontinuiranoj trgovinskoj opskrbi ribom i ribljim proizvodima a najveću primjenu nalazi u područjima sa manjom dostupnošću vode.

Akvakultura se u većini slučajeva zasniva na intenzivnoj hranidbi uzgajanih organizama dok skoro 70% troškova proizvodnje spada pod troškove hranidbe. Glavna i najskuplja komponenta riblje hrane je riblje brašno i ulje koje za sada u najvećem dijelu dolazi od pelagičnih ribljih vrsta. Pelagična riba koja se koristi za proizvodnju ribljeg ulja i brašna čini jednu četvrtinu ukupnog globalnog ulova ribe (Aguiar i sur. 2013). Sukladno tome, potreba za alternativnim izvorima proteina sve je veći izazov. Zamjena ribljeg brašna obrocima od insekata pokazala se prikladnom alternativom jer obogaćuju prehrambeni unos proteina i polinezasićenih masnih kiselina (Belghit i sur. 2019). Osim nutritivne vrijednosti obroka od insekata još jedna prednost je njegova prihvatljivost za okoliš. Sojina sačma je jedna od obećavajućih alternativa ribljem brašnu u budućnosti. Razni pripravci na bazi biljnih prerađevina vremenom se pokazuju kao dobra zamjena ribljem brašnu pa tako susrećemo sojine sačme i pogače, pivski kvasac, sačme od uljane repice, suncokretova sačma, obrok palminih jezgri, obrok sa sezamovim uljem (Caruso i sur., 2020).

Bolja povezanost svijeta, napredak u tehnologiji, veća dostupnost podataka i informacija napravila je velik pomak u svijetu akvakulture omogućivši unos novih vrsta u akvakulturu te genetičko usavršavanje postojećih uzgajanih vrsta poznato kao genetički inženjering. Glavne smjernice genetičkog inženjeringa jesu povećanje otpornosti na stres kod uzgajanih organizama, veći prirast, bolja prilagodba na različite uvjete života dok unos novih vrsta povećava ponudu ribljih proizvoda i stvara dodatnu vrijednost. Također unos novih vrsta omogućuje opstanak pojedinih vrsta ribljih populacija pronalazeći im ekonomsku vrijednost.

### **1.3. Negativni utjecaj ribarstva i akvakulture**

Ribolov i akvakultura kao veoma razvijene grane industrije imaju velikih nedostataka u pogledu njihova direktna ili indirektna utjecaja na okoliš. Od svih prijetnji s kojima se danas suočavaju vodeni ekosustavi, prekomjerni ribolov jedna je od najvećih prijetnji a uzrokuje smanjenje populacije i šteti vodenim ekosustavima. Prekomjerni ribolov znači da se riblje populacije izlovljavaju brže nego što se mogu razmnožavati, što ometa njihovu sposobnost održavanja zdravog stanja populacije. Prema procjenama FAO-a, 1974. godine samo 10% ribljih populacija nalazilo se unutar biološki neodrživih razina, dok je taj udio 2019. godine porastao na 35,4% i ima tendenciju rasta. (FAO, 2022). Loše upravljanje ribolovom glavni je uzrok problema. Moderni ribolovni alati omogućavaju brzi izlov velikih količina ribe. Razvoj plovila na kojima se vrše sve operacije prerade i skladištenja proizvoda omogućuje im da mjesecima ostanu u operaciji prilikom čega imaju neometan rad. Rast globalne populacije stanovništva, sve veća potražnja za proizvodima ribarstva i državne subvencije koje potiču ribolov dodatni su pokretači prekomjernog izlova.

Prilikom izlova prve na udaru su veliki primjerci riba koje su vrijednije i najosjetljivije na prekomjerni izlov samim time je otežan i oporavak populacije nakon izlova ovakvih primjeraka. Također još jedna od posljedica prekomjernog izlova je zadiranje u hranidbenu mrežu gdje ribari nakon izlova glavnih velikih riba prelaze na manje primjerke koji služe kao hrana ostalim organizmima. Posljedice prekomjernog izlova vidljive su i na ekonomskoj razini gdje stagnacijom ribolova nakon izlova dolazi do uništavanja gospodarstva. Neke od mjera sprječavanja pojava prekomjernog izlova bile bi u pogledu bolje procjene ribljih populacija i praćenje njihovog stanja, ograničavanje ulova i stagnacija ribolova, ograničavanje i izmjena ribolovne opreme kako bi se smanjio neželjeni ulov te sustavno praćenje plovila prilikom ribolova. Prilikom obavljanja ribolovne radnje mnogi ribari namjerno ili nenamjerno odbacuju svoje ribolovne alate u vodeni okoliš. Većina tih ribolovnih alata predstavlja veliku opasnost



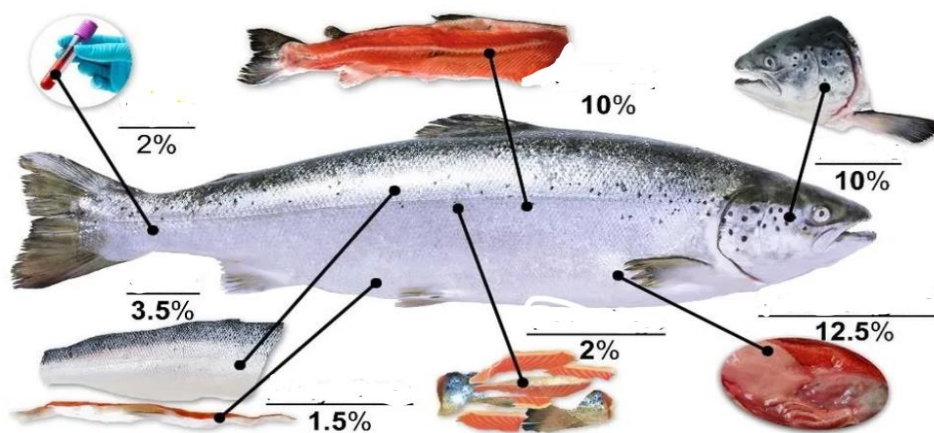
za živi svijet vodenog okoliša. Interakcije s ribolovnim alatima predstavljaju ozbiljnu prijetnju morskim organizmima kao što su kornjače, morski psi, morske ptice te dupini. Ribolovni alati djeluju u različitoj interakciji s različitim organizmima gdje su neki izravno pogođeni zaplitanjem u ribolovne alate dok drugi gutaju ribolovni alat što uzrokuje otežano funkcioniranje organizma, amputacije dijelova tijela, infekcije, otežano hranjenje i kretanje. Preporučene mjere za sprječavanje odbacivanja ribolovnog alata jesu pravovremeno prijavljivanje gubitka ribolovnog alata, označavanje, savjesno korištenje, lociranje i uklanjanje. Impozantan problem u globalnom ribolovu predstavlja prilov. Prilov se odnosi na slučajno ulovljeni i odbačeni ulov morskih vrsta te neopaženu smrtnost zbog izravnog susreta s ribarskim plovilima ili opremom prilikom ribolovne radnje. Način na koji ribolovni alat ugrožava neželjeni ulov jest tako što te vrste bivaju zakačene, zapetljane, zarobljene ili tako što progutaju mamac. Prilov su najčešće ribe ali u velikoj mjeri čine ga dupini, morske kornjače i morske ptice. Sve te vrste bivaju ozlijeđene i nerijetko ugibaju te se ne mogu razmnožavati. Usputni ulov može usporiti obnovu prekomjerno izlovljenih populacija i ugroziti zaštićene vrste. Na sprječavanju prilova radi se već dugi niz godina, no rješenja u tom pogledu su veoma jednostavna da ih i sami ribari mogu primijeniti. Rješenja su u pogledu dizajna ribolovnih alata posebno mreža gdje se naglasak stavlja na veći promjer oka kako bi neželjeni ulov lakše mogao izaći iz mreže. Također jedno od zahtjevnijih rješenja jest iskorištavanje tog slučajnog ulova putem proizvoda dodatne vrijednosti ukoliko se radi o ribi ili pružanje pomoći u spašavanju morskih sisavaca i kornjača. Pored neospornih prednosti proizvodnje akvakulture, mnogi smatraju da je takav sustav ekološki neodrživ. Kao glavna teza navodi se velika količina otpada proizvedena tijekom uzgoja. U slatkovodnoj akvakulturi onečišćenja su zabrinjavajuća u pogledu degradiranja i zakiseljavanja tla raznim pripravcima koji se koriste tijekom proizvodnje, nakon kojih tlo ostaje dugotrajno neuporabivo. Ukoliko je proizvodnja smještena u blizini izvorskih voda i naselja, smatra se može uvelike utjecati na onečišćenje pitke vode za stanovništvo. Problem u otvorenim vodama je eutrofikacija odnosno organsko obogaćivanje vodenog stupca koje je uzrokovano uglavnom nekonzumiranom hranom, razgradnjom uginulih organizama i prekomjernom gnojdbom u određenim sustavima. Negativni učinci akvakulture mogu se očitovati i kroz problem biološke kontaminacije odnosno uvođenje novih egzotičnih vrsta u akvakulturu. Njihovo uvođenje ne predstavlja problem koliko njihov potencijalni bijeg iz uzgojnog prostora prilikom čega se dešava natjecanje za prostor i hranu sa domaćim vrstama a zabilježeni su i prijenosi bolesti. U svrhu sprječavanja pojave i širenja bolesti u uzgajalištima, uzgajivači obično uzgajane organizme izlažu raznim lijekovima, hormonima, antibioticima koji naposljetku završe u površinskim i podzemnim vodama.

