

Halpikkely hulladék hasznosítása

Kovács Orsolya

Miskolci Egyetem Anyag-és Vegyészmérnöki Kar, Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet, H - 3515, Miskolc - Egyetemváros, Egyetem út 1.

University of Miskolc, Faculty of Materials and Chemical Engineering, Institute of Energy, Ceramics and Polymer Technology, H - 3515 Miskolc - Egyetemváros, Egyetem street 1.

Összefoglalás

A halpikkely Magyarországon is számottevő mennyiségben termelődő élelmiszeripari, kereskedelmi, vendéglátóipari hulladék. Korunk egyik legégetőbb problémája a környezetterhelés csökkentése, ráadásul a halpikkely számos értékes anyagot tartalmaz: többek között kollagént, hidroxipatitot, lecitint, zselatint, kitint. A hulladéklerakóban való elhelyezése tehát nem csak a környezet számára jelent terhet, hanem értékes alapanyagok pazarlását is. Megújuló bioanyagként hasznos alapanyagokká alakítható, ezzel kereskedelmi értéket hordoz. Ezen cikk célja, hogy áttekintse a halpikkely hulladék hasznosításának lehetőségeit.

Utilization of fish scale waste Summary

Fish scales are a significant food, commercial, and catering industry waste produced in considerable quantities in Hungary. Reducing environmental pollution is one of the most pressing issues of our times and fish scales contain many valuable substances: collagen, hydroxyapatite, lecithin, gelatine, chitin, among others. Disposing of them in landfills not only poses a burden on the environment, but also leads to the waste of valuable raw materials. As a renewable biomaterial, fish scale can be transformed into useful raw materials offering commercial value.

The aim of this article is to review the potential ways of utilizing the fish scale waste.

Bevezetés

Az Országos Hulladékgazdálkodási Terv egyik fő cselekvési irányként határozza meg a mezőgazdasági és élelmiszeripari nem veszélyes hulladékok hasznosításának előtérbe helyezését a lerakással szemben (*Országos Hulladékgazdálkodási Terv 2021-2027*, 2021).

Becslések szerint a világon 18-30 millió tonna feldolgozásból származó halhulladék keletkezik évente, amelynek 4 tömegszázaléka halpikkely (*Nawshad M. és mtsai, 2016; Qin és mtsai, 2022*).

A Magyarországi Halgazdálkodási Programot (MAHOP) 2015. december 7-én fogadta el az Európai

Bizottság, mellyel a hazai halgazdálkodás előtt is megnyílt az uniós források igénybevételei lehetősége az Európai Tengerügyi és Halászati Alapból (ETHAA). Az Európai Bizottság által 2022 decemberében elfogadott MAHOP PLUSZ program keretében 53,9 millió eurót, azaz 20,14 milliárd forintnyi forrást biztosítanak az ágazat számára 2027-ig, amelynek forrása 70% -ban az ETHAA, 30% -ban pedig hazai társfinanszírozás formájában történik majd. A Magyarországi Nemzeti Akvakultúra Stratégiai terve megfogalmazza: „Az édesvízi halak feldolgozása területén kiemelten fontos lenne a meglévő alaptermék- és technológiafejlesztés a kisebb importfüggőség, a fogyasztói igények hazai termékekkel történő kiszolgálása és az előállítási költségek csökkentése érdekében. (...) Fontos feladat a csomagolótechnológia fejlesztése is (*Magyarországi Nemzeti Akvakultúra Stratégiai Terve 2021-2030, 2022*).”

A halpikkely olyan bioanyag, amely alkalmas csomagolóanyagok előállítására és még számos területen használható: többek között szennyvíztisztításban, biokompatibilitása miatt az orvosi területeken, kozmetikai iparban.

Irodalmi áttekintés

A halpikkely, mint értékes alapanyag

A halpikkely gyakorlatilag a halak „páncélja”, amely kiváló mechanikai szilárdság és a szívósság kombinációját képviseli. Mikroszerkezete kiváló alapokat nyújthat biomimetikus anyagok tervezéséhez (pld. rugalmas golyóálló ruházat) (*Rawat és mtsai, 2021*).

A halpikkely 41-45% szerves összetevőkből épül fel: kollagén, zsír, lecitin, szklerotin, kitin és 38-46% szervetlen komponensekből áll: kalciumhiányos hidroxipatit, kalcium-foszfát és nyomelemek: magnézium, vas, cink, kalcium (*Qin és mtsai, 2022*).

Halpikkely alkalmazások

Néhány orvosbiológiai felhasználás

A halpikkely és származékai (hidroxipatit, kollagén, zselatin, kitozán) biokompatibilitásuk révén az orvoslás számos területén bizonyult már ígéretesnek: csontgyógyí-

tás, fogászati alkalmazások, sebgyógyítás, szaruhártya-regeneráció, szájszöveti problémák orvoslása, porcszövet regeneráció. Ezek közül a csontregeneráció, a fogorvoslás és a sebgyógyítás területén emelek ki néhány, a halpikkely hatékonyságát alátámasztó bizonyítékot.

Csontszövet regeneráció

Nawshad Muhammad és társai leírják, hogy biokompatibilis hidroxipatitot nyertek halpikkelyekből. 1-butil-3-metil-imidazolium-acetát ionos folyadékban oldották fel a halpikkelyeket, 32+/-2 %-os hozammal értékes hidroxipatitot nyertek (*Nawshad M. és mtsai, 2016*). A hidroxipatit a csontokban, fogakban is megtalálható ásványi anyag, hatalmas a jelentősége a traumatológiai, ortopédiai és fogászati implantátumok fejlesztésében.

