

Lignocelulozni nusprodukti iz poljoprivrede i prehrambene industrije kao pokretač napretka biotehnološke proizvodnje

Sažetak

Značajne količine raznovrsnih ostataka (odnosno lignocelulozne biomase) nastaju u poljoprivredi, prehrambenoj industriji i šumarstvu. Stoga je važno podići svijest o mogućnostima primjene takvih materijala koji se u današnje vrijeme ne bi trebali tretirati kao otpad, već se mogu koristiti kao obnovljive biotehnološke sirovine za proizvodnju kemikalija, drugih visokovrijednih proizvoda i biogoriva. Lignocelulozni materijal uglavnom sadrži celulozu, hemicelulozu i lignin. Predmet interesa ovog rada je lignocelulozni otpad iz poljoprivrede i prehrambene industrije kao mogući sirovinski temelj za napredak održive biotehnološke proizvodnje u Republici Hrvatskoj. Razmotrene su dostupne količine ovih lignoceluloznih sirovina, tipovi bioprosresa u kojima se one mogu koristiti, postupci predobrade koje je neophodno provesti prije provedbe samog bioprosresa te vrste biotehnoloških proizvoda koje je moguće dobiti.

Ključne riječi: biotehnologija, lignocelulozni otpad, obnovljive sirovine, poljoprivreda, prehrambena industrija

Uvod

Prema definiciji Europske federacije za biotehnologiju (European Federation of Biotechnology, EFB), prihvaćenoj 1989. godine, biotehnologija je združivanje prirodnih i inženjerskih znanosti radi primjene organizama, stanica, njihovih dijelova i molekularnih analoga za proekte i usluge (Nagel i sur., 1992; Hrvatska enciklopedija, 2022). Među zadatke biotehnologa spada i istraživanje mogućnosti proširenja sirovinske baze, što između ostalog uključuje i brojna istraživanja lignoceluloznih sirovina (Marić i Šantek, 2009; Kumar i sur., 2016). Uvezši u obzir dostupne količine, smatra se da lignoceluloza, kao obnovljiva biotehnološka sirovina, ima ogroman biotehnološki potencijal.

Pojam lignoceluloznih materijala ili lignocelulozne biomase odnosi se na biljnu biomasu koja može potjecati iz više različitih izvora poput poljoprivrede, prehrambene industrije i šumarstva. Velike količine lignoceluloznih otpadnih materijala svakodnevno nastaju širom svijeta (Velić i sur., 2019). Oni su ranije uglavnom završavali na odlagalištima ili su spaljivani no takvo postupanje je ekološki i ekonomski nepovoljno te se ukazala potreba za prijelazom na tzv. kružno gospodarstvo, koje podrazumijeva korištenje otpadnih materijala kao resursa (Babić i sur., 2019; Velić i sur., 2019).

Neki od primjera lignoceluloznih ostataka su: 1. poljoprivredni ostaci odnosno žetveni ostaci kao npr. pšenična slama, slama ječma, pljevica pšenice i ječma, kukuruzovina, kukuruzna komušina (perušina) i kukuruzni oklasci; 2. druge biljke i biljni ostaci (listovi, stabljike, djelatina, trava); 3. otpad iz industrijske proizvodnje hrane i pića, pokvareno ili nekvalitetno voće i povrće (Velić i sur., 2019; Petravić-Tominac i sur., 2020, Zheng i sur., 2022). Obzirom na potrebu za racionalnijim iskorištavanjem ovih materijala, primjena u biotehnološkoj proizvodnji nameće se kao način koji može zadovoljiti ekološke i ekonomske zahtjeve. Prednosti lignoceluloznih sirovina su niska cijena, dostupne količine i nekonkurentnost žitaricama koje se koriste kao hrana (Bajpai, 2016; Zoghlami i Paës, 2019).

¹ prof. dr. sc. Vlatka Petravić Tominac, doc. dr. sc. Antonija Trontel, doc. dr. sc. Mario Novak, dr. sc. Nenad Marđetko, dr. sc. Marina Grubišić, dr. sc. Blanka Didak Ljubas, mag. ing. bioproc. Mateja Buljubašić, prof. dr. sc. Božidar Šantek, Laboratorij za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju slada i piva, Zavod za biokemijsko inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska Autor za korespondenciju: atrontel@pbf.hr