## 2. Nusproizvodi u ribarstvu i akvakulturi

### 2.1. Pojam i kategorizacija nusproizvoda

Nusproizvodi ribarstva i akvakulture su jestivi ili nejestivi materijali koji se dobivaju kao rezultat ribarskih i akvakulturnih aktivnosti a nisu namijenjeni izravnoj ljudskoj potrošnji. S obzirom da ribari ulovljenu ribu u najvećem broju slučajeva prodaju neočišćenu s tog aspekta gledano nusproizvodi su zanemarivi, dok prilov ima znatan utjecaj na količinu nusproizvoda glede ribolovnih aktivnosti (Rustad i sur. 2011). Prilov odnosno neželjene ulovljene riblje vrste, prema novim uredbama Europske unije mora se iskrcavati zajedno sa ciljanim ulovom. Nusproizvodi ribolova uključuju cijele jedinke ribe koje imaju puno bogatiji nutritivni sastav i veću mogućnost iskorištavanja u odnosu na samo dijelove ribe.

Sa stajališta akvakulture, nusproizvodi uključuju ribu uginulu tijekom uzgoja; uzgojnih operacija; bolesti ili bilo kojeg drugog razloga različitog od klanja za prehranu ljudi te ostatke prerade ribe nakon pripreme glavnog proizvoda. Nusproizvodi iz prerade su uglavnom ujednačeni neovisno o vrsti prerađene ribe te su važan izvor proteina i masti. Količina nusproizvoda prerade ovisi o tehnologiji prerade i izgledu glavnog proizvoda. Glavni otpad je koža koja čini 1-3 % ukupne mase ribe, glava (9-12 %), skelet zajedno sa pričvršćenim mesnim ostacima (9-15 %), utroba (12-18 %), krv (2%) i ljuske (oko 5 %) - (Caruso i sur. 2020). Ovi otpadni materijali smatraju se nutritivno superiornijima u usporedbi sa biljnim ostacima i imaju bolju ravnotežu esencijalnih aminokiselina u usporedbi s nusproizvodima drugih životinjskih vrsta. Većina nusproizvoda je uvijek svježja s obzirom da se proces od uzgoja do prerade odvija u velikoj blizini zbog važnosti kvalitete glavnog proizvoda.



Slika 3 Količina i vrsta nusproizvoda prerade lososa

(Izvor: [https://thefishsite.com/articles/dont-bypass-the-value-of-aquaculture-by-products?fbclid=IwAR1\\_W5jCIIA2ySvzd8M3a6hCsHiC8WUQRF\\_KIJG8WNZudtzjjJpww5\\_DXMU](https://thefishsite.com/articles/dont-bypass-the-value-of-aquaculture-by-products?fbclid=IwAR1_W5jCIIA2ySvzd8M3a6hCsHiC8WUQRF_KIJG8WNZudtzjjJpww5_DXMU))

Prema Uredbi o životinjskim nusproizvodima akvakulture (1069/2009), nusproizvodi se klasificiraju u tri kategorije na temelju njihovog potencijalnog rizika za životinje, ljude ili okoliš i utvrđuje kako se koja kategorija treba koristiti ili zbrinuti. Uredba za svaku pojedinu kategoriju jasno definira način zbrinjavanja, zabrane i ograničenja upotrebe te mogućnosti iskorištavanja (EZ 1069/2009).

Nusproizvodi kategorije 1 definirani su člankom 8., Uredbe (EZ) 1069/2009 te u pogledu nusproizvoda ribarstva i akvakulture u ovu kategoriju spadaju organizmi uzgojeni na nezakonit način; akvarijske vrste; nusproizvodi organizama koji su bili predmet tretiranja nezakonitim sredstvima i hormonima; organizmi korišteni u pokusima; ugoditeljski otpad sa prijevoznih sredstava te mješavine materijala 1. kategorije sa materijalom bilo koje druge kategorije.

Kopnena industrija prerade stoke već je dugo bila u stanju odvojiti nusproizvode kako bi povećala vrijednost i učinkovito korištenje, a ovo je istraživanje nastojalo identificirati najbolja tržišta za nusproizvode prerade lososa na isti način. Za ribe peraje, nusproizvodi obično uključuju ostatke, kožu, glave, okvire (kosti s pričvršćenim mesom), utrobu (utrobu) i krv. Daleko od toga da su otpad, morski nusproizvodi su potencijalno važan resurs, jer je poznato da sadrže vrijedne hranjive tvari poput minerala, vitamina, proteinskih i lipidnih frakcija (osobito važnih dugolančanih omega-3 masnih kiselina) koji mogu podržati daljnju preradu u niz proizvoda i tržišta (Fish site, 2023).

Nusproizvodi kategorije 2 definirani su člankom 9., Uredbe (EZ) 1069/2009 te u pogledu akvakulture i ribarstva u ovu kategoriju spada riba koja je uginula zbog bolesti ili bilo kojeg drugog razloga različitog od klanja za prehranu ljudi. Upotreba nusproizvoda kategorije 2 ograničena je na korištenje kao hrane za krznaše (EZ 1069/2009).

Nusproizvodi kategorije 3 definirani su člankom 10., Uredbe (EZ) 1069/2009. Nusproizvodi kategorije 3 već se smatraju vrlo vrijednim resursom. Većina ribljih nusproizvoda dolazi iz aktivnosti prerade te školjkaši koji su prethodno bili prikladni za ljudsku prehranu ali im je istekao rok. Većina ribljih nusproizvoda razvrstana je u kategoriju 3 što uključuje riblji materijal koji nije za ljudsku prehranu. Bez obzira na kategoriju kojoj pripadaju, nusproizvodi se moraju sakupljati i prevoziti u zapečaćenoj novoj ambalaži. U svrhu održavanja sljedivosti sve pošiljke nusproizvoda životinjskog porijekla moraju biti popraćene dokumentacijom propisanom Uredbom EU 1069/2009.

## 2.2. Gospodarenje nusproizvodima ribarstva i akvakulture u Hrvatskoj

Upravljanje nusproizvodima u ribarstvu i akvakulturi u Hrvatskoj važan je aspekt nastojanja zemlje da promiče održivost, smanji otpad i podrži gospodarski razvoj u tim sektorima. Hrvatska, kao članica Europske unije (EU), podliježe propisima i politikama EU-a koji reguliraju ribarstvo i akvakulturu. Ovi propisi uključuju odredbe za održivo korištenje i upravljanje nusproizvodima. Hrvatska je uskladila svoje nacionalno zakonodavstvo s propisima EU-a kako bi osigurala usklađenost i promicala odgovornu praksu. Bogate hrvatske obalne vode u Jadranskom moru podržavaju značajnu industriju ribarstva i akvakulture. Nusproizvodi u ovom sektoru uključuju riblji otpad, školjke i druge sekundarne materijale. Ulažu se naponi kako bi se maksimalno iskoristili resursi preradom i pretvaranjem nusproizvoda u proizvode s dodanom vrijednošću.

Prerađivačka industrija igra ključnu ulogu u pretvaranju nusproizvoda u tržišnu robu. Pogoni za preradu ribe u obalnim područjima često iz nusproizvoda izvlače vrijedne komponente poput proteina, ribljeg ulja i kolagena. Ove komponente mogu se koristiti u raznim industrijama, uključujući prehrambenu, kozmetičku i farmaceutsku. Hrvatska se sve više usredotočuje na održive prakse u ribarstvu i akvakulturi. Održive metode ribolova, selektivni ribolov i smanjenje usputnog ulova neke su od mjera usmjerenih na smanjenje stvaranja nusproizvoda. Nakon što se prikupe nusproizvodi životinja, oni se mogu obrađivati u obrtnicama ili postrojenjima za obradu, koja moraju udovoljavati određenim standardima propisanim Uredbom Komisije (EZ) br. 142/2011. Obrtnice ili postrojenja za obradu materijala kategorije 1 i kategorije 2 moraju biti dizajnirana tako da se ovi materijali strogo razdvajaju od početka, tj. od trenutka kada sirovina stigne, pa sve do kraja, kada se gotovi proizvodi otpremaju. Jedina iznimka je situacija u kojoj se materijal kategorije 1 i kategorije 2 miješaju i zajedno obrađuju kao materijal kategorije 1.

Što se tiče obrtnica ili postrojenja za obradu materijala kategorije 3, ona ne smiju biti smještena na istom mjestu kao obrtnice ili postrojenja za obradu materijala kategorije 1 ili kategorije 2, osim ako su te obrtnice ili postrojenja potpuno odvojeni u zasebnim zgradama. Materijali kategorije 1 i kategorije 2 obrađuju se metodama prerade 2, 3, 4 ili 5, osim ako nadležno tijelo nije propisalo drugačiju metodu prerade (metodu 1). Materijal kategorije 3, s druge strane, obrađuje se metodama prerade 1, 2, 3, 4, 5 i 7, osim ako je riječ o materijalu dobivenom od vodenih životinja, koji se još može obrađivati i metodom 6.

Pravilno odlaganje i upravljanje nusproizvodima ključni su za sprječavanje negativnih utjecaja na okoliš. Na snazi su mjere kako bi se osiguralo da odlaganje otpada slijedi ekološke smjernice i minimalizira štetu morskom ekosustavu. Republika Hrvatska je aktivno uključena u istraživanje i inovacije vezane uz iskorištavanje nusproizvoda. Znanstvene institucije surađuju s industrijom u istraživanju novih tehnologija i razvoju proizvoda, dodatno povećavajući ekonomske i ekološke prednosti nusproizvoda.

Izazovi u upravljanju nusproizvodima uključuju potrebu za ulaganjem u infrastrukturu za preradu, osiguravanje usklađenosti s propisima EU i podizanje svijesti među dionicima o ekonomskim i ekološkim prednostima korištenja nusproizvoda. Hrvatska prepoznaje važnost gospodarenja nusproizvodima u svojim sektorima ribarstva i akvakulture. Usklađivanjem s propisima EU-a, održivom praksom i ulaganjem u istraživanje i inovacije, Hrvatska ima za cilj maksimalizirati iskorištavanje nusproizvoda uz smanjenje njihovog utjecaja na okoliš, pridonoseći dugoročnoj održivosti i ekonomskoj isplativosti svojih obalnih industrija.