Aylin Kara és társai halpikkely felhasználásával állítottak elő csontszövet regenerációban alkalmazható kompozit szövettámaszokat. A csonttöltő anyagként szolgáló, háromdimenziós, nanoszálal halpikkely/poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-valerát) kompozit szövettámaszok vattaszerű szerkezettel rendelkeznek. A szálaméretjük 560 ± 62 nm és 82%-os porozitás jellemzi őket. Az aprított halpikkelyeket nedves elektro-szállépezett poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-valerát) nanoszálakba építették be, majd fagyasztva szárították. A halpikkely hozzáadása javította a mechanikai tulajdonságokat, elősegítette a biomineralizációt, növelte a sejtek életképességét, az alkalikus foszfatáz aktivitását, valamint az I. típusú kollagén termelődését. Az előállított halpikkelyes kompozitok terápiás kapacitással bírnak csontszövet károsodása esetén (*Kara és mtsai, 2020*).

Fogorvoslás

A fogászatban is kulcsfontosságú a hidroxipatit szerepe a fogak remineralizációjában, védelmében. *S.V. Meenakshi és társai* halpikkelyből és baromfitojás héjából vontak ki hidroxipatitot és fogkrémet készítettek belőle, majd 15 napon át demineralizált fogakon használták. Az elektronmikroszkópos keresztmetszeti vizsgálatok szabályos dentincsatornák kialakulását mutatták, amely sikeres ásványi újraépülésre utal, a fogzománc sérüléseket is képes helyreállítani, a lyukas területeket kitölteni, tehát eredményesnek bizonyult a halpikkelyből és tojás héjből származó készítmény (*Meenakshi és mtsai, 2024*).

A pontypikkelyekből származó kollagén is ígéretesnek mutatkozik a fogászati kezeléseknél. Tanulmányok kimutatták, hogy a szarvasmarha – és sertéskollagén alkalmazása a fogorvoslásban korlátokkal jár, például a szivacsos agyvelőgyulladás, száj-és körömfájás miatt. *Dyah Nindita Carolina és társai* a kollagén izolálása céljából a pontypikkelyeket (*Cyprinus carpio L.*) savval extraháltak, majd porlasztva szárították. A pontypikkely kollagénpor jellemző paramétereit összehasonlították a vonatkozó indonéz nemzeti szabványban, a (SNI) 8076:2014-ben meghatározott, összetételre irányuló követelményekkel. Az eredmények

alapján a pontypikkelyek alkalmas kollagénpótló forrásnak ígérkeznek a fogorvoslásban (*Carolina és mtsai, 2024*).

Sebgyógyítás

Manal Shalaby és társai halpikkelyből izoláltak kollagén sebgyógyászati alkalmazásokhoz. Vizsgálták a kivont kollagén sebgyógyítási hatékonyságát, a sebösszehúzódság mértékét és szövettani eredményeit, valamint antibakteriális hatását is. Arra a következtetésre jutottak, hogy a kollagénkezelés gyorsabb, hatékonyabb sebgyógyulást eredményezett (*Shalaby és mtsai, 2019*).

Haonan Wang és kollégái halpikkelyből származó természetes hidrogél kompozit, halpikkelyzselatin (FSG) hatását vizsgálták a diabéteszes sebgyógyulás kapcsán. Tengeri sügér pikkelyéből nyerték ki az FSG-t, amely elősegítette a sejtek növekedését, szaporodását, migrációját, helyreállította a magas glükózszint miatt károsodott sejtek működését, normalizálta az akut gyulladásos választ, nagy mértékben elősegítette a sebgyógyulást diabéteszes patkányokban (*Wang és mtsai, 2024*).

Töltőanyagok

Papíripari töltőanyagként is alkalmazható a megfelelő fényesség eléréséhez. A kisebb karbonlábnyom miatt egyre nagyobb figyelmet kapnak a bioanyagok ebben az iparágban is. *Elif Ural és Emine A. Kandirmaz* különböző szemcseméretűre öröltek halpikkelyeket, majd eltérő mennyiségű halpikkelyt tartalmazó papírlapokat és nyerspapír bevonatokat állítottak elő. Ezt követően próbanyomtatásokat végeztek IGT-C1-gyel. Meghatározták a bevonatok összetételét, fizikai jellemzőit, mint például a fényességet, fényállóságot, szilárdságot, tapadási jellemzőket. Sárgasági index tekintetében a 2,5 – 10% halpikkely tartalom a megfelelő. A fényességre vonatkozóan a 10%-os halpikkely tartalommal érték el a maximum értéket. Az öregedéssel változtak a színek. A legjobb minőségű az 5%-nyi, közepesre örölt halpikkely tartamú papírbevonat volt (*Ural és Kandirmaz, 2018*).

Kwansuda Kongthong és munkatársai halpikkely hulladékból állítottak elő hidroxipatitot, majd töltőanyagként alkalmazták élelmiszer-csomagolásra alkalmas biológiailag lebomló keményítőhab tálcához. Lúgos hőkezelést alkalmaztak a hidroxipatit kinyeréséhez. A halpikkelyeket 0,1, 0,5 és 1 M koncentrációjú sósavval előkezelték, majd 2%-os nátrium-hidroxid oldattal kezelték 70 °C-on 5 órán keresztül, majd 20%-os nátrium-hidroxid oldattal egy órán át a hidroxipatit extrahálása céljából. Az 1 M-os sósavval előkezelt mintából kivont hidroxipatit rendelkezett a legkisebb szemcsemérettel ($28,24 \pm 5,20$ µm), a legnagyobb kristályossági fokkal (79%) és a legnagyobb hőstabilitással, a legnagyobb BET fajlagos felülettel ($90,80$ m²/g), valamint a legmagasabb fehérséégi értékkel ($97,360 \pm 0,01$) (*Kongthong és mtsai, 2024*).

