

Fizikalno-kemijske karakteristike ostataka lignje Loligo gahi nakon prerade

Herceg, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:775504>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2019.

Filip Herceg
1102/PI

FIZIKALNO-KEMIJSKE
KARAKTERISTIKE OSTATAKA
LIGNJE *Loligo gahi* NAKON
PRERADE

Rad je izrađen u Laboratoriju za tehnologiju mesa i ribe na Zavodu za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom dr.sc. Sanje Vidaček Filipec, red.prof. Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te uz pomoć dr.sc. Tibora Jančica, doc. Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici prof. dr.sc. Sanji Vidaček Filipec koja je omogućila izradu ovog rada pri čemu je uložila svoje vrijeme i znanje.

Također zahvaljujem se doc. dr.sc. Tiboru Jančiu koji je svojim prijateljskim pristupom uvelike olakšao eksperimentalni dio istraživanja.

Hvala svim mojim prijateljima i obitelji koji su bili uz mene, pružali mi podršku kada je trebalo te stvarali lijepe uspomene u ovom poglavlju života.

Najveće hvala mojim roditeljima, ovaj rad je rezultat njihove potpore, ulaganja i vjere u mene da mogu napraviti nešto više.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju mesa i ribe

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE OSTATAKA LIGNJE *Loligo gahi* NAKON PRERADE

Filip Herceg, 1102/PI

Sažetak: U ovom radu istraživala su se fizikalno kemijska svojstva ostataka lignje *Loligo gahi* nakon prerade. Određivao se udjel vode, proteina, masti, pepela, pH te stupanj oksidacije masti. Rezultati analize pokazali su da je udio vode, proteina, masti te pepela bio između 78-79, 15,8-17,46, 2,22-3,42 te 1,37-2,28 g/ 100 g uzorka. Vrijednost pH kretala se između 6,491-6,648, a stupanj oksidacije masti između 59,98-97,11 mol(MDA)/100 g uzorka. Usporedbom dobivenih rezultata sa drugim istraživanjima utvrdile su se određene sličnosti u kemijskom sastavu. To je dovelo do zaključka kako otpad od lignji nakon prerade predstavlja odgovarajuću sirovinu za daljnju preradu u proizvode kao što su riblja hrana, dodatak za stočnu hranu, organska gnojiva itd.

Ključne riječi: *Loligo gahi*, proteini, masti, oksidacija

Rad sadrži: 43 stranice, 17 slika, 18 tablica, 33 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: prof.dr.sc., *Sanja Vidaček Filipec*

Pomoć pri izradi: doc.dr.sc. *Tibor Janči*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Izv.prof.dr.sc. *Marina Krpan*
2. Prof.dr.sc. *Sanja Vidaček Filipec*
3. Doc.dr.sc. *Tibor Janči*
4. Prof.dr.sc. *Ksenija Marković* (zamjena)

Datum obrane: 10. srpnja 2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Meat and Fish Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SQUID *Loligo gahi* WASTE AFTER PROCESING

Filip Herceg, 1102/PI

Abstract: In this paper the physicochemical properties of *Loligo gahi* squid residues were investigated after processing. Water, protein, fat, ash, pH, and degree of fat oxidation were determined. The results of the analysis showed that the water, protein, fat and ash content was between 78-79, 15.8-17.46, 2.22-3.42 and 1.37-2.28 g / 100 g of the sample. The pH value ranged between 6,491-6,648 and the degree of fat oxidation between 59,98-97,11 moles (MDA) per 100 g sample. By comparing the results obtained with other studies, certain similarities were found in the chemical composition. This led to the conclusion that squid waste after processing represents the appropriate raw material for further processing in products such as fish food, animalfeed, organic fertilizers, ect.

Keywords: *Loligo gahi*, protein, fat, oxidation

Thesis contains: 43 pages, 17 figures, 18 tables, 33 references

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposit in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb.

Mentor: *PhD. Sanja Vidaček Filipec, Full Professor*

Technical support and assistance: *PhD. Tibor Janči, Assistant professor*

Reviewers:

1. PhD. *Marina Krpan*, Associate professor
2. PhD. *Sanja Vidaček Filipec*, Full professor
3. PhD. *Tibor Janči*, Assistant professor
4. PhD. *Ksenija Marković*, Full professor (substitute)

Thesis defended : 10. July 2019.

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Glavonošci	2
2.1.1. Osnovne informacije i građa lignje vrste <i>Loligo gahi</i>	4
2.1.2. Kemijski sastav lignje	6
2.1.3. Nutritivna vrijednost liganja	9
2.2. Ulov, skladištenje i prerada	11
2.2.1. Ribolovna zona i ulov	11
2.2.2. Prerada i skladištenje	12
2.2.3. Postmortalne promjene proizvoda ribarstva.....	13
2.2.4. Promjene tijekom zamrzavanja i skladištenja proizvoda ribarstva.....	14
3. EKPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Materijali	15
3.2. Metode	16
3.2.1. Određivanje udjela vode	16
3.2.2. Određivanje udjela proteina po Kjeldhalu.....	17
3.2.3. Određivanje ukupnog udjela masti	19
3.2.4. Određivanje količine mineralnih tvari	20
3.2.5. Određivanje pH.....	21
3.2.6. TBA.....	21
3.2.7. Statistička obrada podataka	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. Rezultati vlastitog rada	24
4.2. Usporedba rezultata sa drugim istraživanjima, te mogućnosti zbrinjavanja ostataka nakon prerade s obzirom na sličnosti u kemijskom sastavu	32
5. ZAKLJUČCI	40
6. LITERATURA	41

1. UVOD

Svijet se u posljednjih sto godina mijenjao brže nego ikada uz razvoj novih tehnologija. Jedna od posljedica toga je i povećanje broja stanovnika koje se u tom periodu popelo sa 2 milijarde do 7 milijardi ljudi. Samim time pojavila se i već potreba za hranom te tehnologijama koje će osigurati njenu dostupnost tijekom cijele godine. Pri tome treba voditi brigu da se očuva nutritivna i energetska vrijednost hrane, te da hrana ostane zdravstveno ispravna. Ljudska prehrana je raznovrsna te obuhvaća i biljne i životinjske namirnice. Što se životinjskih vrsta tiče veliku ulogu imaju proizvodi ribarstva koji predstavljaju dobar izvor omega 3 masnih kiselina koje utječu na smanjenje koronarnih bolesti srca i krvožilnog sustava. Trenutna proizvodnja i uzgoj akvatičnih vrsta iznosi 170 milijuna tona od čega se preradilo 88% odnosno 151 milijuna tona za direktnu ljudsku prehranu. U svijetu se trenutno godišnje konzumira oko 20 kilograma proizvoda ribarstva po glavi stanovnika. Unutar proizvoda marikulture prednjači konzumacija ribe kao glavne namirnice, ali nikako ne treba zaboraviti na proizvode mekušaca koji zauzimaju visoko drugo mjesto. Prema zadnjim podacima njihova proizvodnja iznosila je 21,4% u odnosu na ostatak proizvoda ribarstva. Problem koji se javio uz tu masovnu konzumaciju proizvoda ribarstva je i nastajanje otpada nakon prerade koji se ne može koristiti za direktnu prehranu ljudi. Konstantno se traže nova i efikasnija rješenja kako bi se što više otpada zbrinulo na ekološki prihvatljiv način. Prema podacima iz 2016. nastalo je ukupno 20 milijuna tona otpada od kojeg se većina koristila za proizvodnju riblje hrane te ribljeg ulja (FAO, 2018). Glavonošci kao razred mekušaca predstavljaju važniju skupinu proizvoda ribarstva radi relativno brzog rasta, visoke hranjive vrijednosti te dobrih nutritivnih osobina. Izričito su stanovnici mora. Njihova potražnja raste iz godine u godinu, a cijene rastu radi nemogućnosti zadovoljavanja tržišta (FAO, 2017). Unutar zadnje tri godine pojavio se trend smanjenja ulova te nestašice glavonožaca na tržištu koje je dovelo do porasta cijena te uvođenjem novih vrsta i proizvoda. Jedna od novih vrsta je Humboldtova lignja (*Dosidicus gigas*) koja je manje prihvaćena na mediteranskom tržištu radi razlike u teksturi, dok je u azijskim zemljama bolje prihvaćena. Surimi proizvodi također pokušavaju nadomjestiti nedostatak lignji na svjetskom tržištu. (FAO, 2019). Cilj ovoga rada je analizirati osnovni kemijski sastav otpada lignje *Loligo gahi* nakon prerade te ga usporediti sa dosadašnjim rezultatima i istraživanjima. Na temelju dobivenih rezultata pokušat će se odrediti mogući putevi njegovog zbrinjavanja te nastanak novih ili postojećih proizvoda iz otpada kao sirovine.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Glavonošci

Glavonošci (*Cephalopoda*) su jedan od devet razreda koji pripada koljenju mekušaca (*Mollusca*). Danas je poznato oko 730 živućih vrsta glavonožaca, ali postoje fosilni ostaci više od 10000 vrsta koje su s vremenom izumrle. Najveći su beskralježnjaci pa tako neke vrste (rod *Architeuthis*) može doseći dužinu od 20 metara (Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2017)

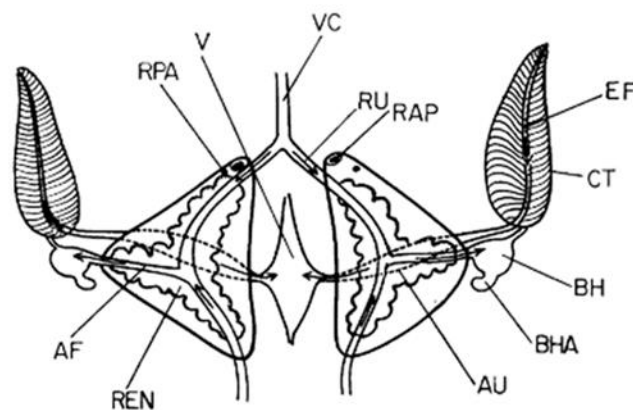
Glavni predstavnici su sipe, hobotnice i lignje (Slika 1). Žive isključivo u moru i pri tome nastanjuju sva morska područja. Jedini limitirajući faktor u njihovom nastanjivanju je salinitet mora koji se kreće između 27-37‰, međutim pronađene su pojedine vrste koje žive ispod i iznad tih granica (Wilbur i Young, 1964).



Slika 1. Najpoznatiji predstavnici glavonožaca (Jatta, 1896)

Tijelo im je dvobočno simetrično i jasno podijeljeno na glavu i tijelo. Ljuštura je u većine rudimentarna, a može biti vanjska ili unutarnja. Vanjska je razvijena samo kod starijeg roda *Nautilus*, a unutarnja je kod većine u obliku rožnatog streličastog listića koji podupire produljeno tijelo.

Na prednjem kraju glave su usta koja su sastavljena od dviju rožnatih čeljusti oko kojih se nalazi osam (*Octapoda*), deset (*Decapoda*) ili neodređeni broj krakova s prijanjaljkama. Trup je obavijen vrećastim plaštem u koji ulazi voda i služi za pokretanje izlaskom kroz lijevke smještenih na trbušnoj strani. Potisak vode postiže se kontrakcijom mišića plašta, a osim za kretanje protok vode služi i za disanje koje se odvija putem škrge. Krvotok je gotovo potpuno zatvoren. (Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2017). Za prenošenje kisika češće koriste hemocijan, protein koji sadrži bakar, nego hemoglobin te je zbog toga njihova krv bezbojna kada ostane bez kisika, a plave boje kada se izloži zraku. (Ghiretti-Magaldi i sur., 1992). Slika 2. prikazuje povezanost škrge, krvožilnog sustava te bubrežnih organa (Wilbur i Young, 1964).



Slika 2. Dijelovi iznutrica (Wilbur i Young, 1964)

Probavni sustav sastoji se od dugog jednjaka, mišićavog želuca i crijeva. U zadnje crijevo ulazi i vrećica s crnilom koje luči posebna žlijezda. Crnilo koriste u opasnosti od predatora. Odvojenog su spola, oplodnja je unutrašnja, a za parenje služi jedan od krakova (hektokotil). Od ostalih mekušaca se razlikuju u veličini, višem stupnju metabolizma i bržem ritmu života. Primaju veći i precizniji raspon osjetilnih informacija, što se posebno vidi kod očiju koje su građene slično kao kod kralježnjaka. Imaju razvijeniji živčani sustav u odnosu na ostale mekušce tj. beskralježnjake.

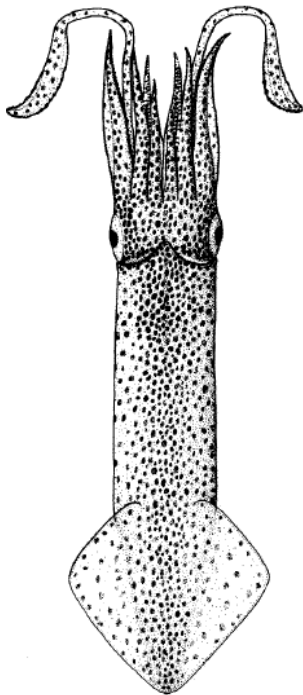
Prema načinu života mogu se podijeliti na vrste koje plivaju u golemim plovama, dok druge žive pojedinačno, te na vrste koje žive kao bentos ili kao nekton. Veliki su grabežljivci, a za lov se koriste krakovima kojima obavijaju tijelo plijena te se prilijepe prijanjaljkama uz njega (Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2017).