Razvoj prerađivačke industrije, uz investicije u proteklom desetljeću, doveo je do proizvodnje nekoliko tisuća tona nusproizvoda kategorije 3. Uzgoj tuna je u posljednjih dvadesetak godina postao jedna od vodećih djelatnosti hrvatske marikulture. Od 1996. godine, kada je započeo pilot projekt uzgoja tune u Hrvatskoj, u Japan su izvezene samo 32 tone tune, proizvodnja uzgojene tune značajno je porasla. Hrvatska trenutno samo od uzgojene tune proizvede približno 600 tona nusproizvoda kategorije 3 godišnje. Osim toga, obveza iskrcavanja cjelokupnog ulova ribarskih plovila pridonijet će stvaranju nusproizvoda kategorije 3 ili ribe koja u budućnosti nije prikladna za ljudsku prehranu (Riba Hrvatske, 2023).

Republici Hrvatskoj trenutno nedostaju dugoročna rješenja za učinkovito upravljanje tim nusproizvodima. Osim jedne tvrtke koja zbrinjava ovu vrstu otpada u Hrvatskoj, na tom području nema značajnijih inovacija, a nusproizvodi kategorije 3 izvoze se u druge zemlje na preradu, prvenstveno u stočnu hranu, hranu za kućne ljubimce, riblje brašno i riblje ulje. Europski fond za pomorstvo i ribarstvo omogućio je ulaganje u preradu neželjenog ulova i nusproizvoda kategorije 3.

U odnosu na cijelu Republiku Hrvatsku, trenutno na području zadarske županije djeluje najviše uzgajališta ribe i pogona za preradu ribe. Jedna od vodećih tvrtki u području uzgoja i prerade ribe u Republici Hrvatskoj je Cromaris d.d.. Cromaris kroz niz transformacijskih projekata kao što je „Smanjenje količina i troškova animalnih nusproizvoda“ radi na smanjenju nusproizvoda koji nastaju uglavnom u procesu prerade (utroba, kosti i krljušti te nekvalitetna riba) kojim se gospodari kao materijalom kategorije 2, i tijekom uzgoja (mortalitet) kojim se gospodari kao

materijalom kategorije 3. U prilog rezultatima transformacijskog projekta za smanjenje količine animalnih nusproizvoda prerade, Tablica 1 prikazuje količine nusproizvoda u 2022. godini u usporedbi sa 2021. godinom kada je projekat započeo. Iz podataka je vidljivo smanjenje u čak 9 od 12 mjeseci u 2022. u odnosu na 2021. godinu. Ukupna količina nusproizvoda prerade u 2022. godini iznosila je 1.093,400 tona što je 10% manje u odnosu na prethodnu godinu. Dobivenu sirovinu tvrtka prodaje industrijama koje se bave proizvodnjom hrane za kućne ljubimce. Jedan od projekata tvrtke je kompostiranje nusproizvoda u cilju produženja trajnosti sirovine kao i konkurentnosti na tržištu. Međutim zainteresiranosti za takav oblik sirovine nema ili je veoma mala.

Količina mortaliteta kao materijala 3. kategorije u tvrtki Cromaris d.d. je prijavljeno oko 500 tona godišnje. Takav materijal se dostavlja u tvrtke koje bave ekološkim zbrinjavanjem nusproizvoda životinjskog podrijetla te se prema takvom materijalu postupa u skladu sa zakonom koji određuje način i mogućnosti primjene takvog materijala. Vodeća tvrtka u Republici Hrvatskoj koja se bavi ekološkim zbrinjavanjem nusproizvoda životinjskog podrijetla je Agroproteinka d.d., koja je obradu materijala kategorije 3 uskladila sa važećim zakonskim propisima. Materijal kategorije 3, tvrtka koristi kao komponentu hrani za kućne ljubimce te u hrani za akvakulturu. Budući da takav materijal nije opasan za zdravlje životinja primjenjuje se uglavnom u industriji hrane kućnih ljubimaca a može se koristiti i u kemijskoj industriji.

Na zadarskom području pored tvrtke Cromaris d.d. djeluje još nekoliko tvrtki koje se bave uzgojem i preradom ribe. Jadran tuna i Pelagos Net Farma bave se uzgojem plavoperajne tune (*Thunnus thynnus*). Prema podacima tvrtke Pelagos Net Farma, godišnja proizvodnja plavoperajne tune je između 1000 i 1500 tona po tvrtci. Uzevši u obzir da 25% proizvedene ribe postane nusproizvod prerade dolazimo do podatka od 250 tona nusproizvoda godišnje po tvrtci odnosno 500 tona nusproizvoda godišnje ukupno što predstavlja ozbiljno količinu materijala za daljnje gospodarenje i iskorištavanje.

Tablica 1. Količina nusproizvoda prerade ribe tvrtke Cromaris u 2021. i 2022. godini (Izvor: Cromaris d.d.)

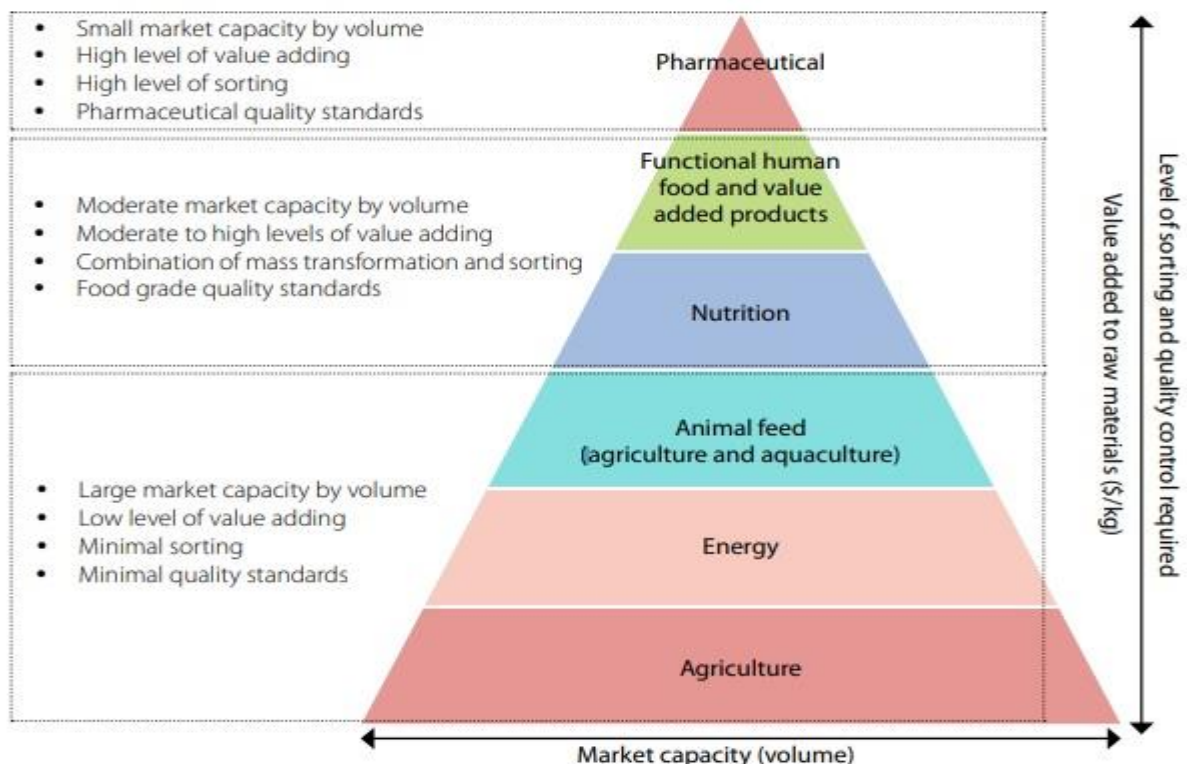
<b>MJESEC</b>	<b>NUSPROIZVODI (KG)</b>	
	2021	2022
<b>1</b>	93.741	92.042
<b>2</b>	91.378	53.408
<b>3</b>	115.444	101.821
<b>4</b>	103.768	88.274
<b>5</b>	89.245	101.984
<b>6</b>	96.588	93.956
<b>7</b>	112.448	116.140
<b>8</b>	121.720	116.130
<b>9</b>	99.135	86.826
<b>10</b>	76.995	78.344
<b>11</b>	87.412	87.222
<b>12</b>	127.092	75.231
<b>UKUPNO</b>	1.216,987	1.093,400

### 3. Iskorištavanje nusproizvoda ribarstva i akvakulture

Čimbenici koji utječu na potpuno iskorištenje nusproizvoda prerade ribe moraju se sagledati sa nekoliko aspekata kao što su:

- Ekonomski – potreba za velikim količinama da bi se postigla ekonomska isplativost (osobito u slučaju proizvoda male vrijednosti), dok su ulaganja i troškovi proizvodnje proizvoda visoke vrijednosti izuzetno skupi
- Tehnički – potrebna je stručnost za korištenje napredne tehnologije u proizvodnji proizvoda visoke vrijednosti
- Društveni – korištenje nusproizvoda prerade ribe ne smije imati negativne posljedice na sigurnost hrane
- Politički – potrebni su prateći propisi i zakonodavstvo kako bi se omogućilo privatno ulaganja u sektor

Uporaba nusproizvoda prerade ribe u različitim granama industrije s obzirom na tržišni kapacitet i ekonomsku vrijednost prikazana je na slici 4.