A. Joseph Arockiam és társai 3D nyomtatáshoz használt politejsavba (PLA) halpikkelypor töltőanyagot (FSP) tettek. Mérték a PLA/FSP filamentek szakítószilárdságát, húzómodulusát, nyúlását, átmérőeltérését, termogravimetriás értékeit, felületi érdességét, valamint SEM vizsgálatokat is végeztek a különböző tömegszázalékos összetételek esetén (PLA, PLA/FSP10, PLA/FSP20, PLA/FSP30). Az eredmények azt mutatták, hogy a 20 tömegszázalékos halpikkelytartalommal megerősített PLA filamentek érték el a legnagyobb szakítószilárdságot, modulusuk 44,49 MPA és 2,83 GPA volt. A mikroszkópos elemzés megerősítette az egyenletes szemcseeloszlást szintén a 20%-os mintákban. A megmutatózó értékek alapján a PLA/FSP20 összetétel optimálisnak bizonyult bioanyagok 3D nyomtatásához, szövetmérnöki alkalmazások fejlesztéséhez is (Arockiam és mtsai, 2023).

A halpikkely könnyű töltőanyagként javítja a polimerek mechanikai tulajdonságait, növeli a szakítószilárdságot, biológiai lebomlóképeséget, a vízállóságot, a papírgyártásban is használható.

Akkumulátorok, nanogenerátorok

Az újratölthető lítium-ion akkumulátorok (LIB) a fosszilis források alternatívájaként jelentek meg az energiátárolás - és átalakítás területén. A probléma az, hogy a lítium-ion akkumulátorok korlátozott energiasűrűséggel rendelkeznek, amely nem elegendő a hibrid elektromos járművek, tisztán elektromos járművek és egyéb nagy energiaigényű berendezések esetén. A lítium-ion akkumulátorok esetén a széntartalmú anyagokat széles körben vizsgálták esetleges anódként. A halpikkelyből nyert, nitrogénnel adalékolt szén nagy fajlagos felületű, többrétegű porózus szerkezettel rendelkezik, nagy stabilitást mutat elektrolitokban és nagy kapacitású anód anyag lítium-ion akkumulátorok esetén (Selvamani és mtsai, 2015).

Az orvosi ellátásban, a testmonitorozásában nagy igény van a rugalmas és hordozható eszközökre. A hagyományos energiaforrások nagyfokú használata fokozza a környezeti problémákat, ezért új, elérhető, környezetkímélő energiaforrásokra van szükség. A triboelektromos nanogenerátorok (TEENG) nagy teljesítménysűrűségük miatt erre a kérdésre kiváló választ adnak. Liwei Zhao és társai a halpikkelyek triboelektromos hatásán alapuló TEENG-et vizsgálták. A nanogenerátorra nehezedő nyomás növekedésével a TEENG kimeneti feszültsége nő, 7,4 V feszültséget, 0,18 μ A rövidzárási áramot termel 50 N nyomáson. A halpikkelyek triboelektromos hatása a kollagénrostkötegekből álló lamellás szerkezettükkel áll összefüggésben. A halpikkelyekből készített biokompatibilis nanogenerátor nagy érzékenységgel észleli az olyan emberi mozgásokat, mint például a járás, könyökhajlítás. Ígéretes eszköznek bizonyul az egészségügyben, testmonitorozás területén (Zhao és mtsai, 2024).

Vízisztítás

A halpikkely szennyvízkezelésre való alkalmasságát vizsgálta Samiha Sultana és Nafisa Maliat. *Catla catla* (dél-ázsiai édesvízi hal, pontyfélék családjá) halpikkelyeket használtak bioadszorbensként Cr(III) és Co(II) nehézfémek szennyvízből való eltávolítására. Különböző sóoldatokat, például kobalt(II)-nitrát-hexahidrátot, króm(III)-szulfátot alkalmaztak különböző fémionkoncentrációkkal. A koncentrációk és az adszorpciók hatékonyság meghatározásához UV-Vis spektrofotometriát alkalmaztak. A kezdeti fémion-koncentrációk befolyásolták az adszorpció hatékonyságát. A magasabb koncentrációk csökkentették az adszorpció kapacitást, a hosszabb időtartamok növelték az egyensúly eléréséig. A savval kezelt halpikkelyek adszorpció teljesítménye 50,2%-kal emelkedett. A bioadszorbens vizsgálata FTIR, SEM, EDS analitikai technikákkal történt. Az adszorpciók egyensúlyi adatokat Langmuir és Freundlich izoterma modellek alkalmazásával elemezték. Az ipari vizek nehézfém tartalmának eltávolítására a *catla catla* halpikkelyek költséghatékony, fenntartható, innovatív megoldást kínálnak az ioncserélő gyanták árának töredékéért (Sultana és Maliat, 2024).

Vizeink olajszennyezettsége hatalmas környezeti károkat okoz. A halpikkely olaj bioszorbensként is kiválóan megállja a helyét, ahogyan Rana Nabil Malhas és kollégái által végzett átfogó vizsgálatok bizonyítják. Elértek 95%-os eltávolítást 1000 mg adszorbens, 500 mg/l olajkoncentráció, 60 perces kontakidő, 7-es pH és 0,15 mm-es szemcseméret mellett. Az olaj tengervízzel való keverése mellett 97% - os hatásfokot értek el töltött oszlopban. A tanulmány rámutatott, hogy az olajszennyezések kapcsán a halpikkely hatékony a kármentesítés során (Malhas és mtsai, 2024).