Glavonošci se u svijetu love radi njihovog mesa koje se koristi u raznim kulinarskim delicijama pri čemu se koriste krakovi i tijelo. Najveći potrošači su mediteranske zemlje, te dio azijskih zemalja. Porodica liganja *Loliginidae* u svjetskoj proizvodnji koristi se u značajnoj količini, od

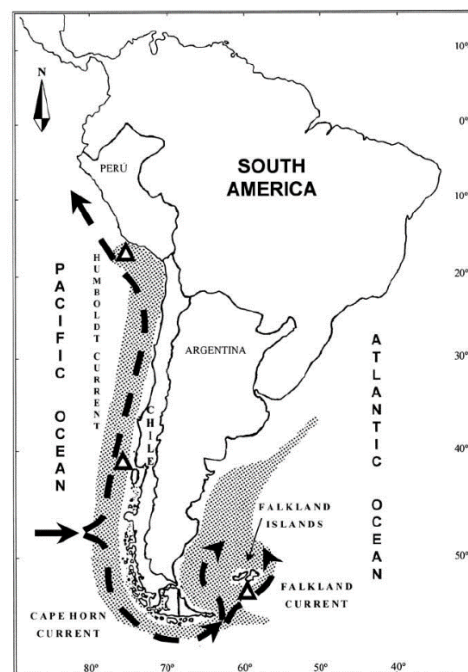
toga vrste koje tu spadaju su *Loligo duvaucelii*, *Loligo gahi*, *Loligo reynaudii*, *Loligo opalescens* i *Loligo vulgaris* (Gomes i sur., 2013). U Jadranskom moru najčešća vrsta, od ukupno 41 poznate, koja se izlovljava je *Loligo vulgaris*, ali ipak najveći udio na hrvatskom tržištu ima vrsta *Loligo gahi* koja se uvozi u smrznutom stanju.

2.1.1. Osnovne informacije i građa lignje vrste *Loligo gahi*

Lignja vrste *Loligo gahi* pripada u koljeno mekušaca (*Mollusca*), razred glavonožaca (*Cephalopoda*), porodicu (*Loliginidae*), rod (*Loligo*) i red desetorkračnjaka (*Decapoda*) (Slika 3). Nakon vrste *Illex argentinus*, *L. gahi* je druga najvažnija ribolovna vrsta na području Falklandskih otoka. Vrijednost *L. gahi* se očituje u tome što se razvoj ribarstva na tom području primarno temeljio upravo na toj vrsti (Barton, 2002). Osim na području Falklandskih otoka u Atlantskom oceanu te uz obalu Argentine *L. gahi* se rasprostire i na području Tihog oceana uz obalu Perua i Čilea. (Slika 4). Nektonska vrsta koja nastanjuje prostor od površine mora do 350 m dubine, ali najčešće do 285 m dubine (Roper i sur., 1984).



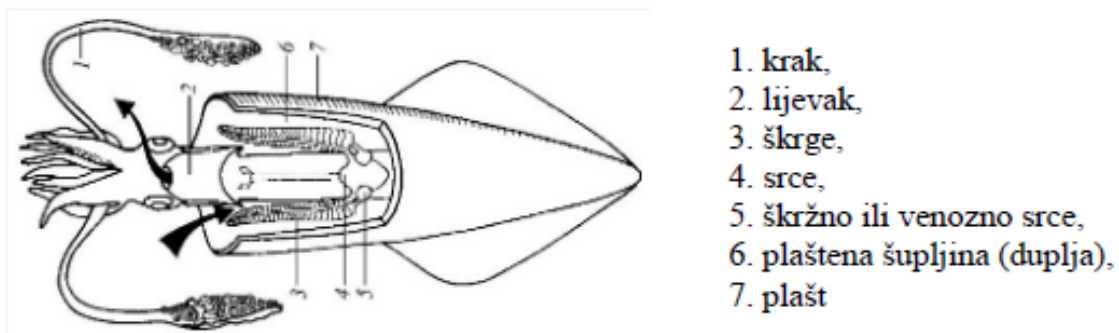
Slika 3. *Loligo gahi* (Roper i sur., 1984)



Slika 4. Raspodjela lignje *Loligo gahi* (Vega i sur., 2002)

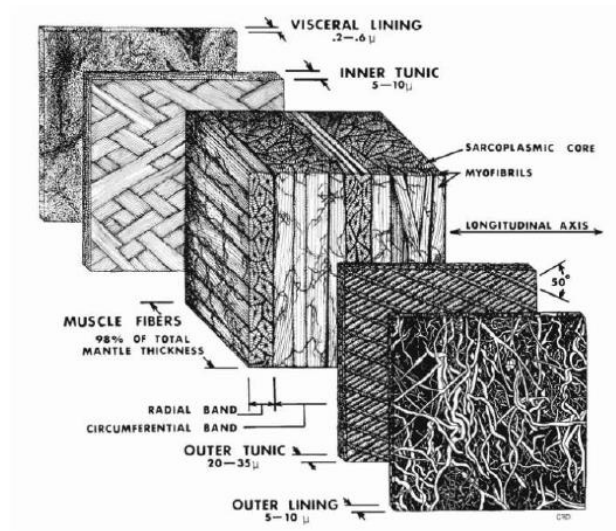
Tijelo je kao i kod ostalih glavonožaca dvobočno simetrično, a dijeli se na glavu i trup. Građa tijela u presjeku je kružnog oblika te šiljastog vrha na kraju trupa što omogućava brže kretanje i lakše manevriranje. Na trupu se nalaze dvije peraje trokutastog oblika koje služe za

stabilizaciju tijekom kretanja. Od ukupno deset krakova, četiri para su kratka, a jedan par dugački. Krakovi su mišićni i jako pokretljivi organi koji sadrže prijanjaljke sa unutrašnje strane, a služe za bolje pričvršćivanje plijena. U sredini krakova se nalazi rožnata čeljust u obliku kljuna koja služi kod usitnjavanja hrane. Gornji dio lignje osim glave i krakova sadrži još i krupne oči koje su dobro razvijene te su prekrivene membranom. Iznad očiju nalazi se lijevak kroz koji se izbacuje voda stezanjem plašta te se tako omogućuje kretanje. Plašt je kao i krakovi mišićni dio, a služi za regulaciju protoka vode kroz duplju. Unutar njega se nalaze škrge, srce, škržno ili venozno srce, plašena šupljina (duplja) te rudimentarni rožnati šiljasti listić koji lagano podupire izduljeno tijelo te organe unutar trupa, ali je dovoljno elastičan da omogućuje dobru pokretljivost prilikom kretanja i lova (Slika 5).



Slika 5. Dijelovi lignje (Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2017)

Mišići koji izgrađuju plašt čine složenu mrežu koja se rasprostire u različitim ravninama (Slika 6). Kružna vlakna koja izgrađuju mišiće mogu se podijeliti u dvije zone. Prva je središnja zona koja ima slabiju vaskularnu mrežu te mitohondrijski siromašnija vlakna, druga zona su vanjska i unutarnja regija koje imaju razvijeniju vaskularnu mrežu te vlakna bogata mitohondrijima. Središnja zona je zadužena za nagle kontrakcije koje dovode do istiskivanja vode kroz lijevak, odnosno kažemo da se kreću na "mlazni pogon". Vanjska i unutarnja regija odgovorne su za ritmičke respiratorne kontrakcije. Radijalna vlakna za razliku od kružnih su puno kraća, ali istog tipa kao i ona u središnjoj zoni. Kod *Loligo* spp. osim radijalnih i kružnih vlakana odsutna su longitudinalna vlakna prisutna u drugim vrstama glavonožaca. (Bone i sur., 1981). Važan dio predstavlja i udio kolagenskih vlakana koja variraju od 3% do 11%. Količina kolagena odgovorna je za čvrstoću plašta lignje, a varira ovisno o vrsti lignje (Sikorski i Kolodziejska, 1986).



Slika 6. Građa mišićnih vlakna plašta lignje (Otwell i Hamannh, 1979)

Disanje se odvija prolaskom vode preko para škrga (*ctenidium*) smještenih unutar trupa. Škrge su sastavljene od dvije glavne osi na koje su nastavljaju cilije i vlakna preko kojih se odvija izmjena plinova. Vlakna i cilije su dobro prokrvljene kapilarama koje prenose kisik do srca, a zatim dalje u organizam. Naizmjenične kontrakcije plašta omogućuju redovnu izmjenu vode bogate kisikom. Voda ulazi kroz otvor na kraju trupa, a izlazi kroz lijevak smješten na izlazu iz trupa, odnosno tok vode je suprotan u odnosu na ostale mekušce pa tako voda struji od aferentne strane prema eferentnoj (Wilbur i Young, 1966).

2.1.2. Kemijski sastav lignje

U usporedbi s drugim glavnim predstavnicima glavonožaca lignje imaju vrlo sličan osnovni kemijski sastav što je prikazano u tablici 1. Manje razlike su prisutne između različitih vrsta lignji, ali i između jedinki iste vrste do kojih dolazi zbog različitih okolišnih uvjeta te godišnjem razdoblju ulova.

Tablica 1. Osnovni kemijski sastav glavnih predstavnika glavonožaca (Zalantos i sur., 2006)

	Voda (%)	Masti (%)	Proteini (%)	Pepeo (%)
Sipa	81,2 ± 2,0	1,6 ± 0,4	15,5 ± 2,2	2,1 ± 0,36
Hobotnica	80,4 ± 1,5	1,2 ± 0,5	15,8 ± 3,4	1,3 ± 0,3
Lignja	78,3 ± 2,2	0,9 ± 0,2	18,0 ± 4,6	1,5 ± 0,2

Sadržaj tri glavne frakcije mišićnih proteina plašta i krakova (Tablica 2.) kod lignji razlikuje se u odnosu na mišiće riba. Glavonošci općenito imaju veći udio vezivnotkivnih (miofibrilarnih) proteina u odnosu na sarkoplazmatske proteine. Miofibrilarni proteini imaju veću topljivost u vodi u odnosu na iste kod riba i sisavaca te je oko 85% ukupnih proteina topljivo u vodi. Obzirom da se plašt većinom sastoji od mišića u njemu se nalazi oko 78% vode. Ona se nalazi u strukturi miofibrila, između miofibrila, između mišićnih stanica i između mišićnih snopića. Kvaliteta mišića se odražava na sposobnost vezanja vode. Sposobnost vezanja vode predstavlja sposobnost da mišići zadrže vodu *post mortem* spontano i pod utjecajem vanjskih čimbenika. Veća sposobnost vezanja vode proporcionalna je manjem gubitku tekućine, a time i gubitka na masi samog proizvoda. Veći udio kolagena u koži i mišićima doprinosi reološkom svojstvima i tvrđoj teksturi plašta i krakova.

Tablica 2. Udjeli proteinskih frakcija i neproteinskog dušika (Sikorski i Kołodziejska, 1986)

Vrsta i dio tijela	Ukupni proteinski dušik (g N/100 g)	Udio pojedinih proteinskih frakcija (%)			Udio neproteinskog dušika (%)
		Miofibrilarni proteini	Sarkoplazmatski proteini	Kolagen	
<i>Illex</i> , krakovi	1,95	64,8	15,2	16,0	39,8
<i>Illex</i> , plašt	2,01	74,6	11,5	11,1	38,1
<i>Loligo</i> , plašt	1,85	79,0	14,9	3,0	36,2

Značajka sarkoplazmatskih proteina je visoka aktivnost proteinaza koje su odgovorne za brzu degradaciju miofibrilarnih proteina u početnom periodu *post mortem*. Aktivnost proteinaza značajnija je kod svježih mišića, a nakon smrzavanja je vrlo niska. Udio neproteinskog dušika iznosi oko 38% (Lee, 1995).

Masti se u lignji nalaze u niskom udjelu koji prosječno varira od 1-2%, ali treba napomenuti da je količina masti najvarijabilniji od svih ostalih komponenti pa se njena vrijednost može kretati od 0,34-3,4%. Glavne rezerve masti nalaze se u probavnim žlijezdama dok plašt sadrži manje od 1% masti. Dominantni tip lipida su fosfolipidi (49%) od kojih je 70% lecitina, zatim slijede trigliceridi (14,6%), slobodne masne kiseline (10%) esterificirani lipidi (9,5%), glikolipidi (27%) te ostale nepoznate komponente. Kolesterol kod lignji prisutan je u visokoj količini u

odnosu na mišiće ribe i ostale glavonošce, a iznosi u prosjeku od 250-300 mg/100 g tkiva. (Lee, 1995). Od zasićenih masnih kiselina najzastupljenija je palmitinska masna kiselina. (Tablica 3.). U istraživanju koje su proveli Zalantos i sur. (2006) prosjek masti kod glavonožaca iznosi $1,23 \pm 0,35$ g na 100 grama jestivih dijelova, a kod riba iz istog područja $3,45 \pm 2,94$ g na 100 g jestivih dijelova. Iako imaju niski udjel masti bogate su omega 33 masnim kiselinama od kojih se ističu dokosaheksaenoična kiselina (DHA) i eikosapentaenoična kiselina (EPA), a njihova koncentracija iznosi $0,48 \pm 0,08$ g/100 g jestivih dijelova, a kod riba $0,65 \pm 0,54$ g/100 g jestivih dijelova.

Tablica 3 Udjeli masnih kiselina kod glavonožaca (Phillips i sur., 2002)

Masna kiselina	Sipa	Hobotnica	Lignja
C14:0	$2,67 \pm 0,35$	$1,02 \pm 0,12$	$3,99 \pm 0,20$
C15:0	$1,09 \pm 0,21$	$0,53 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,09$
C16:0	$23,3 \pm 1,21$	$21,04 \pm 0,87$	$29,67 \pm 1,18$
C16:1n-7	$1,35 \pm 0,15$	$1,11 \pm 0,07$	$1,00 \pm 0,22$
C16:1n-9	$0,30 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
C16:1n-7t	$0,66 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,02$
C18:0	$8,53 \pm 0,41$	$8,54 \pm 0,33$	$4,09 \pm 0,18$
C18:1n-9	$3,51 \pm 0,27$	$2,63 \pm 0,18$	$2,72 \pm 0,22$
C18:2n-6	$0,15 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,01$
C18:3n-3	$0,65 \pm 0,11$	$2,02 \pm 0,16$	$0,19 \pm 0,10$
C20:1n-9	$0,33 \pm 0,04$	$2,64 \pm 0,37$	$2,57 \pm 0,26$
C20:2n-6	$0,49 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,19$	$0,18 \pm 0,05$
C20:4n-6	$3,15 \pm 0,31$	$8,51 \pm 2,13$	$0,82 \pm 0,22$
C20:5n-3	$14,97 \pm 1,56$	$13,59 \pm 0,83$	$13,96 \pm 1,24$
C22:1n-9	$0,48 \pm 0,07$	$0,74 \pm 0,09$	$0,22 \pm 0,04$
C22:4n-6	$0,48 \pm 0,16$	$1,25 \pm 0,18$	$0,08 \pm 0,01$
C22:5n-3	$1,8 \pm 0,41$	$1,95 \pm 0,32$	$0,62 \pm 0,06$
C22:6n-3	$23,74 \pm 2,24$	$20,10 \pm 3,12$	$32,34 \pm 3,52$

Količina ugljikohidrata u tkivu je izuzetno niska, manja od 1% te nije značajna u pogledu nutritivne vrijednosti. Glikogen je glavni ugljikohidrat pronađen u tkivu glavonožaca koji se

skladišti u mišićnom tkivu, a ne u probavnoj žlijezdi kao kod ostalih mekušaca. Većina ugljika potrebnog za energiju dobiva se iz aminokiselina tako da su ugljikohidrati samo međuprodukti metabolizma aminokiselina ili glukoneogeneze.