Lignocelulozna biomasa ima vrlo složenu kemijsku strukturu koja se sastoji se od celuloze, hemiceluloze i lignina. Ovaj složeni sklop polimera otporan je na djelovanje mikroorganizama i enzima, što predstavlja prepreku industrijskoj konverziji lignoceluloznih sirovina u bioenergiju i biomaterijale. Zbog toga je neophodna odgovarajuća predobrada kako bi se olakšala pretvorba polisaharida u fermentabilne šećere (Zoghlami i Paës, 2019). Udjeli strukturnih polimera u lignocelulozi ovise o vrsti biljke, a obično je prisutno 25-50 % celuloze, 20-40 % hemiceluloze i 10-35 % lignina (Ioelovich, 2014; Zoghlami i Paës, 2019). Celuloza je građena od jedinica D-glukoze, povezanih β -(1,4) glikozidnim vezama, a netopljiva je u vodi i organskim otapalima. Hemiceluloza je polisaharid koji ima manju molarnu masu nego celuloza, a građena je od heksosa (D-manoza, D-galaktoza, D-glukoza) i pentoza (D-ksilosa, L-arabinosa) međusobno povezanih β -(1,4)- i β -(1,3)-glikozidnim vezama, sa šećerima ili uronskim kiselinama u pobočnim lancima. Hemicelulozni polimeri prijanaju na površinu celuloznih mikrofibrila pomoću vodikovih veza, što daje čvrstoću staničnoj stijenci. Ligin je trodimenzionalni, amorfni, aromatski heteropolimer, netopljiv u vodi, građen od hidroksifenilpropanskih jedinica. Važan je u staničnoj stijenci biljaka jer daje čvrstoću i s hemicelulozom tvori omotač oko lanaca celuloze te tako otežava njihovu enzimsku razgradnju (Ioelovich, 2014; Zoghlami i Paës, 2019).

Mali je broj mikroorganizama koji mogu razgraditi lignin, celulozu i hemicelulozu. Primjenom odgovarajućih metoda predobrade lignoceluloze i odgovarajućih radnih mikroorganizama mogu se uspostaviti raznovrsni održivi bioprosesi čiji su rezultat brojni biotehnološki proizvodi. Primjeri su kemikalije [poput organskih kiselina (npr. octena kiselina, limunska kiselina, fumarna kiselina) i organskih otapala (aceton, butanol)]; lijekovi (npr. antibiotici), tekuća i plinovita biogoriva (bioetanol, biodizel, bioplinski), enzimi za različite primjene (npr. celulaze, hemicelulaze, ksilanaze), spojevi arome, pigmenti, mikrobna biomasa, proteini jednostaničnih organizama (eng. single cell protein, SCP), makrofungi i njihovi metaboliti, različiti spojevi arome, pigmenti te razni drugi proizvodi visoke vrijednosti (npr. vanilin, galna kiselina, ksilitol, furfural) (Chen, 2014; Kumar i sur., 2016; Arevalo-Gallegos i sur., 2017; Petracić-Tominac i sur., 2017, 2018; Marđetko i sur., 2018; Velić i sur., 2019; Marđetko i sur., 2021; de Medeiros i sur., 2022; Pavlečić i sur., 2022; Prasad i sur., 2022; Zhang i sur., 2022; Zheng i sur., 2022).

U ovom radu razmatraju se vrste i količine lignoceluloznog otpada koje potječu iz poljoprivrede i prehrambene industrije, a dostupne su u našem podneblju. Također su ukratko prikazane metode njihove predobrade, neophodne prije provođenja biotehnološkog procesa, te primjeri biotehnoloških proizvoda koji se mogu dobiti iz navedenih obnovljivih sirovina.