Színezőanyagok megkötése kapcsán is bizonyított a halpikkely alkalmassága. Tapas Kumar Roy és társai például a textiliparban használatos, vízi környezetben veszélyes kongóvörös eltávolítását tanulmányozták halpikkely hulladék adszorbensek alkalmazásával. Az előkészített halpikkelyeket nullpont töltettel (pHZPC), SEM-EDX elemánlízissel és FTIR-spektroszkópiával jellemezték. Az egyensúlyi és kinetikai alapon a Langmuir és a pseudo-másodrendű modelleket használták a festékszorbpció folyamat leírására. A kimerült adszorbent 0,5 M NaOH-oldattal regenerálták. A halpikkely hatékony, olcsó bioanyagként mutatkozott meg az ipari szennyvizekből való festékek eltávolítása kapcsán (Roy és mtsai, 2024).

Csomagolóanyagok

Az egyszer használatos csomagolóanyagok környezetbarát csomagolásokkal való helyettesítése napjaink egyik legfontosabb követelménye. A lebomló, megújuló csomagolóanyagok egyik gyakori problémája, hogy gyenge mechanikai tulajdonságok jellemzik, amelyek miatt a

termék gyakran alkalmatlannak bizonyul funkciójának betöltésére. Gyakori tapasztalat, hogy a boltban például a gyümölcszel megrakott biológiailag lebomló tasak a pénztárig sem bírja ki, netalán már a pakolásakor szétszakad. Ezek a problémák küszöbölhetőek ki a halpikkely alkalmazásával. *Lucy Hughes* halfeldolgozási hulladékok (halpikkely és halbőr) felhasználásával dolgozott ki megfelelő mechanikai tulajdonságokkal bíró, ugyanakkor komposztálható, lebomló csomagolóanyagot, amely „MarinaTex” névvel került kereskedelmi forgalomba (*Hughes*, 2019).

Abdul Rasak és munkatársai tejhalak (*Chanos chanos*) pikkelyeiből származó kitozán (CS) felhasználásával állítottak elő lebomló kompozit CS/PVA/PEG biopolimert. A halpikkelyből kinyerhető kitozán mennyisége elérheti a 37,4%-ot, jelen kutatás esetén 22,7%-os volt a kitermelés. Vizsgálták a kitozán hatását a mechanikai tulajdonságokra és a lebomlási időre. A szakítószilárdság 0,5 g CS esetén 0,21 MPa volt, amely 0,24 MPa-ra nőtt 2 g CS tartalom esetén a CS/PVA/PEG biokompozitban. Az XRD spektrumok mutatják, hogy a kitozán befolyásolta a biokompozitok szerkezeti tulajdonságait. A FTIR analízis hidrogénkötések jelenlétét mutatta ki a kitozánból -OH és -NH₂ csoportok, valamint a PVA és PEG -OH csoportjai között. A kitozán jelenléte növelte a szakítószilárdságot és csökkentette szakadási nyúlást. A minták 72 óra alatt teljes mértékben lebomlottak a talajban (*Rasak és mtsai*, 2024).

Parthasarathy Surya és társai kukoricakeményítő alapú biohártyát készítettek filmöntéssel halpikkely hulladék felhasználásával. Tanulmányukban olyan mintákat vizsgáltak, amelyek különböző százalékban tartalmaztak halpikkelyport és kukoricakeményítőt, majd vizsgálták számos fizikai és kémiai tulajdonságukat: szövetszerkezetét, színét, forró vízben való oldhatóságot, szakítószilárdságot, funkciócsoportjait, morfológiájukat. A legjobb értékeket a halpikkelypor és a kukoricakeményítőpor 1:3 arányú keveréke mutatta. Átlagos vastagsága 0,0420 ± 0,001 mm, szakítószilárdsága 6,06 ± 0,05 MPa, hőstabilitása 278,741 °C, vízfelvétele 55-60%. A biológiai lebonthatóság vizsgálata kapcsán 7 napos szerves hulladék kezelés után volt észlelhető bomlás. A tiszta kukoricakeményítő film mutatta a legnagyobb mértékű degradációt (60%), míg a tiszta halpikkelyfilm a legkisebbet (28%). Az előállított bioanyagok környezetbarát, olcsó alternatívái a szintetikus műanyagcsomagolásoknak (*Surya és mtsai*, 2022).

Shalma és munkatársai élelmiszer-csomagolásra használható bio-nanokompozit filmeket állítottak elő szintén kukoricakeményítóből és halpikkely hulladékból, ZnO nanoszemcsék és kurkumivonat (kurkumin) felhasználásával. A bio-nanokompozit filmek fokozott vízzáró, kiváló mechanikai, antimikrobális tulajdonságokkal rendelkeztek, emellett pH-kimutató, UV-gátló, ammóniaérzékelő sajátosságai is vannak. A legkedvezőbb összetételű filmek aktív és intelligens élelmiszer-csomagolásra alkalmazhatók. A kurkumint tartalmazó bio-nanokompozit film képes

volt vizuálisan megjeleníteni a hal minőségének változását a tárolás folyamán azáltal, hogy színét sárgáról vöröses-narancssárgára változtatta a halminták mikrobiológiai és kémiai változásaival egyidejűleg. A bio-nanokompozit filmet pH-értéket jelző és ammóniajelenléte detektáló csomagolási címkéként alkalmazták a vizsgálatok során (*Shalma és mtsai*, 2023).