Slika 4 Potencijalna tržišta i kapaciteti nusproizvoda (Izvor: Berge et al., 2014)

U slijedećim potpoglavljima biti će detaljnije opisani načini iskorištavanja određenih nusproizvoda ribarstva i akvakulture za proizvodnju proizvoda dodatne vrijednosti.



### 3.1. Riblje ulje

Riblje ulje je bogato polinezasićenim masnim kiselinama, posebno omega-3 masnim kiselinama koje uključuju linolensku, eikozapentaensku, dokosapentaensku i dokozaheksaensku kiselinu, te se prema sadržaju ovih masnih kiselina riblje ulje se i razlikuje od ulja ostalih životinja i biljnog ulja. Među najboljim izvorima polinezasićenih masnih kiselina su ribe losos, haringa, skuša, inćuni, sardine i tuna. Riblje ulje sadrži uglavnom trigliceride masnih kiselina (glicerol u kombinaciji s tri slične ili različite molekule kiseline) s različitim količinama fosfolipida, etera glicerola i estera voska. Smatra se najhranjivijim i najprobavljivijim sastojkom za ribu iz uzgoja. RIBE nisu u stanju sintetizirati omega-3 već ih moraju unositi izvana, putem algi i mikroalgi ili planktona u prehrani. Omega-3 masne kiseline u ljudskoj upotrebi imaju veliku važnost kao prevencija raznih bolesti kod svih starosnih dobi (Rizliya i sur. 2014).

U 2020. godini od ukupne globalne proizvodnje ribolova i akvakulture, 20 milijuna tona proizvoda iskorišteno je za neprehrambene svrhe od toga 16 milijuna tona za proizvodnju ribljeg brašna i ulja dok je 73% proizvedenog ribljeg ulja bilo namijenjeno upotrebi u akvakulturi (FAO, 2022).

Proizvodnja ribljeg brašna i ulja uglavnom se bazira na iskorištavanje cijelih ulovljenih riba što ima negativne posljedice na cjelokupnu ribarsku industriju. U zemljama u razvoju kao što je zapadna Afrika i Senegal, sve veći dio ulova se usmjerava na proizvodnju ribljeg brašna i ulja zbog čega proizvodnja nije dostatna za prehranu ljudi. Zbog poskupljenja proizvodnje ribljeg brašna i ulja, industrija traži alternativne izvore polinezasićenih masnih kiselina u zalihama antarktičkog krila (*Euphausia superba*), iako zabrinjava njihov utjecaj na prehrambene mreže. Bez adekvatnog povećanja sirovina za proizvodnju ribljeg brašna i ulja, mora doći do povećanja proizvodnje iz nusproizvoda ribolova i akvakulture. Nusproizvodi imaju drugačiju hranjivu vrijednost, manji sadržaj proteina ali su bogatiji u mineralima u usporedbi sa cijelom ribom. U 2020. godini 27% svjetske proizvodnje ribljeg brašna i 48% svjetske proizvodnje ribljeg ulja dobiveno je iz nusproizvoda (IFFO, 2020). Na temelju nutritivne kvalitete nusproizvoda orade i hame, može se zaključiti da su riblji nusproizvodi po svom sastavu veoma slični glavnom proizvodu koji se preporučuje za ljudsku konzumaciju (Kandyliari i sur. 2020).

Kemijska i strukturna kvaliteta ulja od nusproizvoda tune, brancina i orade primjenom procesa rafiniranja u četiri faze sugerira da su nusproizvodi prikladna sirovina za proizvodnju ulja bogatog polinezasićenim masnim kiselinama (Rizliya i sur. 2014). Sastav masnih kiselina nusproizvoda orade i hame pokazuje veoma dobru zastupljenost pojedinih masnih kiselina od

kojih su neke oleinska kao jednostruko zasićena masna kiselina zatim ikozenska, euruca dok je glavna višestruko nezasićena masna kiselina bila linolna (Kandyliari i sur. 2020).

### **3.1.1. Ekstrakcije i primjena ribljeg ulja**

Prilikom ekstrakcije ribljeg ulja potrebno je držati se nekoliko osnovnih tehnoloških uvjerenja jer sam proces utječe na kvalitetu i oksidativnu stabilnost ribljeg ulja. Danas se koristi je širok raspon tehnika za ekstrakciju ulja iz cijele ribe ili ribljih nusproizvoda. Odabir najprikladnije metode ovisi o različitim čimbenicima, posebice o prirodi otpada i konačnoj primjeni ulja, čija je najčešća upotreba u proizvodnji biodizela i dodataka prehrani. Primijenjene tehnologije sežu od kemijskih i enzimskih procesa, kuhanja i prešanja do novijih zelenih tehnologija kao što su superkritične tekućine. Nusproizvodi kao glavni izvor ribljeg ulja koji se koriste za ekstrakciju su glava zatim iznutrice a posebno jetra nemasne ribe (Benjakul i sur. 2019). Primjenom metode mokrog prešanja utvrđeno je povećanje prinosa od 2,13% u odnosu na ukupnu masu ribljeg materijala ekstrakcijom ribljeg ulja iz ribljih nusproizvoda (Aguiar, 2013). Metoda hladnog ekstrahiranja ribljeg ulja iz ribljih nusproizvoda kao razliku od drugih metoda koristi samo odmrzavanje te centrifugiranje, odnosno nema isušivanja proizvoda smrzavanjem. Hladna ekstrakcija pogodna je za nusproizvode masnih ribljih vrsta kao što je losos budući da je u njima riblje ulje najslabije vezano u tkivu (Rubio-Rodriguez i sur. 2012). Metoda ekstrakcije enzimskom hidrolizom gdje se dodaju enzimi koji uzrokuju hidrolizu proteina. Prednosti ove metode su višestruke a glavne su te da ne koristi visoke temperature niti otapala, a uzrokovane promjene mogu spriječiti neželjene procese posebno oksidaciju masti (Bonilla i sur. 2018). Prethodna obrada pod ultra visokim tlakom jedna je od modifikacija ove metode gdje uništenjem stanice i denaturiranjem proteina dolazi do boljeg otpuštanja ulja iz tkiva (Zhang i sur. 2021). Metode ekstrakcije ribljeg ulja bez upotrebe topline i otapala privukle su značaju pozornost s obzirom na lakše kontroliranje procesa. Ulje ekstrahirano ovom metodom ima bolja fizikalna svojstva, oksidativnu stabilnost te odsustvo otrovnih metala i anorganskih spojeva (Benjakul i sur. 2019). Vrhunski rezultati postižu se sa prethodnom pripremom sirovine prilikom čega je istu potrebno izrezati i osušiti zamrzavanjem do ispod 20% vlage (Rubio-Rodriguez i sur. 2012).

Kuvendziev i sur. (2018) utvrdili su visok prinos ekstrahiranog ulja superkritičnom fluidnom ekstrakcijom kao i visok sadržaj mono i polinezasićenih masnih kiselina od nusproizvoda prerade šarana (*Cyprinus carpio*).

Mokro prešanje i kemijska ekstrakcija otapalima najčešće su metode ekstrakcije iako visok pritisak i temperatura te zaostala prisutnost otapala ograničavaju njihovu upotrebu (Bonilla-Mendez i sur. 2018).

Zbog svog prepoznatog pozitivnog djelovanja, riblje ulje danas nalazi sve veću primjenu u raznim industrijama. S obzirom na važnost ljudskog zdravlja posebnu važnost ima u primjeni kao farmaceutska komponenta te kao funkcionalna hrana. Visoki sadržaj omega-3 masnih kiselina i blagotvorni učinci na ljudsko zdravlje osobito na funkcije mozga, srca i živčanog sustava doveli su do toga da se riblje ulje smatra funkcionalnom komponentom (Jamshidi i sur. 2020). Ograničenja u korištenju ribljeg ulja kao funkcionalne hrane očituju se u načinu njegove inkapsulacije u proizvod te održavanje oksidativne stabilnosti s obzirom da je podložno oksidativnim procesima. Kao veoma bitna primjena ribljeg ulja jest u prehrambenoj industriji a posebno u proizvodnji hrane za akvakulturu. Sektor akvakulture je dominantno tržište i zahtijeva ulja s niskom razinom oksidacije, niskom razinom kontaminanata i zadovoljavajućom kvalitetom. Ulje iz ribljeg otpada također je uspješno primijenjeno na mikrobiološkoj razini kao supstrat za rast bakterija te kao antimikrobik. Poznavajući sastav i vrijednosti ribljeg ulja, obogaćivanjem uzgajanih organizama ribljim uljem pridonosimo opskrbi omega-3 masnim kiselinama područja i stanovništvo koje nije u prilici konzumirati ih direktnim putem.

Izravno dodavanje ribljeg ulja, tehnike emulgiranja i mikrokapsulacije neke su od najčešćih metoda obogaćivanja prehrambenih proizvoda. Mikrokapsulacija pokazala se kao dobra metoda obogaćivanja proizvoda ribljim uljem u pogledu zaštite proizvoda od oksidacije (Jamshidi i sur. 2020). Relevantna primjena ulja iz ribljih nusproizvoda je proizvodnja ekološki prihvatljivih goriva, posebice bio-dizela. Uvjerenja su da su riblja ulja potencijalno bolja od goriva na bazi nafte i djevičanskog biljnog ulja zbog iskorištavanja otpada i ukupnog smanjenja emisija tijekom ciklusa proizvodnje goriva, odlaganja, niže cijene i slične kalorijske vrijednosti naftnim destilatima. Nekoliko studija potvrdilo potencijal ribljeg otpadnog ulja za proizvodnju bio-dizela.