Biotehnološki principi korištenja lignoceluloznih sirovina

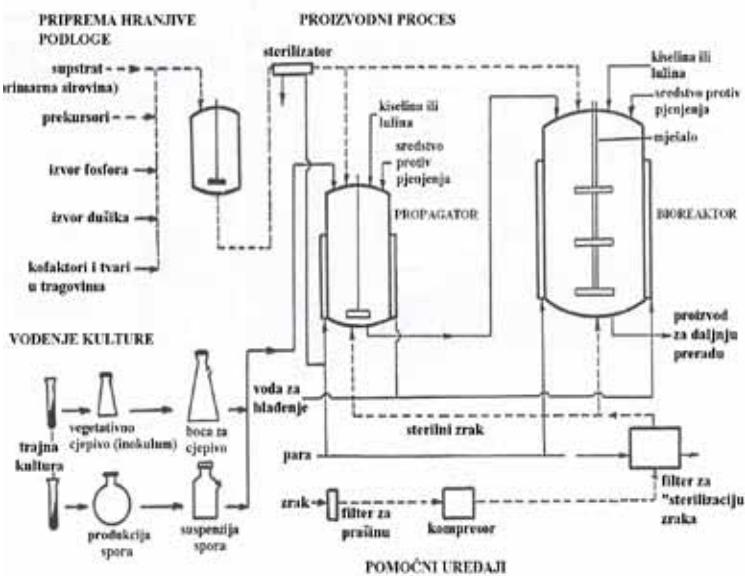
Mikrobi procesi se uglavnom odvijaju kroz ove četiri tehnološke faze: priprema hranjive podloge, priprema cjepiva (inokuluma), proizvodna faza te izdvajanje i pročišćavanje proizvoda (Marić i Šantek, 2009). Odabir postupka pripreme hranjive podloge ovisi o sirovinama, specifičnostima mikrobnog procesa i postupku sterilizacije podloge. Za vođenje proizvodnih procesa koriste se specifične posude koje se nazivaju bioreaktori (u anaerobnim procesima fermentori), a opremljene su odgovarajućim mjernim i regulacijskim sustavima. Bioreaktori su obično izrađeni od nehrđajućeg čelika i mogu imati različite volumene, oblike, načine miješanja te prozračivanja (aeracije) njihova sadržaja ovisno o mikroorganizmu, trajanju procesa, tipu i tržišnoj vrijednosti proizvoda.

Umnožene stanice se koriste kao cjepivo za bioreaktor, gdje se nakon nacjepljivanja ravnomjerno raspodjeljuju u ili na hranjivoj podlozi te nastavljaju razmnožavanje. Intenzitet razmnožavanja ovisi o prisutnosti ili odsutnosti otopljenog kisika u hranjivoj podlozi, pa se na kraju kultivacije kao biotehnološki proizvod dobiva veća ili manja masa mikrobnih stanica i njihovih produkata. Proizvodi mikrobine biomase mogu biti primarni metaboliti i neki enzimi koji nastaju

tijekom rasta te sekundarni metaboliti ili specifični enzimi čija biosinteza započinje tek nakon ulaska mikrobne kulture u stacionarnu fazu rasta. Konačan rezultat proizvodnog procesa ovisi o specifičnim svojstvima radnog mikroorganizma, sastojcima hraničive podloge te drugim čimbenicima okoliša u kojem mikrobne stanice rastu i prevode sastojke podloge u biomasu ili metabolite. Uzgoj mikrobnih stanica može se provesti na tri načina: površinski (emerzno), dubinski (submerzno) te na polučvrstim i čvrstim supstratima (Marić i Šantek, 2009). U industriji se lignocelulozne sirovine koriste u submerznim procesima i u postupcima uzgoja na polučvrstim ili čvrstim supstratima (Mussatto i Teixeira, 2010).

Dubinski ili submerzni postupak uzgoja mikroorganizama podrazumijeva rast industrijskih radnih mikroorganizama u bioreaktoru u tekućoj hranjivoj podlozi (80 - 90% slobodne vode) koja se miješa mehaničkim mješalom, pumpom ili zrakom (osim u anaerobnim procesima). Zrak se uvodi u podlogu u obliku fino raspršenih mjehurića radi njenog prozračivanja i snabdijevanja mikrobnih stanica otopljenim kisikom. Pri takvima uvjetima kultivacije omogućena je homogena distribucija mikrobnih stanica i mjehurića zraka po čitavom volumenu podloge u bioreaktoru, a zbog velike dodirne površine između mikrobnih stanica, mjehurića zraka, graničnog supstrata i drugih hranjivih sastojaka moguće je brz rast mikroorganizama i prevođenje supstrata u proizvode metabolizma. Obzirom da submerzna kultivacija ima najveće pokazatelle uspješnosti bioprosesa (prinos proizvoda, stupanj iskorištenja supstrata, učinkovitost i produktivnost), ona se najčešće koristi u industrijskoj proizvodnji najvećeg broja biotehnoloških proizvoda (Marić i Šantek, 2009). Brojni sojevi mikroorganizama mogu se koristiti u submerznim procesima, uključujući bakterije, kvasce, funge i alge (Mussatto i Teixeira, 2010). Opća shema industrijskog mikrobnog procesa uz primjenu submerznog uzgoja prikazana je na Slici 1.

Da bi se mikroorganizmi, koji ne mogu sami razgraditi lignocelulozu, mogli uzgajati submerznim postupkom, lignocelulozna sirovina se prethodno razgrađuje odgovarajućim postupcima predobrade. Time se iz celuloze i hemiceluloze u tekuću hranjivu podlogu oslobađaju šećeri (heksoze i pentoze) koji služe radnom mikroorganizmu kao izvor ugljika i energije. Tako dobivenim lignoceluloznim hidrolizatima dodaju se odgovarajuće količine drugih hranjivih tvari, čijim dodatkom se optimira sastav tekuće hranjive podloge u skladu sa zahtjevima pojedinog bioprosesa (Marić, 2000; Mussatto i Teixeira, 2010; Bajpai, 2016).