Burkolatok, burkolóanyagok

S. Sathvik és társai aszfaltba keverték halpikkelyport és vizsgálták, hogy különböző dózisokban (3%, 6%, 9%, 12%) milyen hatással van az aszfalt tulajdonságaira. Arra az eredményre jutottak, hogy a halpikkelypor tartalom javította az aszfalt nyomvájúsodással, a nedvesség károsító hatásaival és a maradandó alakváltozással szembeni ellenállást. Növelte a kötőanyag merevségét, csökkentette a hőmérséklet-érzékenységet, de adagolástól függetlenül rontotta a megmunkálhatóságot és a teljesítményt alacsony hőmérsékleteken. A 6-9% halpikkelypor tartalom bizonyult a legoptimálisabbnak és elmondható, hogy használható aszfaltmódosító bioadalekként (*Sathvik és mtsai*, 2024).

A francia *Eric de Laurens* tilápiá pikkelyekből tűzálló falburkolatot, bútorlapokat fejlesztett ki. 2022-ben azt nyilatkozta, hogy a fenntartható módon tenyésztett tilápiák pikkelyeit Indonéziából szerezte be, havonta akár 100 tonna szárított pikkelyt is. Kereste a helyi megoldásokat, de az ellátási lánc még nem alakult ki. A halfeldolgozókból vagy a hulladéklerakókba kerülnek a pikkelyek vagy összekeverik más halhulladékokkal és állati takarmányokat állítanak elő belőlük, holott nagyobb értéket, hosszútávú felhasználást kínáló falburkolatok, bútorok is készülhetnek. *Eric de Laurens* a halpikkelyeket porrá őrölte, majd préseléssel lapokká formálta. A pikkelyekből kivont kollagén a kötőanyag. A rögzítéshez saját bioanyag ragasztót fejlesztettek. A halpikkely lapok nedves közegben megduzzadnak, ezért nem alkalmasak fürdőszobába és konyhába, csak száraz beltéri közegben (*Fletcher*, 2022; *Designwanted*, 2022).

Kozmetikai alkalmazások

A halpikkely egyik összetevője a kollagén, amely az egyik legfontosabb kötőszöveti fehérje, szerepe van a sejtek közötti tér és a porcok felépítésében, a csontok rugalmasságában. A halpikkelyből származó kollagén biokompatibilitása, nagy felszívódási képessége, olcsó forrásként való megjelenése, vallási tilalmaktól való mentessége miatt vonzó a kutatók számára, alkalmazza az élelmiszer-, gyógyszer és kozmetikai ipar (*Sharma és mtsai*, 2023). Az édes - és sós vízi halak halkollagén forrásként is szolgálnak, főleg a bőrük, csontjaik, uszonyaik és pikkelyeik, amelyek a halfeldolgozás folyamán hulladéknak minősülnek, így a kollagénelőállításra való fel-

használásuk csökkentik a környezetszennyezést (*Jadach és mtsai*, 2024).

Yu-Pei Chen és társai a tejhal (*Chanos chanos*) pikkelyeiből izolált kollagén peptidek hatását vizsgálták a sejtek életképességére, valamint a halkollagén antioxidáns, gyulladásgátló és DNS-védő hatásait is értékelték. Az eredmények azt mutatták, hogy 100 mg/ml tejhalpikkely kollagén hozzáadása után az életképes sejtek több, mint 95%-a megmaradt a humán keratinocitákban és igazolták az antioxidáns hatását is. A halkollagén gyulladásgátló hatást is mutatott a lipoxigenáz aktivitás és a nitrogén-monoxid gyökök csökkentésével. Továbbá a DNS elektroforézis vizsgálat azt mutatta, hogy a halkollagénnel való kezelés közvetlenül véd a ciklobután-di-pirimidin termeléstől és az egyszálú DNS törésektől, amelyek az UV-sugárzás és a H₂O₂ káros következményei. A halpikkely kollagén antioxidáns, gyulladásgátló és DNS-védő hatása miatt alkalmasnak kínálkozik kozmetikumokban való használatra (*Chen és mtsai*, 2018).

A halpikkely antiszeptikus krém előállításához is hatékony összetevőnek bizonyult *Suzane Poughella és munkatársai* kutatásában. A halpikkelynek magas a kitintartalma, amely a kitozán prekursora. A kitozánt 21,2%-os hozammal nyerték ki a halpikkelyekből. A vizsgálatok során alkalmaztak FTIR, SEM és EDS analízist. A kitozán 2%-os ecetsavban történt 96%-os oldódása után antibakteriális aktivitás tesztet végeztek. *Escherichia coli* baktériumokkal szemben és antibakteriális aktivitást mutattak ki. A krémalap viszkozitását és optimális eloszlását 14,65% szezámolajjal, 9,08% lanette-viasszal és 1,26% glicerinnel érték el (*Poughella és mtsai*, 2024).

Hatóanyagszállító közeg

Pangkhi Medhi és társai olyan biológiailag lebomló mikrotűkről számoltak be, amelyeket halpikkelyből származó kollagénből állítottak elő. A mikrotűkbe lidokaint töltöttek, amely alkalmas célzott, perkután hatóanyagadagolásra (*Medhi és mtsai*, 2017).

Halpikkely alapú hidrogél mikrotűket is készítettek alacsony költségvetéssel, alacsony hőmérsékletű préselési módszerrel. A mikrotűket térhálóított hidrolizált kollagénből állították elő, melyek gyógyszerbetöltésre való alkalmasságát vas-glükonáttal való feltöltéssel vizsgálták. A mikrotűk 0,136 N-ig ellenállnak törés előtt, amely elegendő a bőr átszúrásához. A térhálóított mikrotűk PBS-ben eredeti tömegük 340%-ára duzzadtak és 24 órán keresztül a betöltött gyógyszer 34,5%-át szabadították fel, míg a nem térhálós mikrotűk néhány perc alatt feloldódtak. A felszabaduló gyógyszer kémiai vizsgálata megerősítette, hogy megőrizte kémiai szerkezetét. UV-spektrometriát alkalmaztak a felszabaduló koncentráció mennyiségi meghatározására. A FTIR analízis alátámasztotta a térhálóított polimer szerkezetét. A módszer lehetővé teszi a térhálóítást szobahőmérsékleten, hőpréseléssel (*Olatunji és Denloye*, 2019).