### **3.2. Kolagen**

Kolagen je glavni strukturni protein životinjskog vezivnog tkiva koji osnažuje i pruža potporu tkivu, tetivama, hrskavici, kostima i ostalim. Danas se komercijalni kolagen proizvodi uglavnom od goveđe i svinjske kože i kostiju. Postoje i začeci proizvodnje kolagena iz nogu peradi no to još nije detaljnije istraženo. Trenutni trend u proizvodnji kolagena jest ekstrakcija

kolagena iz alternativnih izvora različitih od kolagena sisavaca. Kao pouzdan i obećavajući izvor kolagena prepoznati su nusproizvodi prerade ribe. Riblji nusproizvodi koji su adekvatni za ovu industriju uključuju kožu, kosti, škrge, hrskavicu i ostalo. Na ekstrakciji i karakterizaciji kolagena iz različitih nusproizvoda ribarske industrije već se uvelike radi pa je tako poznata ekstrakcija kolagena iz kože i kostiju velikooke tune (*Thunnus obesus*), kože Julienovog zlatnog šarana (*Probarbus Jullieni*), kože tolstolobika (*Hypophthalmichthys molitrix*) te iz kože južnoameričkog soma (*Rhamdia quelen*) (Raj i sur. 2019). Kolagen nalazi svoju primjenu u biomedicini, kozmetici te potencijalno u farmaceutskoj industriji. Riblji kolagen ima svoje višestruke prednosti u odnosu na kolagen sisavaca a jedna od njih je mogućnost korištenja kao halal proizvoda u muslimanskim zajednicama. Međutim, morski kolagen koji se može ekstrahirati iz riba, morskih algi, spužvi i meduza, nudi neke prednosti u odnosu na goveđi kolagen u smislu lakše ekstrakcije, topivosti u vodi, bolje kemijske i fizičke trajnosti (Lim i sur. 2019). Kolagen iz ribljih glava, kože, crijeva, kostiju, peraja, ljuski i skeleta ima slična biokemijska i biofizička svojstva kao goveđi kolagen, što ga čini konkurentnim proizvodom na tržištu (Jamshidi i sur. 2020). Riblji kolagen ima nedostatke u pogledu tališta, mehaničke čvrstoće, biomehaničke krutosti i visoke stope razgradnje. Za kozmetičke i biomedicinske primjene, potrebno je ekstrahirati kolagen sa visokom temperaturom denaturacije. Temperatura denaturacije ovisi o aminokiselinskom sastavu lanca no glavnu ulogu u njegovoj stabilnosti ima aminokiselina prolin te njegova modificirana molekula hidroksiprolin. Nizak sadržaj prolina i hidroksiprolina uvjetuje i manju toplinsku stabilnost ribljeg kolagena (Oliveira i sur. 2021).

S obzirom na visoku temperaturu denaturacije kolagena sisavaca koja se kreće oko 37 - 40°C, za adekvatnu iskoristivost, riblji kolagen mora imati minimalnu vrijednost 20°C. Kolagen ekstrahiran iz vrsta hrskavičnjača, kao što su raže, pokazuje vrlo dobru toplinsku stabilnost (Caruso i sur. 2020). Kolagen dobiven od različitih ribljih vrsta može pokazati različitu termostabilnost, a kao razlog tome pripisuje se sinteza različitih aminokiselina u različitim životnim i stanišnim uvjetima. Kolagen ekstrahiran iz ljuski, kože i kostiju velikooke tune (*Thunnus obesus*) pokazuje veliku termostabilnost u rasponu temperatura od 31,1 do 32,8 °C, što ukazuje na veliku mogućnost primjene u komercijalne svrhe, kao i koža Julienovog zlatnog šarana (*Probarbus jullieni*) koja je pokazala visoku termostabilnost od 37,87 °C. Ekstrahirani kolagen iz kože južnoameričkog soma (*Rhamdia quelen*) ima veliku termostabilnost od 59,9 °C što ukazuje na njegovu veću mogućnost primjene čak i od kolagena sisavaca (Raju i sur. 2019).

Izolacija odnosno ekstrakcija kolagena odvija se u tri koraka koji uključuju pripremu sirovina, ekstrakciju i odležavanje. Prinos ekstrakcije iz kože tolstolobika (*Hypophthalmichthys molitrix*) pepsinom (59%) u odnosu na kiselinu (43%) znatno je veći te kolagen dobiven ekstrakcijom pepsinom pokazuje bolju termostabilnost (Faralizadeh i sur. 2021). Ekološki prihvatljiva tehnologija ekstrakcije pomoću ultrazvuka uspješno se primjenjuje u ekstrakciji kolagena te se smatra tehnologijom koja smanjeno koristi energiju, povećava prinos dok su promjene u funkcionalnim svojstvima kolagena minimizirane (Pojić i sur. 2018). Prethodna ultrazvučna obrada i ekstrakcija pomoću pepsina povećava brzinu ekstrakcije kolagena sa znatno smanjenim vremenskim periodom (Schmidt i sur. 2020). Poznato je da neki bioaktivni hidrolizirani riblji kolagen ili peptidi imaju različite potencijalne zdravstvene koristi kao što je antioksidativne; antimikrobne; antihipertenzivne aktivnosti (Benjakul i sur. 2019). Lokalno izlaganje kože kolagenu proizvedenom od kože bakalara pokazuje da ima dobre hidratantne učinke upijanjem vode i sprječavanja dehidracije bez znakova iritacije kože (Alves i sur. 2017). Prednost ribljeg kolagena prepoznata je kao biomaterijal u vlažnim zavojima za rane ubrzavajući zacjeljivanje rana te liječenje opekline drugog stupnja kod modela miševa (Ge i sur. 2020). Riblji kolagen ekstrahiran pepsinom iz kože vrste *Prionace glauca* korišten je za proizvodnju premaza hitozan-kolagen te je dokazano da takav premaz čuva svojstva kvalitete fileta *Pagrus major*, pri čemu smanjuje gubitak kapanjem, smanjuje rast mikroba tijekom skladištenja na 4 °C (Liu i sur. 2020).

Kolagen dobiven iz ribljih nusproizvoda ima obećavajuću mogućnost primjene no potrebno je dodatno usavršiti tehnologiju ekstrakcije i obrade. Posebnu primjenu našao je u kozmetici za njegu kože i kose kao i u medicini za zacjeljivanje rana, smanjivanje upala zglobova i ostalo.

### **3.3. Želatina**

Želatina je proizvod koji se dobiva iz kolagena procesom toplinske denaturacije ili djelomične hidrolize. Želatina dobivena iz kolagena ima mnoge primjene u prehrambenim, farmaceutskim i kozmetičkim proizvodima. Glavni industrijski izvori proizvodnje želatine su goveđa i svinjska koža i kosti, no kako zbog zakonskih tako i vjerskih ograničenja, riblja želatina sve više nalazi svoju primjenu u raznim proizvodima. Želatina dobivena iz kože i kostiju goveda i svinja uglavnom je unificirana dok želatina dobivena iz nusproizvoda različitih ribljih vrsta otvara daleko veće mogućnosti te razvijanje proizvoda različitih karakteristika. Kao sirovina za proizvodnju riblje želatine koriste se riblja koža, kosti, ljuske i unutarnji organi. Kolagen je najzastupljenija proteinska komponenta kože, tetiva, kostiju, hrskavice, te pri njegovom

zagrijavanju iznad prijelazne temperature stvara se mješavina proteina i peptida različitih veličina. Prema tome želatina se definira i kao djelomično hidroliziran kolagen. U usporedbi sa želatinom sisavaca, riblja želatina se odlikuje nižim sadržajem prolina i hidroksiprolina, no prema sadržaju ovih aminokiselina, želatina iz kože toplovodnih ribljih vrsta (tuna; tilapija; crni šaran) slična je želatini sisavaca (Derkach i sur. 2020). Nedostatak aminokiselina prolina i hidroksiprolina dovodi do pogoršanja sposobnosti geliranja riblje želatine; smanjenja temperature geliranja i taljenja; smanjenja čvrstoće gela te povećane potrošnje želatine kao komponente hrane za stvaranje hidrogela. U susret ovom problem mnoga su istraživanja provedena u cilju pronalaženja načina za uklanjanje ovih ozbiljnih nedostataka tretiranjem različitim kemijskim i fizičkim umreživačima. Najučinkovitiji način za poboljšanje sposobnosti želiranja i reoloških karakteristika je modifikacija riblje želatine prirodnim polisaharidima pektina; gelana; hitozana i ostalih.

Proces proizvodnje želatine provodi se u tri koraka i to obrada sirovine; ekstrakcija želatine; te pročišćavanje i sušenje. Kvaliteta dobivenog proizvoda ovisi o svim čimbenicima tijekom procesa proizvodnje. Također, tehnologija skladištenja sirovina za proizvodnju utječe na određena svojstva riblje želatine. Mnoga istraživanja izvijestila su o kvaliteti želatine s obzirom na uvjete skladištenja sirovina, preporučujući skladištenje na temperaturama nižim od -20 °C te sušenje umjesto zamrzavanja sirovine kao metodu konzervacije. Sirovine masne ribe predstavljaju problem proizvodnji riblje želatine iz razloga što takva želatina ima jako žutu boju zbog oksidacije masti tijekom ekstrakcije i miris po ribi (Benjakul i sur. 2019).

Primjere ekstrakcije želatine iz ribljih nusproizvoda dali su mnogi autori. Tako imamo želatinu dobivenu iz kože skuše (*Scomber scombrus*), četverotočkastog megrima (*Lepidorhombus boscii*), oslića (*Merluccius merluccius*), šaruna (*Trachurus trachurus*) i ostalih vrsta (Vazquez i sur. 2019). U želatini iz nusproizvoda kože različitih vrsta riba poput tilapije; tune; soma; velike lignje; bakalara nalazi se obilje aminokiselina glicina, prolina i alanina, no u manjoj mjeri i leucin i izoleucin koji imaju važnu ulogu u promicanju anaboličkih procesa u metabolizmu proteina i mišićnog rasta nakon tjelesne aktivnosti (Derkach i sur. 2020). Riblja želatina pokazuje izvrsna svojstva u stvaranju filma te joj omogućuje višestruku primjenu u području pakiranja lijekova i hrane (Liu i sur. 2020). Filmovi ribljih želatina izrađuju se od toplovodnih vrsta riba zbog velike rastezljivosti, istezanja pri lomljivosti i velike paro-propusnosti. Riblja želatina ima veliku mogućnost primjene u biomedicinske i prehrambene svrhe zbog svojih karakteristika preživljavanja enzimske probave u probavnom traktu te zadovoljavajućeg kapaciteta apsorpcije.