Glavonošci obitavaju u moru koje im pruža dovoljnu količinu mineralnih tvari, otopljenih u vodi, za normalne životne funkcije. Mineralne tvari sadržane su prosječno u količini od 1,5%, od kojih su u značajnim količinama kalij, fosfor, cink i magnezij. Važno je spomenuti bakar koji izgrađuje protein hemocijan zaslužan za prijenos kisika u organizmu. Prilikom razvoja jajašaca potreban je stroncij koji izgrađuje statociste odnosno receptore za orijentaciju, u kasnijim životnim fazama nije potreban (Lee, 1995)

2.1.3. Nutritivna vrijednost lignja

Lignje pripadaju istoj skupini namirnica kao riba, meso, jaja te orašastim plodovima. U prehrani su zanimljive jer redovna konzumacija može dovesti do određenih zdravstvenih poboljšanja zahvaljujući vrijednim nutritivnim sastojcima kao što su minerali, omega-3 masne kiseline te vitamini. U istraživanju koji su proveli Cardoso i sur. (2012) došli su do rezultata da lignje također ne predstavljaju značajniji rizik na zdravlje ljudi u pogledu otrovanjem metil-živo. Ipak do danas je mali broj informacija o makro i mikronutrijentima te toksičnim elementima koji se mogu pronaći u ostalim važnijim vrstama koje se koriste u prehrani ljudi.

U tablici 4. su prikazane prosječne energetske i nutritivne vrijednosti na 100 grama jestivih dijelova lignje.

Lignje su bogat izvor proteina pa tako računato na 100 g lignje zadovoljavaju preporučeni dnevni unos (RDA) u iznosu od 31% te su u usporedbi s proteinima mesa lakše probavljivi i sadrže povoljniji aminokiselinski sastav.

Veliki udio masti se sastoji od omega-3 masnih kiselina od čega su najznačajnije dokosaheksaenoična kiselina (DHA) i eikosapentaenoična kiselina (EPA). One mogu djelovati pozitivno na krvožilne bolesti te mogu spriječiti njihov nastanak. U odnosu na ostale glavonošce lignje imaju visok udjel kolesterola, pa se česta konzumacija može povećati razinu kolesterola u krvi (torrinha 2014).

Od mikronutrijenata važan su izvor vitamina B-12 (52% od RDA na 100 g), riboflavina (30% od RDA na 100 g), niacina (14% od RDA na 100 g), te mineralnih tvari kalija (13% od RDA

na 100 g), fosfora (32% od RDA na 100 g), cinka (15% od RDA na 100 g) i magnezija (9% od RDA na 100 g).

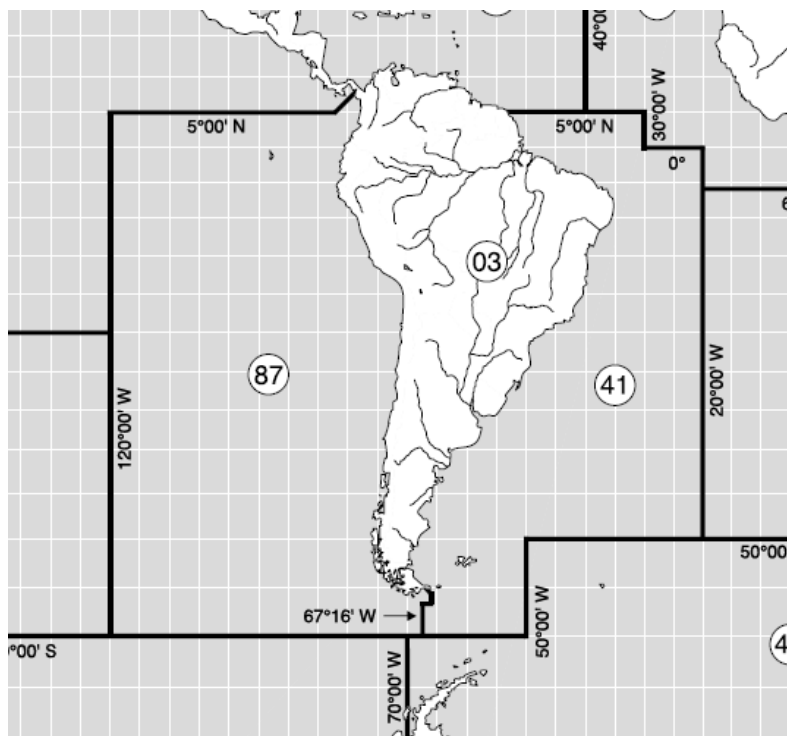
Tablica 4. Prosječne energetske i nutritivne vrijednosti na 100 g mišića lignje (USDA, 2003)

Nutrijent	Mjerna jedinica	Količina
Energetska vrijednost	kcal/kJ	92/385
Ukupno proteina	g	15,58
Ukupno ugljikohidrata	g	3,08
Ukupno masti	g	1,38
- Od toga zasićene masne kiseline	g	0,36
Kolesterol	mg	233
Voda	g	78,55
Kalcij (Ca)	mg	32
Željezo (Fe)	mg	0,68
Kalij (K)	mg	246
Natrij (Na)	mg	44
Magnezij (Mg)	mg	33
Fosfor (P)	mg	221
Cink (Zn)	mg	1,53
Vitamin C, ukupna askorbinska kiselina	mg	4,7
Tiamin	mg	0,020
Riboflavin	mg	0,412
Niacin	mg	2,175
Vitamin B-6	mg	0,056
Vitamin B-12	µg	1,30
Folati	µg	5
Vitamin A	µg	9,9

2.2. Ulov, skladištenje i prerada

2.2.1. Ribolovna zona i ulov

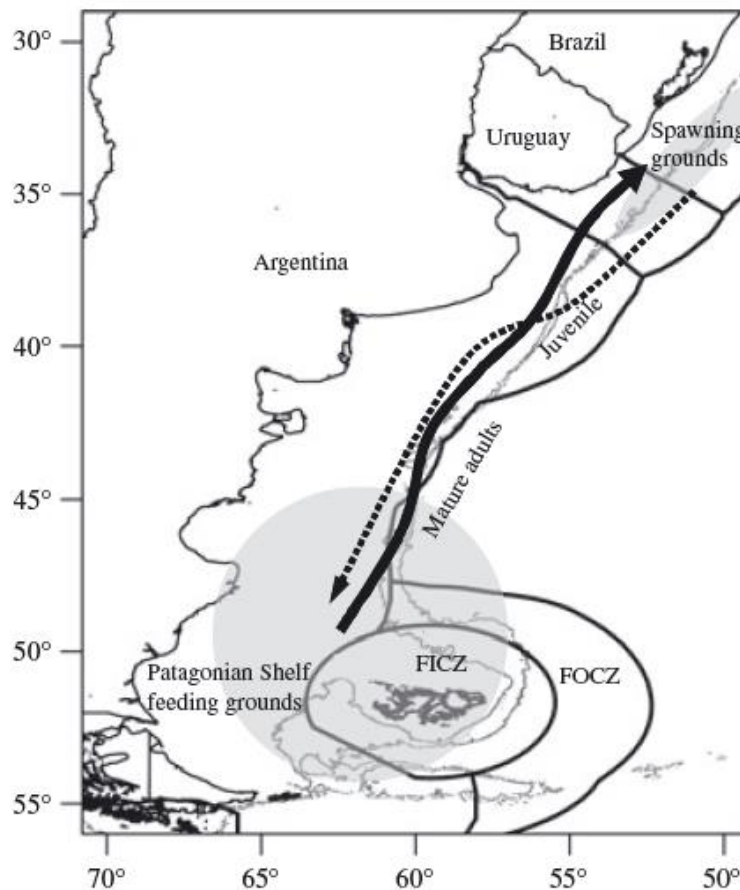
U svijetu je u 2016. godine ulovljeno ukupno 170,9 milijuna tona riba, školjkaša, mekušaca te ostalih vodenih životinja. Od toga je ulovljeno ukupno 17,1 milijuna tona mekušaca od kojih je 3,6 milijuna tona glavonožaca. Lignja vrste *Loligo gahi* kao što je već prethodno opisano nastanjuje središnju i južnu obalu zemalja Južne Amerike. To područje pripada glavnim ribolovnim zonama jugozapadni Atlantik (FAO 41) te jugoistočni Pacifik (FAO 87) prikazane na slici 7 (FAO, 2018).



Slika 7. Ribolovne zone Južne Amerike (FAO, 2003)

Falklandsko otočje je preookeanski teritorij Ujedinjenog Kraljevstva, a pripada glavnoj ribolovnoj zoni FAO 41. Otočje je podijeljeno u dvije ribolovne zone The Falklands Interim Conservation and Management Zone (FICZ) i The Falkland Islands Outer Conservation Zone (FOCZ) prikazane na slici 8. FICZ je uspostavljen 1986., a prostire se na 278 km od centralne točke između dva glavna otoka. FOCZ je nastao četiri godine kasnije kao proširenje prvotne

zone te se proteže dodatnih 370 km sjeverno istočno i južno od granica FICZ-a (Arkhipkin i sur., 2013). *Loligo gahi* je trenutno druga vrsta komercijalne važnosti za to područje (Barton, 2002). Od 2005. je uvedeno novo pravilo prema kojima se dodjeljuju licence za gospodarenje ribolovnim zonama na 25 godina te određenim dozvoljenim ribolovnim kvotama. Trenutno je 16 licenciranih poduzeća. Ulov kroz godinu se odvija u dvije sezone podijeljene na 6 mjeseci pri čemu se *L. gahi* lovi u prvom dijelu kroz 4 mjeseca te 3 mjeseca u drugom dijelu. Lov se obavlja sa krmnim kočama upotrebom mreža koje dosežu dubine manje od 300 metara. Nakon ulova lignje se poleđuju do trenutka prerade u tvornici (Arkhipkin i sur., 2013).



Slika 8. Ribolovne zone Falklandskih otoka (Arkhipkin i sur., 2013)

2.2.2. Prerada i skladištenje

Nakon ulova lignje se ispiru vodom i pohranjuju u led pri čemu je omjer leda i lignje 3:1. Svježe poleđene lignje dolaskom u tvornicu mogu se preraditi na dva načina. Prvi je pakiranje svježeg proizvoda koji izlazi odmah na tržište te se prodaje u kratkom roku. Drugi je čišćenje plaševa

od glave i iznutrica te rožnatog listića te se dodatno odsijecaju krakovi. Plašt i krakovi se zamrzavaju i prodaju u zaleđenom obliku. Produljenje trajnosti hrane procesom zamrzavanja se temelji na kombiniranom efektu sniženja temperature hrane te kristalizaciji i izdvajanju kemijski čiste vode, što rezultira koncentriranjem unutarstanične i izvanstanične tekućine, smanjenjem a_w hrane, blagim sniženjem pH vrijednosti, inhibicijom enzimskih reakcija i inhibicijom razvitka mikroorganizama (Kovačević, 2001). Mogu se zalediti i bez čišćenja, pa prodavati kao cjeloviti komadi ili se odmrzavaju i čiste na mjestu prodaje. Osim toga plaštevi se mogu isjeći na filete ili kolutiće koji se dalje mogu kombinirati za polugotove ili marinirane proizvode. Koža se može odstraniti uz prethodno blanširanje na temperaturi od 25-30°C tijekom 15 sekundi. Marinirani i konzervirani proizvodi mogu se skladištiti na sobnoj temperaturi. Trajnost zamrznutih proizvoda ovisna je temperaturi skladištenja što je prikazano u tablici 5.

Tablica 5. Ovisnost trajnosti proizvoda ribarstva o temperaturi skladištenja (FAO, 1994)

Trajnost (mjeseci)		
-18°C	-24°C	-30°C
9	12	24

2.2.3. Postmortalne promjene proizvoda ribarstva

Postmortalne promjene kod proizvoda ribarstva su autolitičke i bakteriološke prirode, a rezultiraju senzorskim promjenama koje se manifestiraju kroz promjenu mirisa, izgleda, boje, teksture i okusa mišićnog tkiva.

Promjene koje nastaju kod proizvoda ribarstva u postmortalnom periodu javljaju se sljedećim redoslijedom:

1. Mrtvačka ukočenost ili *rigor mortis* (formiranje aktomiozinskog kompleksa) nastupa unutar 24 sata ili odmah nakon ulova odnosno ukoliko je organizam bio pod stresom pa su glikogenske rezerve potrošene. Nakon smrti organizam prelazi u anaerobno stanje u kojem ne uspijeva održati visoku razinu ATP-a u stanicama. Kada razina padne ispod određene razine nastaje aktomiozinski kompleks odnosno mišić ostaje u trajnoj kontrakciji. Trajanje mrtvačke ukočenosti ovisi o mnogo čimbenika poput načina omamljivanja, aktivnosti ribe od ulova do smrti, gladovanju prije ulova, načinu manipulacije ribom te vrsti i veličini ribe.