Slika 1. Opća shema industrijskog mikrobnog procesa

Figure 1. General scheme of an industrial microbial process

Izvor/source: Marić & Šantek, 2009

Uzgoj na polučvrstim ili čvrstim supstratima obuhvaća uzgoj mikroorganizama na sirovinama koje nisu topljive u vodi. Među njih pripada veliki broj čvrstih materijala poput pšenične ili rižine slame, kukuruzovine, pljevice različitih žitarica, lišća, piljevine, sačmi uljarica, te ljuški različitog voća i povrća. Od njih se pripremaju polučvrste ili čvrste hranjive podloge koje sadržavaju malo slobodne, a puno upijene ili koloidno vezane vode te mikroorganizmi rastu na čvrstom supstratu slično kao što rastu u vlažnoj zemlji (Marić i Šantek, 2009). Mali udio vlage znači da će ove procese moći provesti samo ograničen broj mikroorganizama (Mussatto i Teixeira, 2010). Pritom se lignocelulozne sirovine mogu koristiti kao čvrsti nosač i / ili izvor hranjivih tvari, pri čemu se dobiva niz visokovrijednih proizvoda.

Iako je razvoj suvremene biotehnologije do sada bio usmjeren uglavnom na submerzni uzgoj, koji se pokazao pogodnjim za većinu proizvoda (Mitchell i sur., 2002), u određenim slučajevima i za određene proizvode uzgoj na polučvrstim ili čvrstim supstratima je prikladna, a ponekad i bolja opcija. U nekim bioprocесима takav način uzgoja omogućava veći prinos ili bolja svojstva proizvoda. Nadalje, kada je prioritet zbrinjavanje čvrstog organskog otpada iz poljoprivrede ili prehrambene industrije, onda upravo uzgoj na polučvrstim ili čvrstim supstratima omogućuje njegovo korištenje bez zahtjevnih postupaka predobrade (Mitchell i sur., 2006). Pregled mogućnosti korištenja poljoprivrednog otpada u bioprocесимa na polučvrstim i čvrstim supstratima može se naći u literaturi (Mussatto i Teixeira, 2010; Koyani i Rajput, 2015; Lizardi-Jiménez i Hernández-Martínez, 2017; Sadh i sur., 2018; Cerdá i sur., 2019).

Postupci predobrade lignoceluloznih sirovina

Obzirom na kompleksnu kemijsku strukturu, lignocelulozna biomasa je otporna na mikrobnu i enzimsku razgradnju, što otežava njezinu primjenu. Lignocelulozni materijali su teško razgradivi zbog kristalinične strukture celuloze i kompleksne strukturne organizacije celuloze, hemiceluloze i lignina. Stoga je neophodna odgovarajuća metoda predobrade, što omogućava da celuloza postane pristupačnija za djelovanje enzima i olakšava pretvorbu polisaharida u fermentabilne šećere (Zoghiami i Paës, 2019). Predobrada lignoceluloze je vrlo kompleksno područje opisano u literaturi te nije detaljno pojašnjena u ovom radu, već su samo ukratko navedeni osnovni principi. Metode predobrade općenito se klasificiraju u četiri glavne skupine (Tablica 1), tj. fizičke, kemijske, fizičko-kemijske i biološke (Taherzadeh i Karimi, 2008; Harmsen i sur., 2010; Galbe i Zacchi, 2012; Bušić i sur., 2018; Bajpai, 2016; Sindhu i sur., 2016; Kumar i Sharma, 2017; Galbe i Wallberg, 2019; Prasad i sur., 2022). Taherzadeh i Karimi (2008) svrstavaju enzimsku obradu u biološke metode.

Iako postoje različite metode predobrade, nisu sve u potpunosti prikladne za industrijsko mjerilo. Odabir odgovarajućeg postupka predobrade, koja se provodi prije samog submerznog procesa, ovisi o vrsti lignoceluloznog materijala i željenom proizvodu. Najčešće se provode kemijska i enzimska hidroliza. Pritom se mogu dobiti tekući lignocelulozni hidrolizati koji sadrže oslobođene jednostavne šećere, a preostali čvrsti ostatak može se iskoristiti u drugim postupcima. Lignocelulozni hidrolizati mogu se koristiti u biotehnološkoj proizvodnji kao tekuća hranjiva podloga za submerzni uzgoj jer se radi o složenoj smjesi šećera (heksoza i pentoz) te drugih spojeva (Harmsen i sur., 2010; Mussatto i Teixeira, 2010).