### 3.4. Bioaktivni proteinski hidrolizati

Proteini su makromolekule koje se mogu dobiti iz biljnih i životinjskih izvora te se smatraju izvorima hranjivih tvari za izgradnju i rast tijela. Riblji proteini čine više od 15% globalnog unosa životinjskih proteina. Riblji nusproizvodi sadrže značajne količine proteina koji su lako probavljivi sa visokim nutritivnim svojstvima a sve zbog prisutnosti esencijalnih aminokiselina poput lizina, valina te fenilalanina. Riblji proteini imaju uravnotežen sastav aminokiselina u odnosu na druge životinjske proteine. Sastav ribljih proteina varira unutar vrste i jedinke a ovisi najviše o sezoni. U prirodnoj sekvenci proteina šifrirani su biološki aktivni peptidi, poznati kao bioaktivni peptidi. Bioaktivni peptidi mogli bi biti neaktivirani ukoliko ostanu u šifriranom slijedu svojih prirodnih proteina. Međutim njihove fiziološke uloge mogu se osloboditi razgradnjom proteinskih sekvenci kroz različite principe hidrolize. Smatra se da bi se prirodnim proteinima upotrebom hidrolize mogla poboljšati funkcionalna, fizikalno-kemijska i senzorska svojstva bez negativnog učinka na nutritivnu vrijednost. Hidrolizat ribljih proteina je koncentrirani i pročišćen oblik proteina nastalih cijepanjem molekularnih veza kroz biološke procese. Mnoga istraživanja dokazala su kako hidrolizat ribljeg proteina posjeduje bioaktivne peptide koji imaju različite biološke aktivnosti kao što su antioksidativna; antimikrobna; sposobnost vezanja kalcija; antihipertenzivna; te imunomodulacija i ostalo. Riblji proteinski hidrolizat nakon hidrolize sadrži peptide od 2 do 20 sekvenci aminokiselina. Postoje tri poznate i danas korištene metode proizvodnje ribljeg proteinskog hidrolizata. Svaka od razvijenih metoda ima primarno za cilj samo jedno a to je otpuštanje fragmenata peptida i aminokiselina iz šifriranih prirodnih proteina (Benjakul i sur. 2019).

Za adekvatno dobivanje željenog ribljeg proteinskog hidrolizata prvi korak jest identificiranje prirodnog proteina a zatim oslobađanje podsekvence jednom od metoda. Korištene metode su enzimska, kemijska i bakterijska poznata kao fermentacijska. Svaka od razvijenih metoda ima svoje prednosti i nedostatke a izbor metode ovisi uvelike o sirovini, zatim o željenoj kvaliteti proizvoda, troškovima proizvodnje i željenom vremenu proizvodnje (Derkach i sur. 2020). Ekstrakcija ribljeg proteinskog hidrolizata iz *Leiognathus splendens* kao ribe usputnog ulova rezultirala je najvišim stupnjem hidrolize od 37,9 % i visokim stupnjem proteina od 74 % a niskim sadržajem masti od 1,37 % ; visokim sadržajem esencijalnih aminokiselina, te hidrolizat kao takav je idealan za korištenje u prehrani ljudi (Benjakul i sur. 2019).

Nusproizvodi romba (*Scophthalmus maximus*) podvrgnuti su hidrolizi, dobiveni proteinski hidrolizat pokazuje odličan aminokiselinski sastav i visoku probavljivost, dok se sa

antioksidativnim i antihipersenzitivnim djelovanjem ističe hidrolizat unutarnjih organa romba (Vasquez i sur. 2020).

Ribljji proteinski hidrolizati sadrže jedinstvene peptide širokog spektra bioloških aktivnosti koji se mogu koristiti kao aktivne komponente u prehrani ili farmaciji. Aktivnosti koje ovaj hidrolizat pokazuje očituju se kroz antioksidativna, antihipersenzitivna, antimikrobna, protuupalna, antidijabetička djelovanja.

Oksidativni stres je neravnoteža između stvaranja reaktivnih vrsta kisika i reaktivnih vrsta dušika. Unos antioksidansa hranom sprječava oksidativni stres. Smatra se da su riblji proteinski hidrolizati manje opasni od sintetskih antioksidansa te su prikladniji za prehrambenu upotrebu. Mnogi autori dali su svoj uvid u antioksidacijska svojstva ribljeg proteinskog hidrolizata te su tako (Derkach i sur. 2020). utvrdili kako hidrolizat iz kože kalifornijske pastrve dobiven enzimskom hidrolizom ima znatno veću sposobnost hvatanja slobodnih radikala i veću antioksidacijsku moć.

### **3.5. Hitin i hitozan**

Hitin je linearni polimer sastavljen od jedinica N-acetil – D-glukozamina koji su povezani  $\beta$  (1-4) glikozidnim vezama. Hitin je netopivi i slabo reaktivni spoj a nakon celuloze drugi je najzastupljeniji prirodni polimer na zemlji. Sličnost između celuloze i hitina očituje se u njihovoj kemijskoj strukturi a značajni detalj koja razlikuje hitin od celuloze je sadržavanje dušika u svojoj strukturi. U okolišu hitin susrećemo u tri kristalne strukture:  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  – hitin (Vasquez i sur. 2020). Njihove strukture se razlikuju po orijentacijama hitinskih lanaca, slaganjima u kristalne rešetke i broju ostvarenih vodikovih veza. Hitin je široko rasprostranjen među živim organizmima a posebno kod beskralježnjaka kao što su rakovi ili kukci kojima je hitin sastavni dio egzoskeleta. Hitin kod životinja je povezan sa proteinima i tvori hitin-proteinska vlakna.

Zbog svojih loših svojstava kao što su netopljivost u uobičajenim otapalima hitin ima malo industrijskih primjena dok hitozan nalazi primjenu zbog svoje biokompatibilnosti i netoksičnosti (Aranaz i sur. 2021). Otpad iz industrije školjkaša i rakova prepoznat je kao obilan izvor bioloških resursa u ovom slučaju posebice hitina koji se mogu valorizirati i korisno upotrijebiti. Trenutno najčešća metoda za ekstrakciju hitina iz oklopa rakova i školjkaša je kemijska ekstrakcija i naknadna deacetilacija.



Nekoliko je razloga zašto je ovakva metoda ekstrakcije upitno ekološki održiva a glavni je taj što je energetski intenzivna, rasipna te štetna za ljudsko zdravlje i okoliš (Schmidt i sur., 2020). Hitozan posjeduje antibakterijska svojstva posebno protiv Gram-pozitivnih i Gram-negativnih mikroorganizama. Srebrni koloidi funkcionalizirani hitozanom imaju antibakterijsko djelovanje protiv gljivica i bakterija. Baktericidno djelovanje hitozana, alginata i nanočestica srebra utvrđeno je protiv *E. coli* i *S. aureusa*. Smatra se da hitozan zbog svog antibakterijskog djelovanja usporava rast klica i virusa te osigurava antitijela potrebna za brzo zacjeljivanje rana te tako nalazi svoju upotrebu u medicini. Za upotrebu u prehrambene svrhe također postoji značajna primjena gdje je utvrđena smanjena pojavnost gljivica na ambalaži u čijem je sastavu hitozan (Vasquez i sur. 2020).

### 3.6. Astaksantin

Uključivanje rakova u prehranu smatra se izborom zdrave prehrane jer su dobar izvor hranjivih tvari. Iskoristivost rakova za prehranu je veoma niska i iznosi od 20-25% što govori da je oko 80% sirovine odbačeno kao otpad. Otpad koji nastaje preradom rakova, jastoga, kozica, škampa sastoji se uglavnom od glava i egzoskeleta. Ovakav odbačeni otpad smatra se dobrim izvorom visokovrijednih spojeva kao što su proteini, hitin, lipidi te posebno pigmenti karotenoidi. Oporavak ovih spojeva učinit će velike doprinose održivosti sektora i rasterećenju odbačenog otpada u okoliš.

Astaksantin je spoj koji sve više dobiva na značaju zbog velikih mogućnosti uporabe u industriji hrane za ljudsku i stočnu upotrebu, farmaceutskoj i nutraceutskoj industriji. Smatra se da pridonosi mnogim terapijskim dobrobitima zbog izuzetno jakog antioksidativnog djelovanja te se zbog toga naziva vrhunskim vitaminom E. Koristi se kao sastojak stočne hrane u uzgoju riba zbog potrebe za postizanjem željene pigmentacije, naročito kod lososa i pastrva. Obojenost mesa kod ovih dviju vrsta riba daje im na većoj komercijalnoj vrijednosti te se smatra veoma važnim svojstvom proizvoda. Lososi, pastrve, rakovi ne sintetiziraju astaksantin već ga moraju unijeti putem svoje hrane (Derkach i sur. 2020). Izuzetno važnu primjenu ovaj pigment nalazi kao komponenta hrane za akvarijske ribice i velike ukrasne ribe kojima je obojenost jedno od glavnih svojstava i ciljeva uzgoja.