2. Autolitičke promjene (enzimske promjene vlastitim enzimima) odnose se na raspad ATP do hipoksantina (uzrokuje promjenu arome i okusa ribe), razgradnja glikogena do mliječne kiseline (sniženje pH), kod glavonožaca kao krajnji proizvod anaerobnog metabolizma nastaje oktopin koji nije kiselo za razliku od laktata stoga promjene pH vrijednosti u postmortalnom periodu kod liganja nisu povezane s nastajanjem mliječne kiseline iz glikogena i nema smanjenja pH vrijednosti. Nadalje denaturacije (gubitak sposobnosti vezanja vode) i razgradnje proteina (omekšavanje mišićja). Autolitičke promjene prvenstveno su odgovorne za promjene teksture.

3. Bakteriološke promjene uzrokovane su specifičnim mikroorganizmima kvarenja koji dovode do nepoželjnog mirisa i okusa, Jedan od važnih hlapljivih spojeva koji nastaje razgradnjom TMAO jest trimetilamin (TMA) i ima vrlo karakterističan "riblji" miris. U počecima ove faze razgradnje miris i okus mogu biti blago kiselkasti, nalik na miris kiselog zelja, amonijaka ili se razvijaju neugodni mirisi na užeglu i pokvarenu ribu.

4. Lipidna hidroliza i oksidacija rezultiraju nastankom spojeva koji uzrokuju promjene okusa (ranketljivost), te teksturalne promjene (kovalentno vezanje nastalih spojeva za proteine mišićnog tkiva). Hidroliza je posljedica djelovanja lipaza iz probavnog trakta ili lipaza koje potječu iz bakterija. Oksidacija je uglavnom neenzimske prirode potpomognuta autolitičkim promjenama odnosno produktima.

2.2.4. Promjene tijekom zamrzavanja i skladištenja proizvoda ribarstva

Promjene koje nastaju tijekom zamrzavanja, odvijaju se i za vrijeme skladištenja samo u znatnom manjem intenzitetu te se dijele na tri grupe: promjene kemijske i biokemijske prirode (oksidacija masti i denaturacija proteina), rekristalizacija leda te dehidratacija. Rekristalizacija je pojava do koje dolazi zbog fluktacije temperature tijekom skladištenja proizvoda, a rezultira rastom kristala leda. Do dehidratacije dolazi uslijed neadekvatnog skladištenja postepenom sublimacijom leda odnosno gubitka vode iz proizvoda. Kvarenje je uzrokovano autolitičkim i bakterijskim djelovanjem, od kojih je značajnije autolitičko jer glavonošci na tržište uglavnom dolaze u nevisceriranom obliku gdje su prisutni protelitički enzimi iz probavnog trakta. Djelovanje proteolitičkih enzima uglavnom je vezano uz miofibrilarne proteine koji su od većeg tehnološkog značaja. Promjene na kvaliteti mogu se podijeliti na dvije grupe, a to su mikrobiološki aspekt te senzorski aspekt teksture okusa i mirisa. Ove negativne promjene mogu se smanjiti upotrebom različitih dodataka kao što su krioprezervansi, antioksidansi, inhibitori enzima itd.

3. EKPERIMENTALNI DIO

Cilj ovoga rada je analizirati osnovni kemijski sastav otpada lignje *Loligo gahi* nakon prerade te ga usporediti sa dosadašnjim rezultatima i istraživanjima. Na temelju dobivenih rezultata pokušat će se odrediti mogući putevi njegovog zbrinjavanja te nastanak novih ili postojećih proizvoda iz otpada kao sirovine.

3.1. Materijali

Uzorci lignje vrste *Loligo gahi* korišteni u eksperimentalnom dijelu su iz ribolovne zone FAO 41 Jugozapadni Atlantik, a zemlja uvoza je Maroko. Na hrvatsko tržište stižu u zamrznutim blokovima kao cjeloviti neočišćeni komadi. Kod nas se odmrzavaju te se mogu prodavati kao neprerađeni ili očišćeni proizvodi. Za analize su se koristili ostatci nakon čišćenja prikazani na slici 9. U tablici 6. su prikazani poznati podatci o uzorcima. Ostaci lignje korišteni u analizama potječu iz ribarnice sa tržnice Dolac u Zagrebu. Do tamo se cjelovite lignje dopremaju u zamrznutim blokovima koje se zatim odmrzavaju i čiste. Čišćenje se provodi ručno pri čemu se uklanja glava sa utrobom od krakova i plašta koji se dalje prodaju. Otpad se zamrzava u komercijalnom zamrzivaču pri -18°C . u takvom obliku je dopremljen u laboratorij za Tehnologiju ribe i mesa gdje je također skladišten na isti način do trenutka analize. Prije homogenizacije za analizu uzorci su odmrznuti u vremenu od 10 minuta. Nakon homogenizacije višak uzorka je ponovno skladišten na -18°C koji se koristio u daljnjim fizikalno-kemijskim analizama. Analiza uzoraka je provedena u mjesecu svibnju 2019. godine. Istraživanje osnovnog kemijskog sastava srdele obuhvatilo je određivanje udjela vode (AOAC, 1995), udjela pepela (AOAC, 1995), udjela proteina (AOAC, 1995) i udjela masti (Smedes, 1999).



Slika 9. Zamrznuti uzorci ostataka nakon čišćenja lignji

Tablica 6. Podaci o šaržama korištenim za analizu

Šarža	Datum ulova	Datum prvog smrzavanja	Datum obrade u ribarnici, odmrzavanje	Datum zamrzavanja iznutrica
1	11.01.2019.	/	14.02.2019.	15.02.2019.
2	29.01.2019.	/	28.02.2019.	01.03.2019.
3	21.02.2019.	/	14.03.2019.	15.03.2019.
4	02.03.2019.	/	28.03.2019.	29.03.2019.
5	Prosinac 2018.	/	Prosinac 2018.	Prosinac 2018.

3.2. Metode

3.2.1. Određivanje udjela vode

Pod pojmom količina vode u različitim namirnicama, podrazumijeva se gubitak na težini uzorka sušenjem do konstantne mase. Sušenje se vrši sve dok se masa ostatka poslije produženog sušenja više ne smanjuje, odnosno dok razlika u masi dvaju uzastopnih sušenja ne iznosi više

od 1 – 3 mg. U nekim se propisima navodi „dok razlika uzastopnih vaganja ne bude manja od 0,1% originalne mase uzorka“. Sušenje se vrši na temperaturi $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$.

Postupak:

Mišićje se homogenizira kompletno, uzima se oko 3 g. Homogenizira se gnječenjem u Al-zdjelicama.

1. U niske Al-zdjelice se stavi kvarcni pijesak (oko 5 grama) i stakleni štapić, te se stavi u sušionik na zadanu temperaturu. Posudice se suše oko 30 minuta (nakon što se postigne temperatura), bez poklopca (poklopac se nasloni za zdjelicu). Nakon toga se posudice poklope u sušioniku, hlade u eksikatoru do sobne temperature (30 min), nakon čega se važu na vazi (m_0) te se ta masa upisuje u tablicu.

2. U izvagane i osušene Al-posudice se doda oko 3 g uzorka homogeniziranog uzorka, lagano se pomiješa s kvarcnim pijeskom staklenim štapićem, te se posudice poklope i izvagaju (m_1).

3. Posudice s uzorkom se otklope i stave u sušionik na 2.5 h na zadanu temperaturu, nakon čega se poklapaju i hlade u eksikatoru (30 min), te se važu (m_2). Postupak se ponavlja sve dok se dva uzastopna mjerenja (nakon 1 sat sušenja) ne razlikuju više od 0,1%.

Izračun:

Udio vode se računa prema formuli: [1]

$$w = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} * 100$$

3.2.2. Određivanje udjela proteina po Kjeldhalu

Po ovoj metodi količina proteina u namirnicama određuje se indirektno iz količine dušika. Dušik je karakteristični sastojak svih proteina i u njima ga nalazimo prosječno 16%.

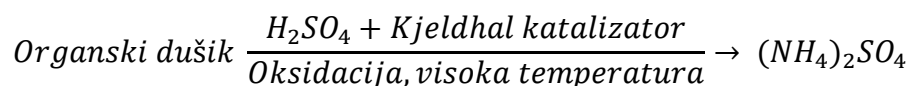
Postupak se sastoji od tri faze: vlažnog spaljivanja/oksidacije; destilacije i titracije.

Princip određivanja:

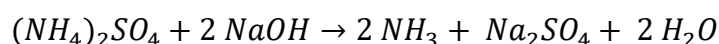
Uzorak se zagrijava s koncentriranom sumpornom kiselinom uz dodatak katalizatora (CuSO_4) i soli za povišenje vrelišta (Na_2SO_4) prilikom čega dolazi do potpune oksidacije organske tvari (CO_2 i H_2O) a dušik koji se pri tome oslobađa u obliku NH_3 sa H_2SO_4 daje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. U drugoj

fazi određivanja (destilacija) djelovanjem lužine na amonij-sulfat oslobađa se amonijak koji se predestilira vodenom parom u tikvicu s kiselinom poznate koncentracije. Višak kiseline odredi se titracijom.

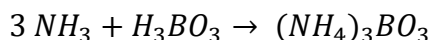
[1] Mineralizacija



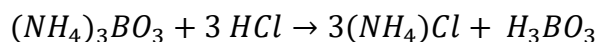
[2] Alkalizacija s NaOH u suvišku



[3] Destilacija u bornu kiselinu u suvišku



[4] Titracija amonijevog borata solnom kiselinom



Postupak:

Postupak u bloku za spaljivanje: Epruvete za spaljivanje moraju biti čiste i suhe. Uzorak se važe na listić aluminijske folije (2 g s točnošću $\pm 0,01$ g), umota se i ubaci u epruvetu. U svaku kivetu dodaju se 2 tablete Kjeldahl katalizatora i 14 ml konc. H_2SO_4 kiseline i 5 mL H_2O_2 te se lagano miješa dok se uzorak potpuno navlaži. Po završetku reakcije, stalak sa epruvetama stavi se u digestijsku jedinicu za mineralizaciju i uključi se sistem za odvod para. Prvih 10 minuta spaljivanje ide uz maksimalan protok vode (10 minuta) nakon čega se protok vode mora smanjiti na 50%.

Mineralizacija je gotova nakon što tekućina u epruvetama je bistra i svjetlo zelene boje. Epruvete se zajedno sa stalkom uklone iz digestijske jedinice i ostave hladiti zajedno s poklopcem do sobne temperature. Tada se u svaku epruvetu oprezno doda 80 ml destilirane vode.

Postupak destilacije:

Na postolje u destilacijskoj jedinici stavi se Erlanmayer tikvica u kojoj se nalazi 25 ml borne kiseline, i podigne u gornji položaj tako da je destilacijska cjevčica uronjena u otopinu.

Kjeldahlova epruveta se stavi na svoje mjesto i zatvore se sigurnosna vratašca. Dozira se 50 ml 40 % NaOH u Kjeldahlovu epruvetu. Destilacija se odvija 4 minute. Destilat je zelene boje što ukazuje na prisustvo amonijaka. Destilat mora biti hladan jer u protivnom (što je destilat topliji) doći će do gubitka amonijaka.

Titracija kloridnom kiselinom:

Napuniti biretu sa 0,2 N HCl i titrirati direktno u prihvatnu tikvicu. U završnoj točki boja otopine postane blijedo ružičasta.

Izračun: [5]

$$\%N = \frac{(T - B) * c(HCl) * 14,007 * 100}{m(uzorak)[mg]}$$

Gdje je:

T – utrošeni mL 0,2 M otopine HCl za titraciju uzorka

B – utrošeni mL 0,2 M otopine HCl za titraciju slijepe probe

$c(HCl)=0,2 \text{ mol L}^{-1}$

[6] $\% \text{ proteina}=\%N*6,25$

3.2.3. Određivanje ukupnog udjela masti

Postupak:

Masti se ekstrahiraju cikloheksanom i propan-2-ol. Prelaze u cikloheksan dodatkom vode. Odvajanje faza postiže se centrifugiranjem. Masti se određuju gravimetrijski nakon odvajanja iz cikloheksanskog sloja i otparavanja.

Materijali:

Deionizirana voda

Propan-2-ol: ACS grade

Cikloheksan: ACS grade

Otopina A: Propan-2-ol – cikloheksan (w/w)=16:20

Otopina B: 13% (w/w) propan-2-ol u cikloheksanu

Protokol:

2.5 g homogeniziranog uzorka (± 0.2 g) (iz većeg homogeniziranog uzorka od 50- 100 g). Staviti u tubu za centrifugu od 50 mL. Dodati 18 mL otopine A. Homogenizirati na ultraturaxu 2 min (11000-13000 rpm). Dodati 10 mL vode. Homogenizirati na ultraturaxu 1 min (11000-13000 rpm). Odvajanje faza centrifugiranjem (5 min na 2000 rpm). Odvojiti organsku fazu kvantitativno pipetom u prethodno osušenu i izvaganu tikvicu za otparavanje. Dodati 10 ml otopine B preostaloj vodenoj fazi u tubi za centrifugu. Homogenizirati na ultraturaxu 1 min (11000-13000 rpm). Odvajanje faza centrifugiranjem (5 min na 2000 rpm). Prebaciti gornju organsku fazu u tikvicu za otparavanje koja sadrži prvi ekstrakt. Otparavajnje otapala na 51 °C na 235 mbar. Sušenje 1 h na 105°C. Određivanje mase ostatka i preračunavanje udjela masti

Izračun: [1]

$$\%masti = \frac{m(masti\ nakon\ vaganja)}{m(masa\ uzorka)} * 100$$

3.2.4. Određivanje količine mineralnih tvari

Ukupni sadržaj mineralnih tvari neke namirnice može se procijeniti na osnovu količine pepela, koji predstavlja anorganski ostatak koji zaostaje nakon spaljivanja organskog dijela namirnice. U pepelu se nalaze različiti kationi (kalija, natrija, magnezija, mangana i dr.), koji se nalaze uglavnom u obliku fosfata, karbonata, klorida, silikata i oksida. U malim količinama mogu se naći i željezo, aluminij, bakar i dr.

Postupak:

Neposredno prije upotrebe lončići za spaljivanje se žare u mufolnoj peći na temperaturi od 550°C do postojane mase (u pravilu je dovoljno 15 minuta), zatim se hlade najmanje 1 sat u eksikatoru i važu.