Deepti Rekha Sahoo és Trinath Biswal amoxicillin hatóanyag szabályozott felszabadulásához alkalmazható poli(akrilamid-koakrilsv)/halpikkelyből származó kitozán szuperabszorbens bioanyagot állítottak elő szabad gyökös kopolimerizációval. Iniciátorként ammónium-per-szulfátot, térhálóítóként N,N'-metilén-biszakrilamidot használtak. Az anyag vízfelvevő képessége az 1. naptól a 30. napig folyamatosan növekedett. A TGA és a DTG megfelelő hőstabilitást mutatott. A biológiai lebonthatósági százalék növekszik az idővel. Az amoxicillin kapszulázási hatékonysága 70% körüli, amely azt mutatja, hogy a bioanyag nagyon hatékony gyógyszerfelszabadulási alkalmazásokhoz. A szintetizált bioanyag környezetbarát, alacsony előállítási költségű, hőstabil hidrogél (*Sahoo és Biswal*, 2024).

A halpikkely hulladékok gyűjtése, tisztítása

A halpikkely hulladék összegyűjtését vállalkozások végzik, közvetlenül a halfeldolgozóktól, majd tisztítás után értékesítik. A halfeldolgozó üzemek halpikkely felfogókat alkalmaznak, amelyekből a felhalmozódott pikkelyek könnyen üríthetőek a halfeldolgozás folyamán.

A *Nizona Marine Products* indiai cég tiszta vízzel átmossa, majd levegőn vagy gépi úton megszáritja a begyűjtött halpikkelyeket, ezt követően kollagén peptid gyártóknak adja el nyersanyagként. (*Nizona Marine Products Pvt. Ltd.*, 2024)

Jaber Bin Abdul Bari hasonló eljárásáról számol be. Az összegyűjtött halpikkelyeket tiszta meleg vízzel átmossák, majd levegőn szárítják meg. Az elmúlt időszakban Banglades értékes exportcikkévé vált a halpikkely. Az idei költségvetési év hetedik hónapjáig 2874 tonna halpikkelyt értékesítettek, 8 millió USA dollár értékben. (*Bari*, 2024)

Kihívások

A halpikkely számos lehetőséget kínál különböző felhasználásokhoz, azonban még sok kihívás korlátozza a széles körű elterjedését. Szabályozási, technológiai, logisztikai, gazdasági és környezetvédelmi kérdések várnak még megválaszolásra. Olyan ellátási láncok kialakítására van szükség, amelyek nagy mennyiségű halpikkely hulladékot tudnak biztosítani a gyártók számára. Ezen kihívások kezelésére az ipar, a kutatás és a politikai döntéshozók összehangolt együttműködésére van szükség, hogy innovatív megoldásokat, szabályozásokat dolgozzanak ki, kedvező gazdasági feltételeket teremtsenek a halpikkely hulladék hasznosítás széles körű elterjedéséhez. (*Manjudevi és mtsai*, 2024)

Következtetések, javaslatok

A halpikkely hulladék olyan természetes, megújuló

forrás, amely számos területen értékes alapanyagként szolgálhat. Kiváló fizikai és kémiai összetételének köszönhetően a halak feldolgozása után „új életet” kaphatnak a pikkelyeik vagy azok származékai, kivonatai, akár környezetbarát biopolimer csomagolóanyagok, akár orvosi, gyógyszeripari alkalmazások, szennyvíztisztítás vagy éppen kozmetikai felhasználások formájában.

A tömeges ipari felhasználás előtt azonban biztosítani kell az ellátási láncokat, hogy folyamatosan rendelkezésre álljon az alapanyag, mert pillanatnyilag nagy mennyiségű halpikkelyt nem egyszerű egy helyről beszerezni. Halfeldolgozó üzemekkel, hulladékkezelőkkel való együttműködés nagy mennyiségű halpikkelyt tudna biztosítani. Továbbá érdemes további hasznosítható halhulladékok (csont, bőr) regionális alkalmazhatóságát is feltárni.

Napjainkban is számos kutatás folyik világszerte a témában, hiszen a halhulladékok nagy része jobb esetben gazdasági haszonállatok vagy „házi kedvencek” takarmányozásában hasznosul csupán, rosszabb esetben hulladéklerakókba, égetőkbe kerülnek, miközben értékes alapanyagok mennek így veszendőbe vagy képviselnek alacsony kihasználtságot mennyiségileg és minőségileg.

A fenti felsorolásokból látható, hogy a halpikkely olyan bioanyag, amelyben számos potenciál rejlik, érdemes lenne alkalmazni az általa kínált lehetőségek némelyikét legalább.