Astaksantin se može sintetski proizvesti, no on kao takav ima značajna uporabna ograničenja u određenim industrijskim granama a posebno u prehrani ljudi. Zato primarni komercijalni izvori astaksantina su oni prirodi a to su više biljke, mikroskopske alge *Haematococcus pluvialis*, *Chlorella zofingiensis* i pojedini kvasci, bakterije poput *Mycobacterium lacticola*,

*Agrobacterium aurantiacum*. Proizvodnja astaksantina iz mikroorganizama lagan je način jer njihov razvoj ne ovisi o vremenskim uvjetima te su nijanse pigmenta stabilne dok sa druge strane ovakav vid proizvodnje nije isplativ zbog vrlo složenog procesa sinteze pigmenta iz stanica (Vasquez i sur. 2020).

Mikroalge kao izvor astaksantina imaju značajnih ograničenja a mnogi istraživači ističu da je posebno teško uzgajati mikroalge u otvorenim sustavima zbog opasnosti od kontaminacije dok uzgoj u reaktorima iziskuje mnogo veća ulaganja no i bolje mogućnosti kontrole. Prilikom ekstrakcije astaksantina iz mikroalge *Haematococcus pluvialis* stvaraju se veliki troškovi koji u konačnici definiraju visoku cijenu astaksantina dobivenog iz ovih izvora. Prinos biomase ove mikroalge je nizak na tradicionalnim podlogama a proces stvaranja astaksantina u njima vrši se samo pri njihovom izlaganju stresu uglavnom deficitu dušika ili fosfora.

Danas većina komercijalno dobivenog astaksantina potječe od mikroalge *Haematococcus pluvialis*, no mnogi istraživači smatraju da su rakovi i njihovi nusproizvodi poput glave i egzoskeleta bogati astaksantinom te su među najistraženijim izvorima prirodnog astaksantina. Astaksantin dobiven iz nusproizvoda rakova ima značajne prednosti a posebno zbog niže prodajne cijene.

Tradicionalne metode ekstrakcije astaksantina iz nusproizvoda rakova uključuju otapala, ulja ili mikrobnu fermentaciju. Najčešće se koriste jestiva ulja kao što je suncokretovo, ulja kikirikija, đumbira, gorušice, sojino, kokosovo, palmino te ulje rižinih mekinja.

Astaksantin ekstrahiran metodom superkritičnim ugljikovim dioksidom iz nusproizvoda vrsta *Peneaus monodon* i *Scomberomous niphonius* pokazao je veliku biopotencijalnu aktivnost s visokom antioksidativnim djelovanjem uz istodobno visok prinos ekstrakcije od 9,27% (Derkach i sur. 2020). Ekstrakcija astaksantina iz nusproizvoda vrste *Penaesus semisulcatus*, upotrebom kombinacije različitih polarnih i nepolarnih otapala uz primjenu ultrazvuka pokazala se vrlo povoljna u smislu povećanog prinosa astaksantina od 51,5%, te je utvrđeno da su otapala većeg polariteta prikladnija za ekstrakciju astaksantina iz ljuštura rakova (Raju i sur. 2019).

### **3.7. Enzimi**

Enzimi su proteini koji ubrzavaju kemijske reakcije, osjetljivi su na promjenu pH vrijednosti i temperature. Mogu se dobivati iz ribljih nusproizvoda prerade kao što su jetra, utroba, glava te koža. Riblje iznutrice su među najvažnijim nusproizvodima ribarstva, zbog sadržaja probavnih enzima, od kojih mnogi pokazuju visoke katalitičke aktivnosti pri relativno niskim

koncentracijama, i visoke stabilnosti u širokom rasponu pH. U usporedbi sa enzimima dobivenih iz kopnenih životinja, enzimi ekstrahirani iz riba podliježu drugačijoj temperaturi, pH vrijednostima te imaju različita kinetička svojstva. Enzimi mogu biti endogeni odnosno oni koje organizam proizvodi samostalno za života a to uključuje pepsin, tripsin, kimotripsin ili egzogeni odnosno proizvedeni od strane riblje mikrobiote. I jedna i druga vrsta enzima predstavlja veliki postotak ekstrahiranih bioaktivnih spojeva iz usputnog ulova ili nusproizvoda prerade ribe. Za ekstrahiranje enzima iz ribljih nusproizvoda moraju biti zadovoljeni uvjeti kao što su: dovoljna količina ribljih sirovina, oprema za pročišćavanje enzima i uklanjanja velike količine vode, te oprema za uklanjanje fragmenata čvrstih stanica iz ekstrakta. Enzimi koji potječu od ribljih nusproizvoda riba koje su prethodno preživjeli ekstremno niske temperature polarnog područja, poprimaju nove značajke koje im omogućavaju prilagodbu na ekstremna staništa. Kao primjer toga je bakalar iz čije želučane sluznice je dobiven pepsin koji ima visoku specifičnost na niskim temperaturama (Derkach i sur. 2020).

Iako su se enzimi i u prošlosti koristili za proizvodnju i preradu ribe i plodova mora, u posljednjih deset godina njihova je potražnja značajno porasla. Toj potražnji pridonijeli su pojava novih, ekonomičnijih i ekološki prihvatljivijih procesa dobivanja enzima iz ribljih nusproizvoda, ali i povećan postotak procesa u industriji koji zahtijevaju upotrebu enzima.

Ekstrakcija enzima iz nusproizvoda riblje prerade te njihovo pročišćavanje odvija se raznim metodama od kojih su najzastupljenije taloženje soli i organskih tvari, kromatografija ili odvajanje faza pomoću dvofaznog sustava. Nedostatak ovih metoda je njihova dugotrajnost odvijanja, preskupe su te zahtijevaju visoke tehničke vještine.

U proteaze koje ekstrahiramo iz riba i vodenih beskralješnjaka spadaju: pepsin, Katepsin D, tripsin, kimotripsin, tiol, kalpain, Katepsini B, H, L, te kolagenaze. Proteaze predstavljaju jedan od najvažnijih enzima te zauzima oko 50% tržišta u cijelomu svijetu. Najbogatiji izvor proteaza u ribljim nusproizvodima jest utroba riba, točnije njihova jetra, želudac, crijeva, gušterača, slezena te spolne žlijezde. Primjenjuju se u farmaceutskoj industriji, poljoprivredi, proizvodnji hrane te hrane za životinje. Tripsin je jedan od enzima koji je ima široku katalitičku aktivnost, te je najoptimalniji pri temperaturi od 50–60 °C i pH vrijednosti od 8-9, a nalazimo ga u sardini, lososu, bakalaru, šaranu i mnogim drugima. Šaran, atlantski bakalar, kalifornijska pastrva, kozica i sardina bogati su izvor enzima kimotripsina. Kimotripsin pri alkalnom pH pokazuje aktivnost zgrušavanja mlijeka, a u najvećem postotku prisutan je u gušterači riba.

Pepsin ima karakterističnu nisku energiju aktivacije i temperaturni optimum, a pronalazimo ga u sardinama, bakalaru, lososu, morskom pasu, skuši tuni, pastrvi. Gastricin je enzim koji pokazuje aktivnost pri pH vrijednosti 3, a dobivamo ga iz oslića i atlantskog bakalara.

Lizosomske katepsine tipa B, H, L najčešće nalazimo u šaranu, rakovima, lignjama, atlantskom bijelom krakaru, a ono što ih izdvaja od ostalih enzima jest njihova katalitička aktivnost pri iznimno niskim temperaturama. Katepsin D dobivamo iz šarana, lososa, lignje, bakalara, a kolagenaze iz šarana, soma, bakalara, te raznih vrsta rakova i školjki. Kolagenaze su u visokom postotku ekstrahiramo iz koštanog, hrskavičnog, epitelnog i probavnog trakta (Vasquez i sur. 2020). U kisele proteaze koje ekstrahiramo iz šarana i tuljana spada enzim kimozin. Njega još nazivamo i renin, a jedna od glavnih karakteristika je visoka aktivnost zgrušavanja mlijeka. Jedna od funkcija proteaza jest razgradnja mišićnih proteina i kolagena u ribljim nusproizvodima. U ekstrakciji kolagena iz peraja, ljuski, kostiju, glave, kože tolstolobika i šarana koristimo proteaze kao što su kolagenaza, pepsin ili tripsin. Kao rezultat razgradnje ribljih proteina dobivamo Tripsin, kimotripsin, pepsin. Proteaze ekstrahirane iz račića pronašle su svoju primjenu u rješavanju problema otvrdnjavanja mesa, tako što ga u omekšavaju, najčešće se omekšava meso govedine ili kolutovi lignje. Proteaze ekstrahirane iz ribljih nusproizvoda danas se koriste u proizvodnji kavijara, ekstrakciji hitina i karotenoida, proizvodnji arome plodova mora, u uklanjanju ljuski ribe, te za kontrolu procesa zgrušavanja u konzerviranoj ribi (Raju i sur., 2019).

## 4. Zaključci

Zbrinjavanje nusproizvoda ribarstva i akvakulture ključan je čimbenik za stvaranje održivog ekosustava. Uzimajući u obzir činjenicu da svakodnevno nastaje velika količina nusproizvoda potrebno im je dati veliku pozornost u pogledu zbrinjavanja i iskorištavanja, Cijeli proces zbrinjavanja nusproizvodima definiran je zakonima, uredbama i pravilnicima kako na regionalnoj (RH) tako i na međunarodnoj (EU) razini. Sustav gospodarenja nusproizvodima u Republici Hrvatskoj podliježe zadanim zahtjevima te je doveden u razinu na kojoj su mnoge druge razvijenije države. U suvremeno vrijeme, riblje nusproizvode potrebno je promatrati kao vrijednu sirovinu a ne kao otpad. Proizvodi dobiveni iskorištavanjem nusproizvoda veliki su potencijal za daljnje iskorištavanje što podupire principe kružnog gospodarenja i brige za okoliš. Tretiranje nusproizvoda kao sirovine za dobivanje novog proizvoda, siguran je i ekonomski održiv način zbrinjavanja. Raspon primjena proizvoda i spojeva proizvedenih iz ribljih nusproizvoda vrlo je širok,, pokrivajući medicinsku; farmaceutsku; prehrambenu te akvakulturnu proizvodnju. Uzevši u obzir razmjere potražnje za plodovima mora u cijelom svijetu, korištenje ribljih nusproizvoda kao visokovrijednih spojeva izvrsna je strategija smanjenja troškova kako proizvodnje tako i zbrinjavanja otpada.