Izvažite 5 g uzorka ($\pm 0,01$ g) u pripremljeni lončić. Uzorak u ravnomjernom sloju rasporedite po lončiću.

Polako zagrijavati preko Bunsenovog plamenika ili električnog grijača dok uzorci ne karboniziraju. Nakon toga se uzorci stavljaju u mufolnu peć, prethodno zagrijanu na 550 °C i ostave se sve dok se ne dobije bijeli ili blijedo zeleni pepeo. Po završetku spaljivanja lončići se stavljaju u eksikator na hlađenje. Tek nakon potpunog hlađenja, što zahtijeva stajanje od najmanje 1 sata, lončići se važu.

Izračun: [1]

$$\%pepeo = \frac{(m3 - m1)}{(m2 - m1)} * 100$$

m1-masa prazne posudice (g)

m2-masa posudice s uzorkom prije sušenja(g)

m3-masa posudice s pepelom (g)

3.2.5. Određivanje pH

Oko 10 g usitnjenog i homogeniziranog fileta se stavi u laboratorijsku čašu u koju se doda 100 ml destilirane vode, te se promiješa sa staklenim štapićem. Mjerenje započinje uranjanjem elektrode u otopinu, a završava kada se pH vrijednost ustali nakon određenog vremena. Mjerenje se provodi dva puta a krajnja vrijednost pH je srednja vrijednost ta dva mjerenja.

3.2.6. TBA

Jedan od uzroka kvarenja mesa i mesnih proizvoda (ribe i ribljih proizvoda) je lipidna oksidacija. Lipidna oksidacija odvija se na masnim kiselinama, posebice na polinezasićenim masnim kiselinama.

Oksidacijom masnih kiselina nastaju razni produkti koji mijenjaju kvalitetu proizvoda (mijenja se boja, aroma, okus, tekstura a čak i nutritivna vrijednost).

Primarni produkti autoksidacije su hidroperoksidi. Njihovom rezgradnjom nastaju sekundarni produkti kao pentanal, heksanal, 4-hidroksinonenal i malondialdehid (MDA).

TBA test:

Test tiobarbiturne kiseline se koristi za detekciju oksidacije nezasićenih masnih kiselina i masti. Ovisi o razvoju crvenog pigmenta koji nastaje reakcijom TBA s MDA.

Kao mjera za stupanj oksidacije koristi se TBA vrijednost koja se izražava kao broj mg MDA u 100 g uzorka.

Postupak:

Odvaži se 20g usitnjenog uzorka i stavi u čašu od 100ml u koju se doda 40ml 7.5%-tne trikloroctene kiseline. Uzorak i trikloroctena kiselina se dobro homogeniziraju na Ultraturaxu te se ostave 30 minuta da odstoje. Nakon 30 minuta svi uzorci se filtriraju u Erlenmayereve tikvice te se iz svake tikvice prenese 5ml filtrata u shottice. U shotticu namijenjenu za slijepu probu umjesto 5ml uzorka stavi se 5ml vode. Nakon toga, u svaku se shotticu doda po 5ml otopine tiobarbiturne kiseline. Tube se zatvore te se stave u parnu kupelj na 100 °C točno 40 minuta. Nakon 40 minuta zatvorene se tube brzo se ohlade pod vodom te im se na spektrofotometru odredi valna duljina na 538nm.

Nakon određivanja valne duljine, koncentraciju malondialdehida odredimo pomoću baždarnog pravca (Slika 10.)

Izračun:

[1]

$$n(MDA)u\ 5\ ml\ ekstrakta = \frac{A_{538}}{0,0816}$$

[2]

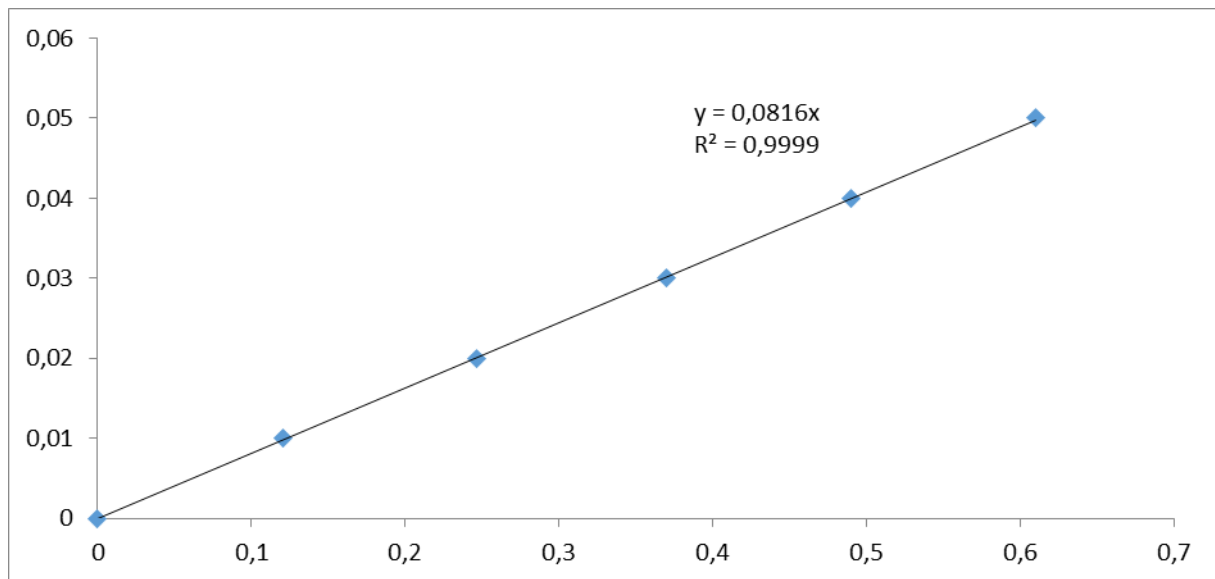
$$V(ekstrakt) = \frac{w(voda) * m(uzorak)}{100} + V(TCA)$$

[3]

$$n(\text{MDA}) \text{ u } 100 \text{ g uzorka} = \frac{n(\text{MDA}) \text{ u } 5 \text{ ml ekstrakta} * V(\text{ekstrakt})}{5 * m(\text{uzorak})} * 100$$

[4]

$$\text{TBA vrijednost} = n(\text{MDA}) \text{ u } 100 \text{ g uzorka} * 0,072$$



Slika 10. Baždarni dijagram (vlastiti izvor)

3.2.7. Statistička obrada podataka

Svaki uzorak je analiziran u četiri paralele nakon čega su određene srednje vrijednosti i standardne devijacije za parametre udjela vode, proteina, masti, pepela, pH i stupnja oksidacije masti. Rezultati su analizirani jednosmjernom analizom varijance (one-way ANOVA) i Tukey post-hoc testom uz razinu značajnosti $P < 0,05$. Statistička obrada podataka provedena je u računalnom programu SPSS verzija 9.0 (SPSS, Chicago, IL, USA). Rezultati analize i statističke obrade prikazani su u poglavlju rezultati i rasprava.

4. REZULTATI I RASPRAVA

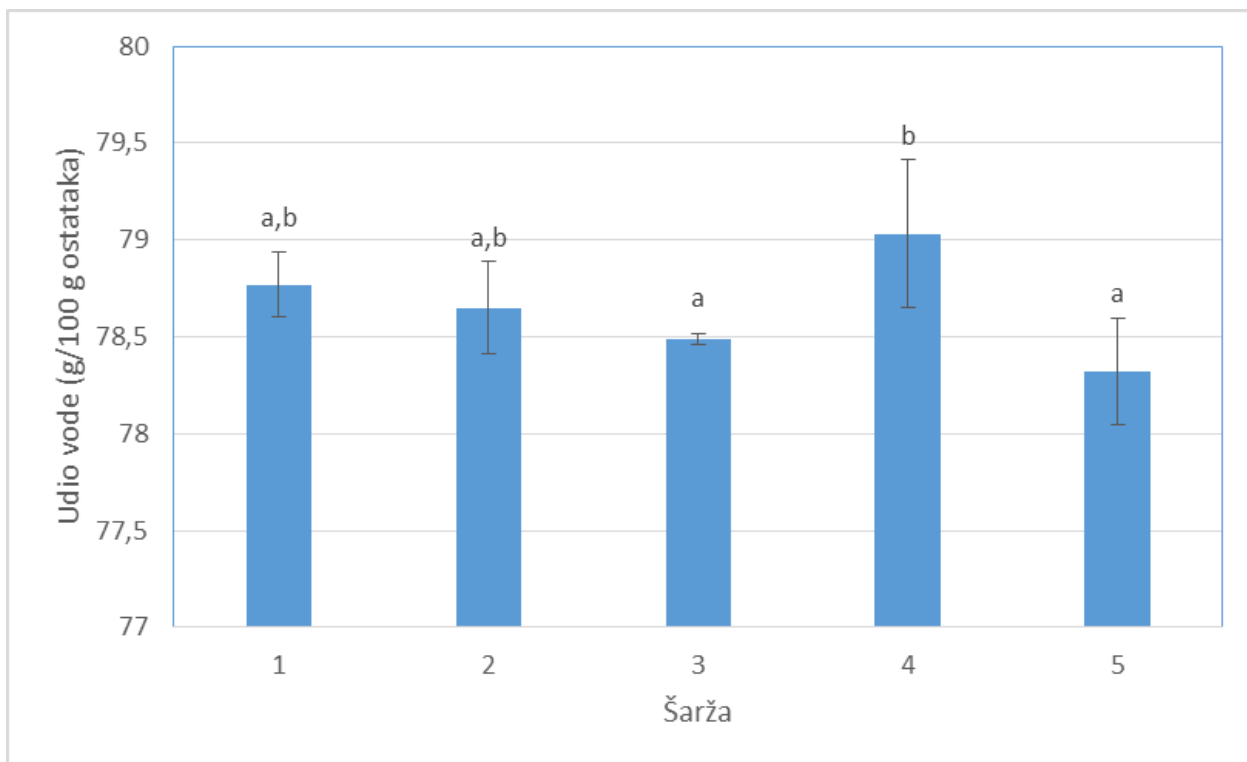
U prvom dijelu ovog poglavlja ustvrditi će se sličnosti te razlike između uzoraka unutar šarži te između samih šarži. Nakon toga će se rezultati analize ovoga rada usporediti sa sličnim istraživanjima. Zadnji dio rasprave sadrži načine zbrinjavanja nusproizvoda nakon prerade te proizvode koji mogu nastati njihovom daljnjom preradom.

4.1. Rezultati vlastitog rada

U Tablicama 7-12 su prikazani rezultati mjerenja svih šarži za svaki pojedini parametar. Srednja vrijednost i standardna devijacija svih analiziranih parametara s obzirom na šaržu su prikazane na slikama 11-16.

Tablica 7. Udio vode lignji *Loligo gahi* (g/100 g ostataka) različitih šarži

Mjerenje	Šarža				
	1	2	3	4	5
1	78,73	78,83	78,48	79,30	78,62
2	78,66	78,32	78,48	79,22	78,03
3	79,02	78,62	78,48	78,47	78,48
4	78,68	78,82	78,54	79,14	78,14

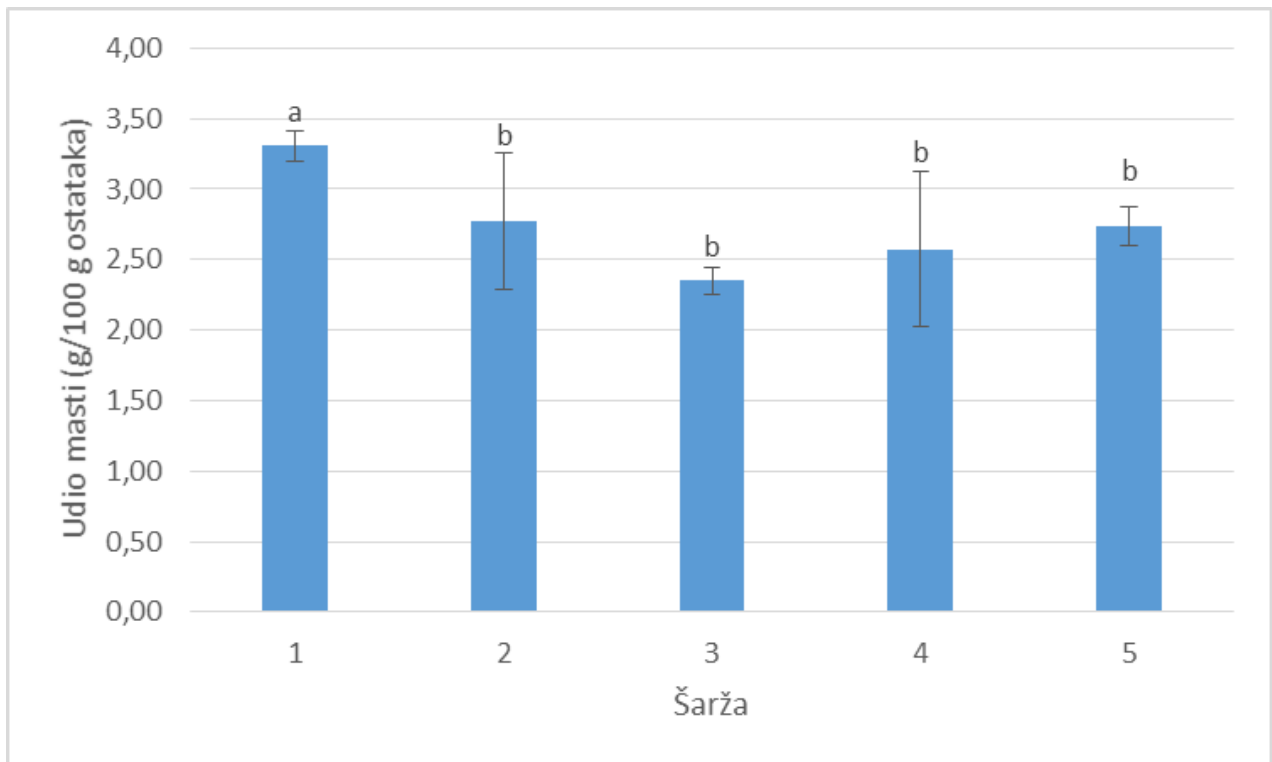


Slika 11. Srednja vrijednost i standardna devijacija udjela vode lignji *Loligo gahi* različitih šarži

Udjel vode (Tablica 7.) u svim uzorcima se kreće između 78-79,2 g/100 g ostataka, što upućuje na male oscilacije između uzoraka.