Irodalomjegyzék

Arockiam, A. Joseph, Rajesh S. Karthikeyan S.: Development of fish scale particle reinforced PLA filaments for 3D printing applications, *Journal of Applied Polymer*, Volume 141, Issue 12, e55132, first published: 27 December, 2023, letöltve: 2024. 06. 09. <https://doi.org/10.1002/app.55132>

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.55132>

Bari, J. B. A.: Fish scales: transforming waste into export wealth in Bangladesh, *Seafood Network Bangladesh*, 29 March, 2024, letöltve: 2024. 12. 08. <https://seafoodnetworkbd.com/fish-scales-transforming-waste-into-export-wealth-for-bangladesh>

Carolina, D. N., Satari, M. H., Priosoeryanto, B. P., Susanto, A., Sukotjo, C., Kartasasmita, R. E.: Expolring carp scales (*Cyprinus carpio L.*) as a novel source of collagen for dental use: Extraction and characterization, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, Volume 14, Issue 4, 05 April, 2024, letöltve: 2024. 06. 04. <https://dx.doi.org/10.7324/JAPS.2024.166542>

https://japsonline.com/abstract.php?article_id=4230&sts=2

Chen, Y.-P., Liang, C.-H., Wu, H.-T., Pang, H.-Y., Chen, C., Wang, G.-H., Chan, L.-P.: Antioxidant and anti-inflammatory capacities of collagen peptides from milkfish (*Chanos chanos*) scales, *Journal of Food Sciences*

and Technology, Volume 55, pages 2310-2317, (2018), 03 May, 2018, letöltve: 2024. 06. 17. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3148-4>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-018-3148-4>

Designwanted website, *Materials & Surfaces*, A resourceful nature: unique, stone-like tiles from by-products of fishing industry, 2022, letöltve: DesignWanted honlapjáról, 2024. 06. 15.

<https://designwanted.com/scalite-material-fish-scales/> Fletcher, R.: A question of scale, *The Fish Site*, 3 August 2022, letöltve: 2024. 06. 15.

<https://thefishsite.com/articles/a-question-of-scale-scalite-tilapia>

Hughes, L.: letöltve a MarinaTex honlapjáról, 2024. 06. 11.

<https://www.marinatex.co.uk/>

Innovációs és Technológiai Minisztérium: Országos Hulladékgyűjtési Terv 2021-2027, 2021, 91. o., letöltve: 2024. 05. 31.

<https://kormany.hu/dokumentumtar/orszagoshulladeggyujtosi-terv-2021-2027>

Jadach, B., Mielcarek, Z., Osmalek, T.: Use of collagen in cosmetic products, *Molecular Biology* 2024, 46(3), 2043-2070, 4 March, 2024, letöltve: 2024. 06. 16. <https://doi.org/10.3390/cimb46030132>

<https://www.mdpi.com/1467-3045/46/3/132>

Kara, A., Gunes, O.C., Albayrak, A. Z., Bilici, G., Erbil, G., Havitcioglu, H.: Fish scale/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanofibrous composite scaffolds for bone regeneration, *Journal of Biomaterials applications*, Volume 34, Issue 9, February 2, 2020, letöltve: 2024. 06. 01. <https://doi.org/10.1177/0885328220901987>

<https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0885328220901987>

Kongthong, K., Trongnit, J., Sriwoon, R., Sukolrat, A., Kaewtatip, K.: Characterization of hydroxyapatite from recycled fish scale and its application as a filler in biodegradable food tray, *Applied Ceramic Technology*, Volume 21, Issue 2, March/April 2024, first published: 10 September 2023, pages 1231-1241, letöltve: 2023. 06. 08. <https://doi.org/10.1111/ijac.14546>

<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijac.14546>

Magyarországi Nemzeti Akvakultúra Stratégiai Terve 2021-2030, Agrárminisztérium, 2022. november 15., 24-25. old., letöltve: 2024. 05.31.

<https://halaszat.kormany.hu/nemzeti-akvakultura-strategiai-terv>

Malhas, R. N., El Achkar, J. H., Misbah, B., Alawadhi, A.: Innovative remediation of oily water utilizing environmentally friendly fish scale biosorbents, *online Research Square*, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4286006/v1>, 23 April, 2024, letöltve: 2024. 06. 10. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4286006/v1>

<https://www.researchsquare.com/article/rs-4286006/v1>

Manjudevi, M., Kamaraj, M., Aravind, J., Wong, L. S.: Application of the circular economy to fish scale waste, *Sustainable Chemistry for the Environment*, Volume 8, December 2024, 100170, first published online: 10 October 2024, letöltve: 2024. 12. 07. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100170> <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949839224001135#bib63>

Medhi, P., Olatunji, O., Nayak, A., Uppuluri, C. T., Olsson, R. T., Nalluri, B. N., Das, D. B.: Lidocaine-loaded fish scale-nanocellulose biopolymer composite microneedles, *AAPPS Pharm SciTech*, Volume 18, pages 1488-1494, (2017), 28 March, 2017, letöltve: 2024. 06. 18. <https://doi.org/10.1208/s12249-017-0758-5>

<https://link.springer.com/article/10.1208/s12249-017-0758-5>

Meenakshi, S. V., Muthupriya, P., Kanchana, G., Kishorkumar, S., Yogeshkanna, M., Shakinkathu, N., Sivakumar, K.: Fish scale and eggshell conversion into hydroxyapatite: a route to dentistry treatment, *Applied Physics A*, Volume 130, article number 434, (2024), 23 May, 2024, letöltve: 2024. 06. 02. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07597-2>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-024-07597-2>

Nawshad, M., Gao, Y., Iqbal, F., Ahmad, P., Ge, R., Nishan, U., Rahim, A., Gonfa, G., Ullah, Z.: Extraction of biomcompatible hydroxyapatite from fish scales using novel approach of ionic liquid pretreatment, *Separation and Purification Technology*, Volume 161, 17 March 2016, Pages 129-135, letöltve: 2024. 05. 31. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.047>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661630051X>

Nizona Marine Products Pvt. Ltd., letöltve a cég honlapjáról, 2024. 12. 08.