## 5. Literatura

1. Aguiar, G. P. i Goulart, G. (2013). Utilização de material residual da indústria de pescado para obtenção de óleo e farinha. *Tecnologia & Ciência Agropecuária*. 7. 55-6
2. Alves, A., Marques, A., Martins, E., Tiago, S. i Rui, L. (2017), Cosmetic Potential of Marine Fish Skin Collagen. *Cosmetics*. 4. 39.
3. Aranaz, I., Alcantara, A.R., Civera, M.C., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A. i Acosta, N. (2021), "Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications" *Polymers* 13
4. Benjakul, S., Sae-leaw, T. i Simpson, B.K. (2019). Byproducts from Fish Harvesting and Processing. In *Byproducts from Agriculture and Fisheries* (eds B.K. Simpson, A.N.A. Aryee and F. Toldrá)
5. Berge, J-P. Mariojouis, C., Chim, L., Sharp, M.K., Blanc, M. (2014). Adding value to fish processing by-products. Report number: Policy Brief 21/2014 Affiliation: Secretariat of the Pacific Community.
6. Bindoff, N. L., Cheung, W. W. L., Kairo, J. G. i Arístegui, J. (2019). "Chapter 5: Changing Ocean, Marine Ecosystems, and Dependent Communities" (PDF). IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate. pp. 447–587.
7. Blue Smart (2023), Akvakultura, dostupno na: [https://www.bluesmart.hr/hr/more\\_i\\_drustvo/akvakultura/](https://www.bluesmart.hr/hr/more_i_drustvo/akvakultura/)
8. Bonilla-Méndez, J. i Hoyos-Concha, J. (2018). Methods of extraction refining and concentration of fish oil as a source of omega-3 fatty acids. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 19(3), 645-668.
9. Caruso, G., Rosanna F., Claudio S., i Luisa, D. (2020), Fishery Wastes as a Yet Undiscovered Treasure from the Sea: Biomolecules Sources, Extraction Methods and Valorization, *Marine Drugs* 18
10. Derkach, S., Voron'ko, N., Kuchina, Y. i Kolotova, D. (2020). Polymers Modified Fish Gelatin as an Alternative to Mammalian Gelatin in Modern Food Technologies. *Polymers*. 12. 3051
11. E.U. 142/2011. Uredba komisije (EU) br. 142/2011 od 25. veljače 2011.
12. E.U. 2019/1241. Uredba (EU) br. 2019/1241 europskog parlamenta i vijeća od 20. lipnja 2019
13. E.Z. 1069/2009. Uredba (EZ) br. 1069/2009 Europskog parlamenta i vijeća od 21. listopada 2009.

14. FAO. 2022. The State of World Fisheries and Aquaculture 2022. Towards Blue Transformation. Rome, FAO.
15. Faralizadeh, S., Zakipour E., Bahrami, S. i Hasannia, S. (2021), Extraction, characterization and biocompatibility evaluation of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin collagen, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Volume 22
16. Ge, B., Wang, H., Li, J., Liu, H., Yin, Y., Zhang, N. i Qin, S. (2020). Comprehensive Assessment of Nile Tilapia Skin (*Oreochromis niloticus*) Collagen Hydrogels for Wound Dressings. *Marine Drugs*. 18.
17. IFFO (2021), Annual report 2020, The marine ingredients organisation, dostupno na: <https://www.iffo.com/system/files/downloads/IFFO-AnnualReport2020-%20ENG%20-%20Final%20-%20low%20res.pdf>
18. Jamshidi, A., Cao, H., Xiao, J. i Simal-Gandara, Jesus. (2020). Advantages of techniques to fortify food products with the benefits of fish oil. *Food Research International*. 137.
19. Kandyliari, A., Mallouchos, A., Papandroulakis, N., Golla, J., Lam, T., Sakellari, A., Karavoltsos, S., Vasiliou, V. i Kapsokefalou, M. (2020). Nutrient Composition and Fatty Acid and Protein Profiles of Selected Fish By-Products. *Foods* (Basel, Switzerland). 9.
20. Kuvendziev, S., Lisichkov, K., Zekovic, Z., Marinkovski, M. i Musliu, Z. (2017). Supercritical fluid extraction of fish oil from common carp (*Cyprinus carpio* L.) tissues. *The Journal of Supercritical Fluids*. 133.
21. Lim, Y., Ye-Jin O., Seon-Yeong H., Jong-Young K. i Sik Y. (2019), Marine Collagen as A Promising Biomaterial for Biomedical Applications, *Marine Drugs* 17.
22. Liu, J., Shibata, M., Ma, Q., Liu, F., Lu, Q., Shan, Q., Hagiwara, T. i Bao, J. (2020). Characterization of fish collagen from blue shark skin and its application for chitosan-collagen composite coating to preserve red porgy (*Pagrus major*) meat. *Journal of Food Biochemistry*.
23. N.N. 14/2019. Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o morskom ribarstvu. Narodne novine 14/2019.
24. N.N. 62/2017. Zakon o morskom ribarstvu. Narodne novine 62/2017.
25. N.N. 63/2019. Zakon o slatkovodnom ribarstvu. Narodne novine 63/2019.
26. Oliveira, V., Assis, C., Costa, B., Neri, R., Monte, F., Freitas, H., Franca, R., Santos, J., Bezzera, R. i Porto, A., (2020). Physical, biochemical, densitometric and spectroscopic techniques for characterization collagen from alternative sources: A review based on

- the sustainable valorization of aquatic by-products. *Journal of Molecular Structure*. 1224. 129023.
27. Pojić, M., Mišan, A. i Brijesh, T. (2018), Eco-innovative technologies for extraction of proteins for human consumption from renewable protein sources of plant origin. *Trends in Food Science & Technology*. 75. 93-104.
  28. Raju A., Monjurul, H. i Byung-Soo, C. (2019). Characterization of marine derived collagen extracted from the by-products of bigeye tuna (*Thunnus obesus*). *International Journal of Biological Macromolecules*. 135.
  29. Riba Hrvatske (2023), Mogućnosti dobivanja novih proizvoda obradom nusproizvoda kategorije 3, dostupno na; <https://www.ribahrvatske.hr/mogucnosti-dobivanja-novih-proizvoda-obradom-nusproizvoda-kategorije-3/>
  30. Rizliya, V. i Eresha, M. (2014). *Seafood Processing By-Products: Trends and Applications*
  31. Rubio-Rodríguez, R. i M. de Diego, S.(2012), Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods, *Journal of Food Engineering*, Volume 109, Issue 2
  32. Rustad, T., Storrø, I. i Rasas, S. (2011). Possibilities for the utilisation of marine by-products. *International Journal of Food Science & Technology*. 46. 2001-2014
  33. Schmidt, M., Vidal, A. i sur. (2020). Ultrasound as an alternative method to increase the extraction yield from chicken mechanically separated meat residue collagen. *Journal of Food Science and Technology*. 58.
  34. The Fish Site (2023), dostupno na: <https://thefishsite.com/articles/dont-bypass-the-value-of-aquaculture-by-products?fbclid=IwAR2kwFNiSBt3NSVuHIZ7rIDDDV1XJU5hy0n44tG-WljjWlxy2aTZtnDlbM>
  35. Vázquez, J., Araceli M., Ana I., Margarita N., Fernández-Compás, A. (2019), "Production of Valuable Compounds and Bioactive Metabolites from By-Products of Fish Discards Using Chemical Processing, Enzymatic Hydrolysis, and Bacterial Fermentation" *Marine Drugs* 17
  36. Zhang, Y. i Sun, Q., Liu, S. Wei, Xia Q i sur. (2021). Extraction of fish oil from fish heads using ultra-high pressure pre-treatment prior to enzymatic hydrolysis. *Innovative food science & emerging technologies*, 70



## 6. Prilog

### Popis slika

Slika 1 Globalni gubitak i rasipanje hrane.....	2
Slika 2 Ukupna proizvodnja u akvakulturi u RH - 2015-2020. godina.....	6
Slika 3 Količina i vrsta nusproizvoda prerade lososa.....	10
Slika 4 Potencijalna tržišta i kapaciteti nusproizvoda .....	16

### Popis tablica

Tablica 1 Količina nusproizvoda prerade ribe tvrtke Cromaris u 2021. i 2022. godini .....	15
---	----

## **Životopis**

Tomislav Radić, rođen je u Jajcu (BiH) 13.02.2000. godine. Osnovnu školu završava 2014. godine u OŠ. 13. rujna u Jajcu nakon čega upisuje srednju strukovnu školu u Jajcu te istu završava 2018. godine. Nakon završene srednje škole upisuje preddiplomski studij agronomije općeg smjera na Agronomskom i prehrambeno - tehnološkom fakultetu u Mostaru. Dobitnik je Dekanove nagrade za najbolji uspjeh na preddiplomskom studiju u 2019/2020. godini. Tijekom studija aktivno je sudjelovao na promociji fakulteta kao i na raznim natjecanjima i radionicama. Preddiplomski studij završava sa vrlo dobrim uspjehom. Nakon završetka preddiplomskog studija, upisuje diplomski studij Ribarstvo i lovstvo na Agronomskom fakultetu u Zagrebu. Poznaje engleski jezik u pismu i govoru. Posjeduje vještine rada u statističkom programu za obradu podataka SPSS.