Tablica 8. Udio masti lignji *Loligo gahi* (g/100 g ostataka) različitih šarži

Mjerenje	Šarža				
	1	2	3	4	5
1	3,33	3,21	2,41	2,55	2,60
2	3,42	3,17	2,22	2,65	2,67
3	3,16	2,33	2,33	2,56	2,77
4	3,33	2,37	2,44	2,52	2,92

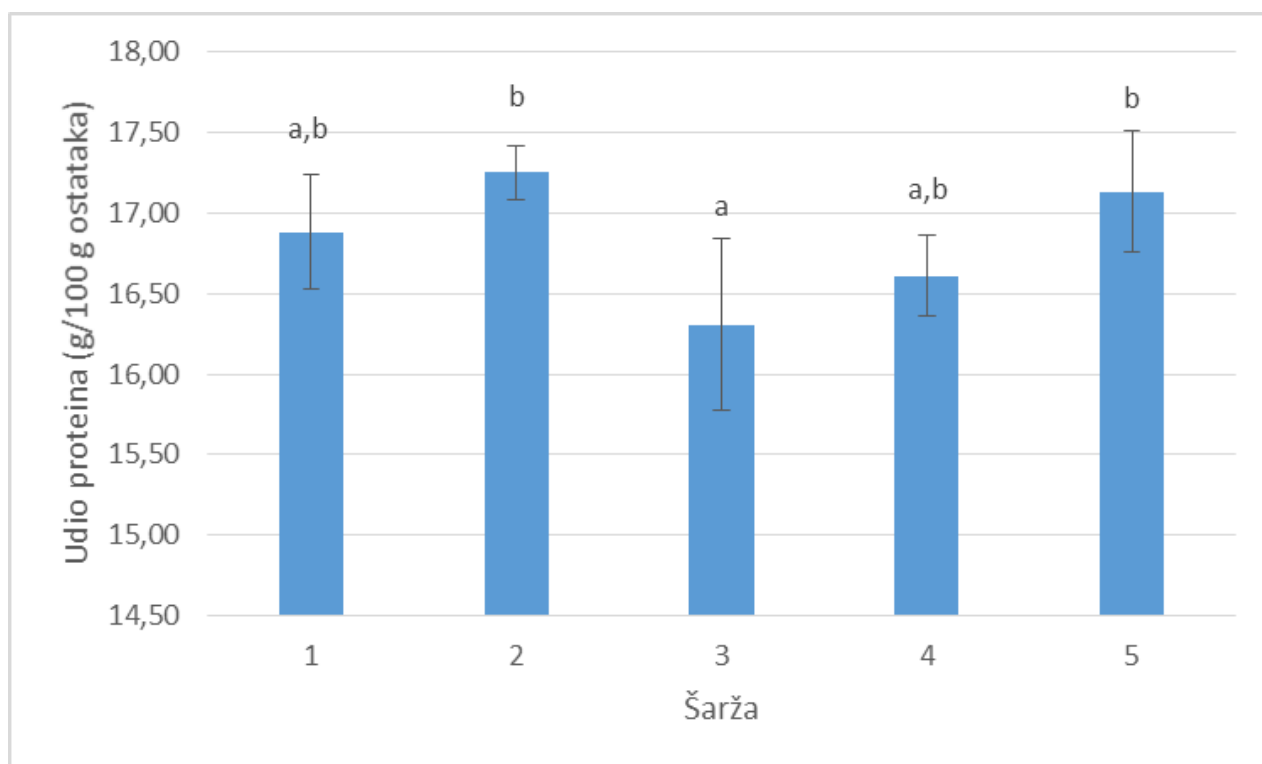


Slika 12. Srednja vrijednost i standardna devijacija udjela masti lignji *Loligo gahi* različitih šarži

U tablici 8. prikazan je udjel masti iz koje je utvrđeno da svi uzorci iz šarže broj 1, te uzorci jedan i dva iz šarže broj 2 pokazuju veće vrijednosti u odnosu na ostale rezultate. Uzorci tri i četiri iz šarže broj 2 te ostali uzorci iz šarži 3,4 i 5 pokazuju ujednačen rezultat udjela masti. Također udjel masti kod svih uzoraka je veći u odnosu na samo mišićje lignje koje se u prosjeku kreće od 1-2 g/100 g ostataka (USDA, 2003). Može se zaključiti da je otpad nakon prerade bogatiji mastima u odnosu na mišićje krakova i plašta.

Tablica 9. Udio proteina lignji *Loligo gahi* (g/100 g ostataka) različitih šarži

Mjerenje	Šarža				
	1	2	3	4	5
1	16,51	17,16	17,05	16,24	17,43
2	16,76	17,46	16,28	16,74	17,25
3	17,36	17,31	15,80	16,69	16,58
4	16,90	17,08	16,11	16,78	17,28

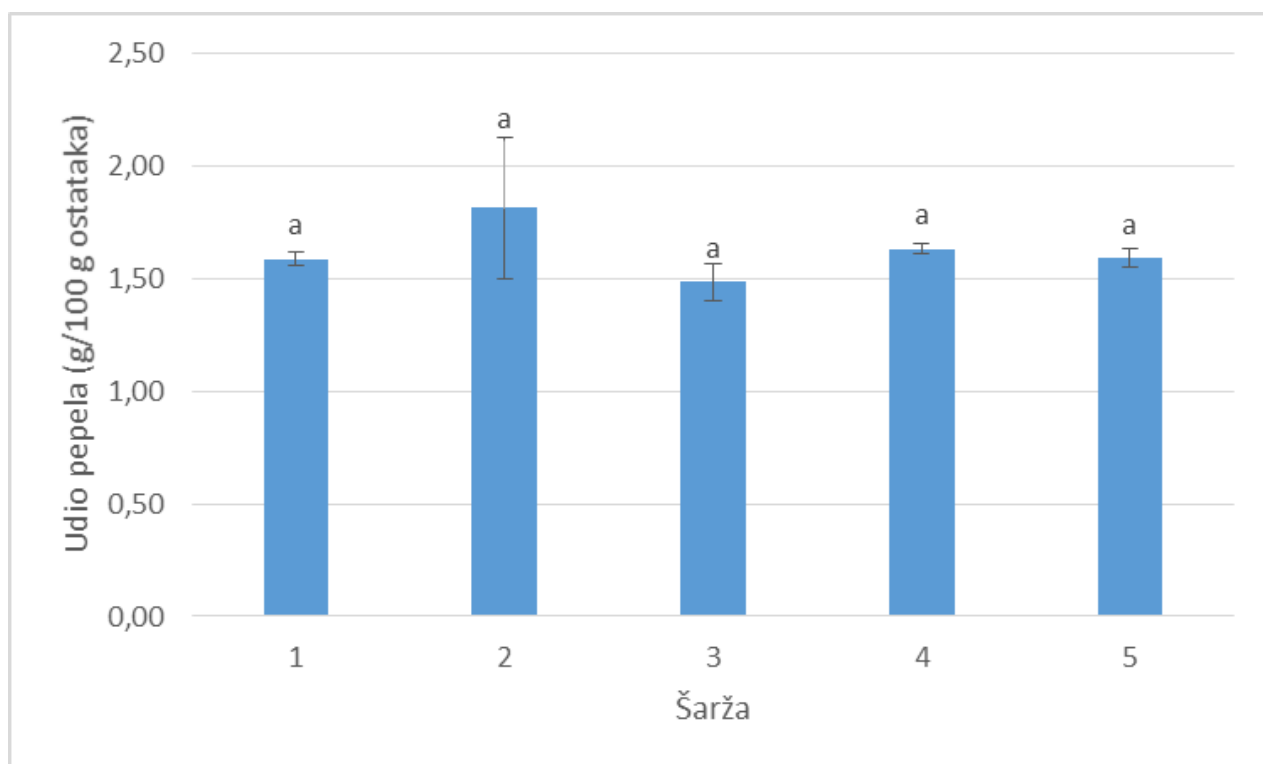


Slika 13. Srednja vrijednost i standardna devijacija udjela proteina lignji *Loligo gahi* različitih šarži

Udio proteina (Tablica 9.) sličan je kod svih uzoraka. Razlika u udjelu kreće se u intervalu do 1 g/100 g ostataka, osim kod šarže broj 3 gdje je kod uzorka tri izmjerena vrijednost bila ispod 16 g/100 g ostataka.

Tablica 10. Udio pepela lignji *Loligo gahi* (g/100 g ostataka) različitih šarži

Mjerenje	Šarža				
	1	2	3	4	5
1	1,63	2,28	1,37	1,60	1,58
2	1,57	1,69	1,52	1,63	1,64
3	1,56	1,65	1,49	1,65	1,55
4	1,59	1,64	1,56	1,65	1,60



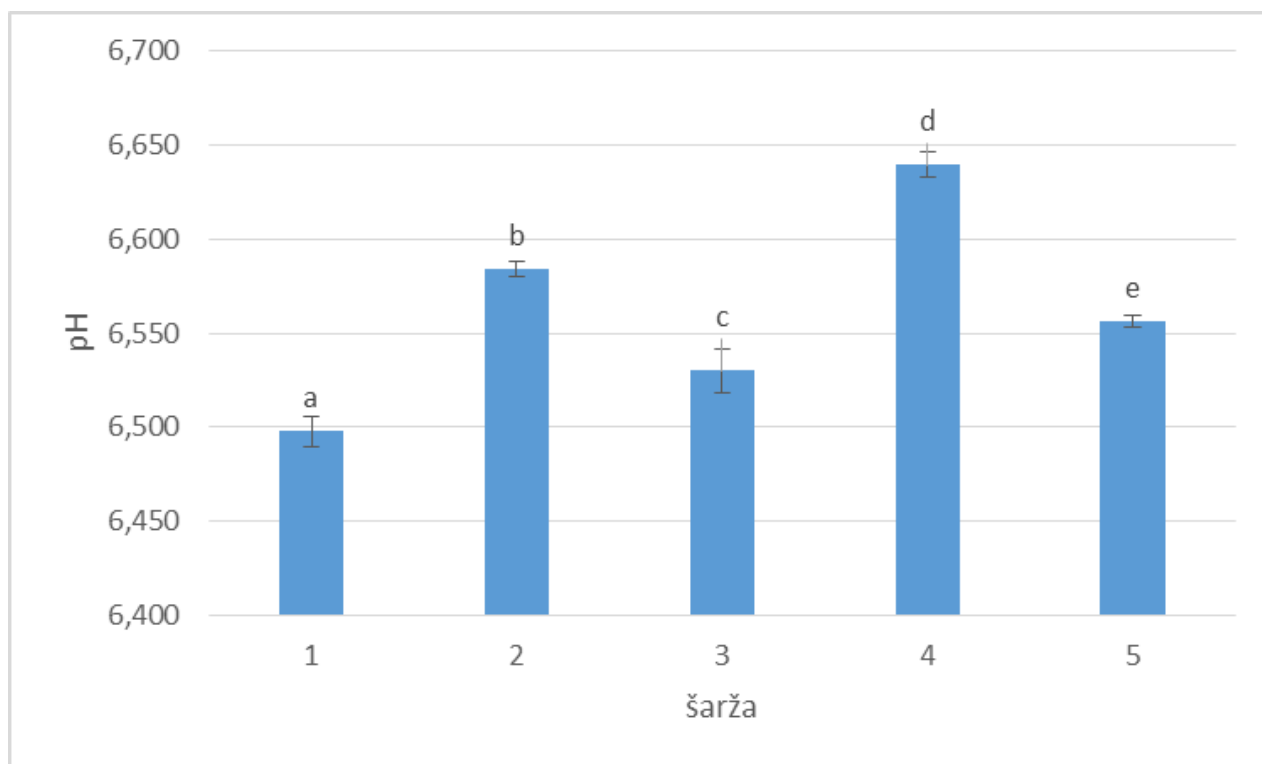
Slika 14. Srednja vrijednost i standardna devijacija udjela pepela lignji *Loligo gahi* različitih šarži

Udjel pepela iz tablice 10. ne pokazuje značajnije odstupanje između uzoraka. Udjel se kreće između 1,5-1,6 g/100 g ostataka. Jedno mjerenje iz šarže broj 2 odskaka sa vrijednošću od 2,3 g/100 g ostataka koje je ujedno i maksimalna vrijednost od svih mjerenja. Uzorci unutar šarže broj 3 pokazuju nešto nižu vrijednost u odnosu na ostale šarže, najniža vrijednost je izmjerena

upravo na jednom od uzoraka iz te šarže. Također može se zaključiti da otpad od liganja ima jednaku koncentraciju mineralnih tvari kao i mišićje liganja (1,5 g/100 g) koje se koristi za prehranu ljudi (Zalantos i sur., 2006)

Tablica 11. Vrijednosti pH lignji *Loligo gahi* različitih šarži

Mjerenje	Šarža				
	1	2	3	4	5
1	6,492	6,581	6,543	6,642	6,560
2	6,491	6,581	6,537	6,648	6,554
3	6,502	6,585	6,519	6,635	6,557
4	6,507	6,589	6,521	6,634	6,555