<https://nizonamarineproducts.com>

Olatunji, O., Denloye, A.: Production of hydrogel microneedles from Fish Scale biopolymer, *Journal of Polymers and the Environment*, Volume 27, pages 1252-1258 (2019), 21 March, 2019, letöltve: 2024. 06. 19. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01426-x>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-019-01426-x>

Poughella, S., Ngomo, O., Tsatsop, R. K., Meple, S., Emmanuel, T., Sieliechi, J.: Formulation of an antiseptic topical cream based on chitosan extracted from the scales of the Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*), *Natural Product Research*, 29 January, 2024, letöltve: 2024. 06. 17. <https://doi.org/10.1080/14786419.2024.2308720>

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786419.2024.2308720>

Qin, D., Bi, S., You, X., Wang, M., Cong, X., Yuan, C., Yu, M., Cheng, X., Chen, X.- G.: Development and

application of fish scale wastes as versatile natural biomaterials, *Chemical Engineering Journal*, Volume 428, 15 January 2022, 131102, letöltve: 2024. 05. 31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131102>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589472102684X#b0135>

Rasak, A., Heryanto, H., Tahir, D.: High degradation bioplastics chitosan-based from scale waste of milkfish (*Chanos chanos*), *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 256, Part 2, January 2024, 128074, letöltve: 2024. 06. 12. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128074>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813023049735>

Rawat, P., Zhu, D., Rahman, M. Z., Barthelat, F.: Structural and mechanical properties of fish scales for the bio-inspired design of flexible body armors: A review, *Acta Biomaterialia*, Volume 121, February 2021, 05 December, 2020, 41-67 p., letöltve: 2024. 06.01. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.12.003>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S174270612030708X>

Roy, T. K., Mondal, A., Mondal, N. K.: Removal of congo red by waste fish scale: isotherms, kinetics, thermodynamics and optimization studies, *Pollution*, Volume 10, Issue 1, January 2024, pages 329-347, letöltve: 2024. 06. 11. <https://doi.org/10.22059/poll.2023.361313.1963>

https://jpoll.ut.ac.ir/article_95583.html

Sahoo, D. R., Biswal, T.: Synthesis and characterization of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/chitosan (derived from fish scales) for controlled release of amoxicillin drug, *Polymer Engineering and Science*, Volume 64, Issue 4, pages 1731-1742, 08 February, 2024, letöltve: 2024. 06. 19. <https://doi.org/10.1002/pen.26653>

<https://4spegpublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.26653>

Selvamani, V., Ravikumar, R., Suryanarayanan, V., Velayutham, D., Gopukumar, S.: Fish scale derived nitrogen doped hierarchical porous carbon – a high rate performing anode for lithium ion cell, *Electrochimica Acta*, Volume 182, 10 November 2015, pages 1-10, letöltve: 2024. 06. 09. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.096>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468615303467>

Shalaby, M., Agwa, M., Saeed, H., Khedr, S. M., Morsy, O., El-Demellawy, M. A.: Fish scale collagen preparation, characterization and its application in wound healing, *Journal of Polymers and the Environment*, Volume 28, pages 166-178, (2020), published: 28 October, 2019, letöltve: 2024. 06. 05. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01594-w>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-019-01594-w>

Shalma, S, Haldar, D., Halder, G., Patel, A. K., Singhania,

- R. R., Pandey, A.: Waste fish scale for the preparation of biocomposite film with novel properties, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 32, November 2023, 103386, available online 4 October, 2023, letöltve: 2024. 06. 13. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103386>
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186423003826>
- Sharma, Y. V. R. K., Srivastava, A., Bansal, D., Srivastava, A.: Engineered Biomaterials: Progress and Prospects, pp. 369-419 (2023), Chapter 10: Fish collagen: Extraction, properties and prospects, September 2023, online: World Scientific Connecting Great Minds, letöltve: 2024. 06.16. https://doi.org/10.1142/9789811272011_0010
https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789811272011_0010
- Sathvik, S., Kumar, G. S., Bahrami, A., Nitin, G. C., Singh, S. K., Althaqafi, E., Özkiliç, Y. O.: Evaluation of asphalt binder and mixture properties utilizing fish scale powder as biomodifier, *Case Studies in Construction Materials*, Volume 20, July 2024, e03238, available online 30 April, 2024, letöltve: 2024. 06. 14. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03238>
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509524003899>
- Sultana, S., Maliat, N.: Utilizing fish scale *catla catla* for removing heavy metal Cr(III) and Co(II) in wastewater treatment, MDPI in The 3rd International Electronic Conference on Processes session Environmental and Green Processes, 28 May, 2024, letöltve: 2024. 06. 10. <https://sciforum.net/paper/view/17739>
- Surya, P., Sundaramanickam, A., Nithin, A., Iswarya, P.: Eco-Friendly preparation and characterization of bioplastic films made from fish-scale wastes, *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 30, pages 34174-34187, (2023), first published: 12 December, 2022, letöltve: 2024. 06. 12. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24429-z>
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-022-24429-z>
- Ural, E., Kandirmaz, E. A.: Potential of fish scales as a filling material in surface coating of cellulosic paper, *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* 16, Issue 1, January 2018, pages 23-27, letöltve: 2024. 06. 08. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000378>
<https://journals.sagepub.com/doi/full/10.5301/jabfm.5000378>
- Wang, H., Zhen, Z., Qin, D., Liu, Y., Liu, Ya, Chen, X.: Effect and mechanism of natural composite hydrogel from fish scale intercellular matrix on diabetic chronic wound repair, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 240, 26 May 2024 (online), letöltve: 2024. 06. 05. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2024.113991>
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927776524002509>
- Zhao, L., Han, J., Zhang, X., Wang, C.: Fish scale for wearable, self-powered TENG, *Nanomaterials* 2024, 14(5), 463, 3 March, 2024, letöltve: 2024. 06. 09. <https://doi.org/10.3390/nano14050463>
<https://www.mdpi.com/2079-4991/14/5/463>