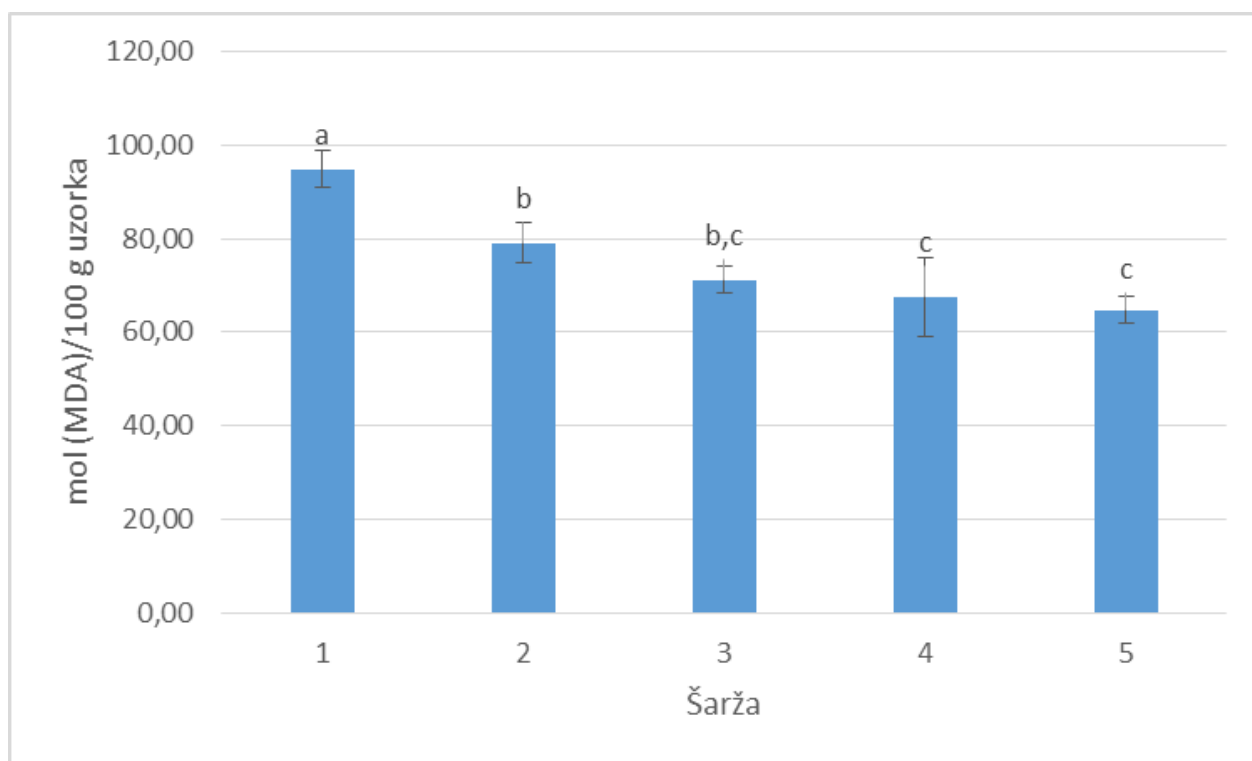


Slika 15. Srednja vrijednost i standardna devijacija pH lignji *Loligo gahi* različitih šarži

U tablici 11. prikazana je vrijednost pH svih uzoraka za svaku pojedinu šaržu, rezultat su vrijednosti koje se kreću u rasponu od 6,49-6,65. Gledajući rezultate mjerenja kroz svaku šaržu pojedinačno može se ustvrditi da su vrijednosti ponavljajuće te da nema većih odstupanja unutar šarži. Najniže vrijednosti utvrđene su kod šarže broj 1, a najveće kod uzoraka iz šarže broj 4. Kod liganja se u promjenama tijekom skladištenja ne stvara mliječna kiselina nego oktopin koji ne dovodi do pada pH..

Tablica 12. Vrijednost oksidacije masti (mol(MDA)/100 g uzorka) lignji *Loligo gahi* različitih šarži

Mjerenje	Šarža				
	1	2	3	4	5
1	97,11	83,78	70,41	60,92	61,77
2	89,14	73,82	70,87	59,98	62,92
3	96,63	78,00	68,44	72,17	66,72
4	96,67	80,73	75,12	77,10	67,74



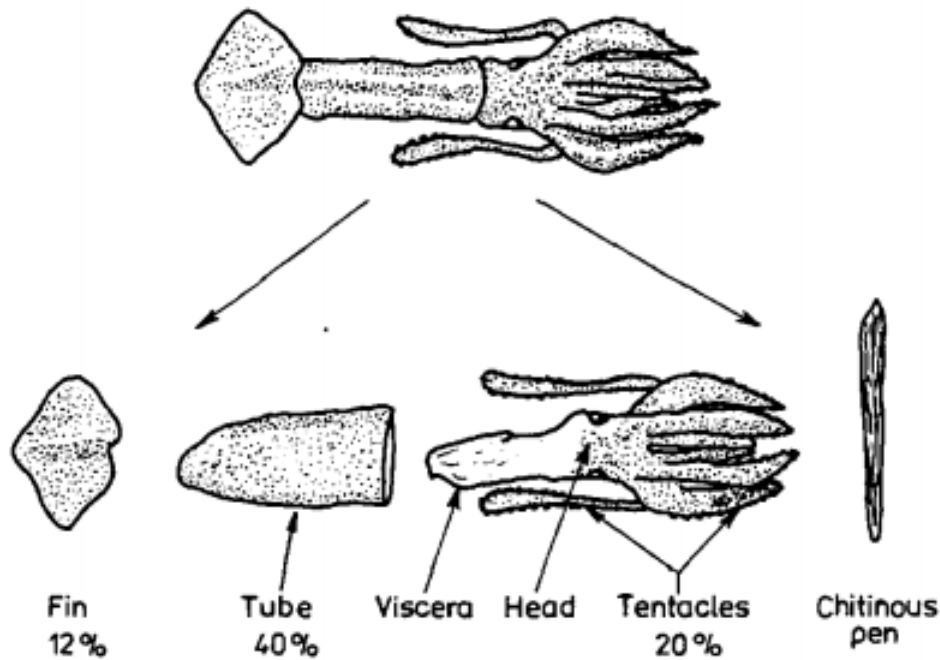
Slika 16. Srednja vrijednost i standardna devijacija oksidacije masti lignji *Loligo gahi* različitih šarži

Stupanj oksidacije masti pokazao se kao najvarijabilnija vrijednost. To se može povezati uz različitu koncentraciju masti između šarži. Odnos koncentracije masti i stupnja oksidacije je djelomično proporcionalan. Tako najveći stupanj oksidacije je utvrđen kod šarže broj 1 koji je imao i najviše masti, a najniži stupanj kod šarže broj 5 koji je imao niski udio masti (Tablica 12.). Iz dobivenih rezultata nije moguće sa sigurnošću utvrditi kakva je ovisnost oksidacije masti između šarži. Razlike rezultata uzoraka unutar svake od pojedinih šarži mogu se proizlaziti zbog slabije homogenizacije uzorka. Zaključno jedino što se može utvrditi je to da šarže sa većim udjelom masti pokazuju i veći stupanj oksidacije i obratno. Kako su to masti koje obiluju EPA i DHA, moguće da bi se njihovom ekstrakcijom dobio vrijedni supstrat za stočnu i riblju hranu, no u tom slučaju treba pravilno provoditi postupke manipulacije ostacima da se spriječe promjene koje mogu nastati kod dugotrajnog skladištenja (oksidacija masti). Rezultati nisu dovoljno precizni kako bi se moglo ustvrditi koliko duljina skladištenja utječe na intenzitet oksidacije masti.

Gledano kroz odvojenu analizu svakog parametra između šarži utvrđene su statistički značajne razlike u udjelu vode i proteina te u vrijednostima pH i stupnju oksidacije masti (Slika 11,12,15 i 16). Kod udjela masti samo se jedna šarža statistički značajno razlikuje od ostalih, dok analiza pepela pokazuje da nema statistički značajne razlike između šarži. Unutar šarže broj 3 utvrđeno je kako ima najniže vrijednosti za udio proteina, masti te pepela u odnosu na druge šarže, ali unatoč tome nema i najviši udio vode što bi se trebalo očekivat. Udio proteina i masti predstavljaju značajnije parametre prema količini koji ukazuju na to da su ostatci lignji nakon prerade podobni za daljnju preradu. Može se ustvrditi da šarže koje imaju veći udio vode imaju manji udio proteina te obratno. S obzirom na dobivene rezultate može se ustvrditi da je stupanj oksidacije veći kod šarži s većim udjelom masti. Mjereni parametar pH je pokazao približno neutralne vrijednosti pa ga nije potrebno razmatrati u daljnjim postupcima obrade. Ostale povezanosti između parametara kod ispitivanih šarži nisu utvrđene.

4.2. Usporedba rezultata sa drugim istraživanjima, te mogućnosti zbrinjavanja ostataka nakon prerade s obzirom na sličnosti u kemijskom sastavu

Tijekom primarne prerade lignje se peru vodom te se odvajaju jestivi i nejestivi dijelovi. Tijelo se odvaja na plašt (odvojen od peraja ili zajedno s perajama) i krakove koji pripadaju jestivom dijelu, te na glavu, utrobu i rožnati listić koji pripadaju nejestivim dijelovima (Slika 9). Udio jestivih dijelova kreće se od 60-80 % na ukupnu masu, a ovise o vrsti, veličini jedinke te spolnoj zrelosti (Sikorski i Kołodziejska, 1986). Nejestivi dijelovi su nusproizvodi koji se dalje mogu prerađivati ili se zbrinjavaju bez negativnih učinaka za okoliš. Prosječan udio jestivih i nejestivih dijelova prikazan je u tablici 13.



Slika 17. Dijelovi lignje nakon prerade (Sikorski i Kołodziejaska, 1986)

Sporazumom koji je potpisan u Londonu 1996, zabranjeno je bacanje otpadnog materijala proizvoda ribarstva u mora i oceane. To je dovelo do velikog problema u zbrinjavanju takvog otpada jer se do tada nije vodilo puno računa o njegovom saniranju. Tradicionalno se takav otpad počeo zbrinjavati kombinacijom procesa odvajanja topljivih komponenata od netopljivih, kuhanja, koncentriranja te sušenja čiji je rezultat bila praškasta hrana za ribe. U novije doba uz tradicionalne metode razvili su se i novi načini zbrinjavanja. Jedna od alternativnih metoda je hidroliza u subkritičnoj vodi. Rezultat hidrolize su vrijedne sirovine za industriju kao što su amino kiseline, nezasićene masne kiseline, lipidi, proteini te ugljikohidrati. Ova metoda je neštetna za okoliš, učinkovita te ekonomična (Uddin, i sur., 2010). Ostali proizvodi koji se nastaju iz ostataka su gnojiva, dodatci za prehranu životinja, antioksidanti, kozmetički proizvodi te mnogi drugi o kojima će biti više riječi dalje u tekstu.

Tablica 13. Udjel jestivih i nejestivih dijelova lignji nakon prerade (Joseph i sur., 1987)

Dio lignje	%
Pláš	48
Glava i krakovi	25
Peraja	15
Utroba	8
Koža	3
Rožnati listić	1

U istraživanju koje su proveli Joseph i sur. (1987) kemijski sastav otpada od lignje prikazan je u tablici 14. Utvrđene su razlike između tih rezultata te rezultata u ovome radu. Razlike proizlaze iz činjenice da su uzorci u tome radu prikupljeni tijekom različitih razdoblja tijekom godine, također je prilikom analize uklonjena utroba što objašnjava niski udio masti. Dodatne razlike moguće su zbog razlika u vrsti liganja te ribolovnom području. Ipak može se utvrditi da je kvaliteta kemijskog sastava ostataka lignje *Loligo gahi* podobna za daljnju preradu.

Tablica 14. Kemijski sastav (%) otpada lignji (glava, krakovi, koža i peraje (Joseph i sur.,1987)

Uzorak	1 skladištene kroz duži period	2 skladištene kroz kraći period	3 svježi uzorci
Voda	82,54	78,26	79,26
Protein	16,00	19,20	19,77
Mast	0,85	0,72	0,92
Pepeo	1,08	1,19	0,98

Kod istraživanja koje je koristilo otpad od liganja za proizvodnju silaže kao dodatka prehrani stočnih životinja utvrđen je kemijski sastav prikazan u tablici 15.

Tablica 15. Kemijski sastav otpada nakon prerade lignji (Martin Xavier i sur., 2016)

Parametar	Vrijednost (g/100 g)
Voda	81,27 ± 0,39
Protein	10,84 ± 0,34
Mast	0,73 ± 0,02
Pepeo	0,41 ± 0,02

Srednje vrijednosti su određivane analizom tri zasebna mjerenja. Utvrđene razlike između tih i vlastitih rezultata su veća koncentracija vode i mineralnih tvari, dok je udio proteina i masti bio niži. Martin Xavier i sur. (2016) proučavali su upotrebljivost ostataka liganja za proizvodnju silaže uz dodatak određene koncentracije metanske kiseline pri čemu se dodana koncentracija od 3% pokazala kao najbolja. Za proizvodnju silaže su uz otpad liganja koristili i dodatak pšeničnih mekinja. U tablici 16. prikazan je kemijski sastav pšeničnih mekinja, silaže od liganja te sastav konačnog proizvoda.

Tablica 16. Kemijski sastav pšeničnih mekinja, silaže od liganja te njihove mješavine nakon sušenja (Martin Xavier i sur., 2016)

Parametar	Pšenične mekinje (g/100 g)	Silaža od ostatka liganja (g/100 g)	Mješavina pšeničnih mekinja i silaže (g/100 g)
Voda	10,03 ± 0,19	81,52 ± 0,28	8,29 ± 0,33
Proteini	15,99 ± 0,65	10,39 ± 0,22	26,15 ± 0,57
Masti	1,29 ± 0,03	0,73 ± 0,01	1,82 ± 0,03
Pepeo	14,79 ± 0,78	0,40 ± 0,03	11,02 ± 0,28
Ugljikohidrati	57,90 ± 1,23	ND	46,17 ± 0,52
Hitin	ND	4,25 ± 0,20	6,03 ± 0,19

Tijekom procesa hidrolize pri proizvodnji silaže ustanovljen je stupanj hidrolize od 60% u odnosu na ukupne proteine. Masti i mineralne tvari su u niskim udjelima pa njihove promjene nisu bile značajne za proces proizvodnje. Rožnati listić kao izvor hitina je značajan jer u stočnoj hrani ima ulogu faktora rasta. Usporedbom rezultata analize kemijskog sastava može se utvrditi da se otpad lignje *Loligo gahi* može koristiti kao dodatak za proizvodnju stočne hrane. Osim za

proizvodnju stočne hrane nutritivni sastav je povoljan i za proizvodnju riblje hrane koja se upotrebljava za uzgoj riba posebice u periodu razvoja larvi (Lian i sur., 2005).

U istraživanju kojeg su proveli Gencbay i Turhan (2016), odredili su kemijski sastav i nutritivnu vrijednost inćuna (*Engraulis encrasicolus*). Kemijski sastav proteina ostataka glave, utrobe i trupa bez mišićja iznosio je 13,39, 12,05 te 16,47 g/100 g uzorka, a udio masti istim redom 10, 23,9 i 15,5 g/100 g uzorka. Iako je udio masti ostataka lignji niži nego kod riba, sadrži veći udio omega 3 masnih kiselina (Zalantos i sur., 2006). Ostatci prerade inćuna koriste za dobivanje ribljeg brašna, a riblji otpad se općenito smatra najboljom hranom za životinje zbog visokog udjela omega 3 masnih kiselina. Usporedbom udjela proteina i masti iz toga istraživanja te rezultatima iz ovoga rada možemo ustvrditi da je otpad lignje bogat proteinima koji bi se mogli koristiti kao dodatak za životinjsku hranu.

Isti zaključak moguće je donijeti prema istraživanju koje je proveo Bechtel 2003. Analiza osnovnog kemijskog sastava ostataka aljaške kolje (*Gadus chalcogrammus*), pacifičkog bakalara (*Gadus macrocephalus*) te lososa (*Oncorhynchus gorbuscha*) prikazana je u tablici 17. Zaključak toga istraživanja je bio da bi se ostatci tih vrsta mogle koristiti u daljnjoj proizvodnji proizvoda dodane vrijednosti kao što su proteinski prahovi, hidrolizat proteina, riblje ulje itd. Usporedbom vrijednosti iz tablice 17. sa rezultatima kemijskog sastava iz ovoga rada utvrđene su određene sličnosti. Ostatci lignji imaju čak viši udio proteina u odnosu na riblje ostatke, a udio masti je bio niži samo u odnosu na ostatke utrobe riba. Iz svega proizlazi da su ostatci lignji nakon prerade jednako vrijedni kao i ostatci prerade riba u pogledu daljnje prerade.

Tablica 17. Kemijski sastav glava, utrobe i trupova aljaške kolje, pacifičkog bakalara i lososa (Bechtel, 2003)

	Kemijski sastav (g/100 g uzorka)			
	Voda	Proteini	Masti	Pepeo
	Aljaška kolja			
Glave	79,9	15,2	1,2	4,6
Utroba	63,5	15,2	19,1	1,6
Trupovi	80,9	16,3	0,9	3,4
	Pacifički bakalar			
Glave	80,2	16,4	0,9	4,2
Utroba	76,5	13,0	8,1	2,0
Trupovi	81,0	15,8	0,6	3,9
	Losos			
Glave	71,8	13,9	10,9	3,4
Utroba	81,2	15,3	2,0	1,7
Trupovi	ND	ND	ND	ND

Drugi primjer rješavanja otpada lignji nakon prerade donosi istraživanje Fetter i sur. (2013) koji su ispitivali kvalitetu tla te trave za čiji su rast koristili kemijski sintetizirano gnojivo te organsko gnojivo dobiveno hidrolizom ostataka glave, peraja, utrobe te dijelova mišićja nakon prerade lignji. Organsko gnojivo je korišteno u dva oblika, tekućem te granuliranom. Oba oblika su davali ujednačene i visokokvalitetne rezultate kada su uspoređivani sa kemijski sintetiziranim gnojivom koje se primjenjivalo u istim količinama. Razlika u tretmanu između organskog i kemijski sintetiziranog gnojiva bila je u povećanoj mikrobnjoj aktivnosti u tlu. Mikrobnja aktivnost može utjecati na bržu dostupnost mineralnih i nutritivnih komponenata potrebnih za rast biljaka. Zaključak istraživanja je da bi se ostatci liganja nakon prerade mogli koristiti za proizvodnju organskog gnojiva čime bi se ujedno smanjila količina otpada te utjecaj na okoliš.

Razvoj novih tehnologija, instrumenata i metoda omogućuje detaljnije proučavanje te informacije o tvarima iz prirode. Niz takvih istraživanja dovela su do brojnih spoznaja o pozitivnim učincima komponenata crnila lignje. Crnilo je također dio ostataka nakon prerade lignje koji se donedavno nije iskorištavao. Pregledni članak koji su pripremili Jismi i sur.

(2018) donosi informacije o farmaceutskim učincima crnila lignje. Prema saznanjima crnilo je bogato antioksidacijskim spojevima, te sadrži niski udio masti. Crna boja potječe od melanina koji je u visokom udjelu. Pozitivni farmaceutski učinci crnila prikazani u ovome radu su antikancerogeno, antitoksično, antioksidacijsko, antihipertenzijsko, antimikrobno djelovanje, pomaže kod disfunkcija maternice, hematopoetski i hemostatski učinak itd. Može se zaključiti da bi uz dodatna istraživanja te provjeru dosadašnjih crnilo tinte moglo naći komercijalnu upotrebu u medicini te farmaciji.

Detaljnije analize kemijskog sastava otpada lignji nakon prerade dovele su do spoznaja koje su korištene za dobivanje novih proizvoda. Pregledni članak kojega su donijeli Wang i sur. (2019) pokazuje količinu mogućih rješenja za zbrinjavanje ostataka lignji nakon prerade (Tablica 18.)

Tablica 18. Iskorištenje nusproizvoda dobivenih preradom lignji (Wang i sur., 2019)

Nusproizvod	Tretman	Proizvod
Utroba	Autolitički procesi	Antioksidacijski peptidi
Glava	Enzimaska hidroliza	Slatke, umami aminokiseline
Koža	Otapanje u kiselini/pepsinu	Kolagen
Koža	Enzimaska hidroliza	Hidrolizat gelatina
Utroba, glava, koža	Endogena proteoliza	Hidrolizati lignje
Utroba, glava, koža	Brza fermentacija	Umak za ribu s niskim udjelom soli
Hepatopankreas	Ekstrakcija	Karboksipeptidaze
Utroba	Hidroliza u subkritičnoj vodi	Ulja i masti
Rožnati listić	Kemijski	Hitin
Rožnati listić	Kemijski	Hitozan
Rožnati listić	Bakterije mliječne kiseline	Bio gnojiva, proteaze
Crnilo	Bez tretmana	Antioksidanti
Crnilo	Bez tretmana	Antineoplastici
Crnilo	Kemijski	Antitumorsko djelovanje
Crnilo	Kemijski	Funkcionalni spojevi
Crnilo	Kemijski	Antihipertenzivi
Crnilo	Melanin-Fe	Pomaže kod nedostatka željeza u krvi

Isplativost prerade ostataka ovisi i o količini dostupne sirovine. Budući da je količina prerade liganja u Hrvatskoj mala, količine ostataka nedovoljne su za isplativost daljnje prerade. Uspostavom sabirnog centra za više zemalja vjerojatno bi bilo moguće osigurati dovoljnu količinu ostataka prerade kao sirovine.

5. ZAKLJUČCI

1. Rezultati kemijske analize ostataka lignje *Loligo gahi* (glava, unutrašnji organi, dijelovi mišićja te rožnati listić) imaju viši udio proteina i masti nego analizirani ostatci u dostupnoj literaturi.
2. Rezultati kemijskog sastava potvrđuju da se ostatci nakon prerade mogu koristiti u daljnjim procesima prerade kao primjerice za proizvodnju riblje hrane, organskog gnojiva, dodatka za proizvodnju stočne hrane itd.
3. Kod prerade ostataka za proizvodnju hrane za životinje potrebno je osigurati da ne dođe do oksidacije masti tijekom skladištenja i manipulacije sirovinom jer to ne utječe samo na smanjenje udjela omega 3 masnih kiselina nego pridonosi i negativnom okusu proizvoda.

6. LITERATURA

Arkhipkin, A., Barton, J., Wallace, S., Winter, A. (2013). Close cooperation between science, management and industry benefits sustainable exploitation of the Falkland Islands squid fisheries. *J. Fish Biol.* **83**, 905-920.

Barton, J. (2002). Fisheries and fisheries management in Falkland Islands Conservation Zones. *Aquat Conserv.* **12**, 127–135.

Bechtel, P.J. (2003). Properties of different fish processing by-products from pollock, cod and salmon. *J. Food Process. Pres.* **27**, 101–116.

Bone, Q., Pulsford, A., & Chubb, A. D. (1981). Squid mantle muscle. *J. Mar. Biol. Assoc. UK.*, **61**, 327-341.

Cardoso, C., Lourenco, H., Afonso, C., Nunes, M. L., 2012. Risk assessment of methylmercury intake through cephalopods consumption in Portugal. *Food Addit. Contamin.* **29**, 94–103.

FAO (2003) < http://www.fao.org/fishery/docs/maps/world_2003.gif> Pristupljeno 12. lipnja 2019.

FAO (2017) Growing cephalopods demand, tighter supplies and record prices, FAO - Food and agriculture organisation of the United Nations, Rome < <http://www.fao.org/in-action/globefish/market-reports/resource-detail/en/c/1071597/>>, Pristupljeno 10. lipnja 2019.

FAO (2018) FAO yearbook, Fishery and Aquaculture Statistics 2016, FAO – Food and agriculture organisation of the United Nations , Rome

FAO (2019) Octopus prices hit the ceiling of consumer resistance, FAO - Food and agriculture organisation of the United Nations, Rome < <http://www.fao.org/in-action/globefish/market-reports/resource-detail/en/c/1189928/>>, Pristupljeno 10. lipnja 2019.

Fetter, J. C., Brown, R. N., Amador, J. A. (2013) Effectiveness of Squid Hydrolysate as a Home Lawn Fertilizer, *HortScience*, **48** , 380-385.

Freezing and refrigerated storage in fisheries (1994) Food and agriculture organisation of the United Nations, Rome

Gencbay, G., & Turhan, S. (2016). Proximate Composition and Nutritional Profile of the Black Sea Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) Whole Fish, Fillets, and By-Products. *J. Aquat. Food Prod. T.* **25**, 864–874.

Ghiretti-Magaldi, A., Ghiretti, F. (1992) "The Pre-history of Hemocyanin". The Discovery of Copper in the Blood of Molluscs". *Cell. Mol. Life Sci.* **48**, 971-972.

Gomes, F., Oliveira, M., Ramalhosa, M. J., Delerue-Matos, C., & Morais, S. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial squids from different geographical origins: Levels and risks for human consumption. *Food Chem. Toxicol.* **59**, 46–54.

Jatta, G. (1986) Cefalopodi viventi nel Golfo di Napoli (sistematica) : monografia, R. Friedländer & Sohn, Berlin, str. 249-264.

Jismi J., Kumar, K., Dineshkumar, B. (2018). Squid ink and its pharmacological activities. *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*, **2**, 17-22.

Joseph, J., Prabhu, P. V., Madhavan, P. (1987) Utilisation of squid waste as meal. *Fishery Technology.* **24**, 41-43.

Kovačević, D. (2001) Kemija i tehnologija mesa i ribe, Sveučilište J.J. Strossmayer, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek.

Lee, P. G. (1995). Nutrition of cephalopods: Fueling the system. *Mar. Freshw. Behav. Phy.* **25**, 35–51.

Leksikografski zavod Miroslav Krleža (2017) Glavonošci <<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=22241>>, Pristupljeno, 10.lipnja 2019.

Lian, P. Z., Lee, C. M., Park, E. (2005) Characterization of Squid-Processing Byproduct Hydrolysate and Its Potential as Aquaculture Feed Ingredient, *J. Agric. Food Chem.* **53**, 5587-5592.

Martin Xavier, K. A., Geethalekshmi, V., Senapati, S. R., Mathew, P. T., Joseph, A. C., Ramachandran Nair, K. G. (2016). Valorization of Squid Processing Waste as Animal Feed Ingredient by Acid Ensilaging Process. *Waste Biomass Valori.* **8**, 2009–2015.

Otwell, W. S., Hamann, D. D. (1979) Textural characterization of squid (*Loligo pealei* L.): Instrumental and panel evaluations. *J. Food Sci.* **44**, 1636–1643.

- Phillips, K. L., Nichols, P. D., & Jackson, G. D. (2002). Lipid and fatty acid composition of the mantle and digestive gland of four Southern Ocean squid species: implications for food-web studies. *Antarc. Sci.* **14**, 216.
- Roper, C. F. E., Sweeney, M. J., Nauen, C. E. (1984) FAO Species Catalogue Vol. 3. Cephalopods of The World An Annotated and Illustrated Catalogue of Species of Interest to Fisheries, FAO - Food and agriculture organisation of the United Nations, Rome, str. 92.
- Sikorski, Z. E. & Kolodziejska, I. (1986) The composition and properties of squid meat. *Food Chem.* **20**, 213- 224.
- Uddin, M. S., Ahn, H. M., Kishimura, H., Chun, B. S. (2010) Production of valued materials from squid viscera by subcritical water hydrolysis. *J Environ Biol.* **31**, 675-679
- USDA (2003) National Nutrient Database for standard Reference, Release 16. <<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/>>, Pristupljeno 08. lipnja 2018.
- Vega, M. A., Rocha, F. J., Guerra, A., Osorio, C. (2002) Morphological differences between the patagonian squid loligo gahi populations from the pacific and atlantic oceans. *B. Mar. Sci.* **71**, 903–913.
- Reclamation of Fishery Processing Waste: A Mini-Review, *Molecules*, **24**, 2234-2252.
- Wilbur, K. M., Young, C. (1964) Physiology of Mollusca, 1. izd., Academic Press inc., New York
- Wilbur, K. M., Young, C. (1966) Physiology of Mollusca, 2. izd., Academic Press inc., New York
- Zlatanov, S., Laskaridis, K., Feist, C., Sagredos, A. (2006). Proximate composition, fatty acid analysis and protein digestibility-corrected amino acid score of three Mediterranean cephalopods. *Mol. Nutr. Food Res.* **50**, 967–970.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Filip Hrnec

Ime i prezime studenta