Tijekom nekih postupaka predobrade lignoceluloze se osim šećera oslobođa i niz spojeva koji su toksični za radni mikroorganizam (slabe kiseline, derivati furana i fenolni spojevi), a potječu iz lignina ili nastaju razgradnjom šećera. Stoga je važno odabrati odgovarajuću metodu predobrade i prilikom njezinog provođenja podesiti uvjete tako da nastane što manje inhibitora. Da bi se smanjio problem inhibicije, tj. da bi se izbjeglo smanjenje prinosa i produktivnosti

procesa, mogu se optimirati parametri predobrade. Odgovarajućim metodama detoksifikacije ili njihovom kombinacijom može se eventualno ukloniti nastale inhibitore biotehnološkog procesa. Metode detoksifikacije dijele se na biološke, fizikalne i kemijske, a djelotvornost pojedine metode detoksifikacije ovisi o tipu hidrolizata i o vrsti radnog mikroorganizma (Bhatia i sur., 2020; Sjulander i sur., 2020; Luo i sur., 2022).

Glavni ciljevi procesa predobrade su uklanjanje lignina i hemiceluloze, povećanje poroznosti lignoceluloznih materijala i smanjenje kristaliničnosti celuloze. Predobrada treba zadovoljiti sljedeće zahtjeve: mali kapitalni i operativni troškovi, učinkovitost za veći broj lignoceluloznih materijala, što manje nastajanje spojeva koji inhibiraju naknadne proceze hidrolize i fermentacije, mala potreba za energijom, što veće oslobađanje šećera, što manja razgradnja šećera. Druge karakteristike važne za međusobnu usporedbu različitih metoda predobrade su potrošnja katalizatora i mogućnost njegove regeneracije, dobivanje lignina kao vrijednog sekundarnog proizvoda te oslobađanje šećera iz hemiceluloze u tekuću fazu kako se potom ne bi morala provesti enzimska hidroliza pomoću hemicelulaza. Kriteriji prema kojima se mogu uspoređivati različite metode predobrade su cijena, djelotvornost, mogućnosti frakcioniranja različitih komponenta lignoceluloze, količina nastalih inhibitora, gubici ugljikohidrata i dr. (Bajpai, 2016). Usporedba nekih metoda predobrade prikazana je u Tablici 2.

Tablica 1. Metode predobrade lignoceluloznih sirovina

Table 1. Methods of pretreatment of lignocellulosic raw materials

Fizikalne metode predobrade / Physical pretreatment methods	Kemijske metode predobrade / Chemical pretreatment methods	Fizikalno-kemijske metode predobrade / Physico-chemical pretreatment methods	Biološke metode predobrade / Biological pretreatment methods
<ul style="list-style-type: none"> • mehanička ekstruzija • mljevenje • mikrovalovi • ultrazvuk • piroliza • pulsirajuće električno polje 	<ul style="list-style-type: none"> • razrijeđena kiselina • blaga lužina • ozonoliza • organosolv • ionske tekućine • eutektička otapala • prirodna eutektička otapala 	<ul style="list-style-type: none"> • eksplozija vodenom parom • hidrotermoliza • eksplozija u tekućem amonijaku (AFEX), • eksplozija s CO₂ • eksplozija s SO₂ • oksidativna predobrada • mokra oksidacija 	<ul style="list-style-type: none"> • fungi (gljive smeđe truleži; gljive bijele truleži; gljive meke truleži) • bakterije • arheje

Izvor/SOURCE: Taherzadeh i Karimi, 2008; Kumar i sur., 2016; Kumar i Sharma, 2017.

Tablica 2. Karakteristike nekih procesa predobrade lignoceluloze
Table 2. Characteristics of some lignocellulose pretreatment processes

Metoda predobrade / Pretreatment method	Prednosti / Advantages	Ograničenja i nedostaci / Limitations and disadvantages
Mehaničko usitnjavanje	<ul style="list-style-type: none"> smanjuje kristaliničnost celuloze 	<ul style="list-style-type: none"> potrošnja energije obično je veća od energije biomase
Eksplozija s vodenom parom	<ul style="list-style-type: none"> uzrokuje razgradnju hemiceluloze i transformaciju lignina; isplativo 	<ul style="list-style-type: none"> razgradnja dijela ksilana; nepotpuna razgradnja kompleksa lignin-ugljikohidrati; nastajanje inhibitora
AFEX (eksplozija u tekućem amonijaku)	<ul style="list-style-type: none"> povećava dostupnu površinu, u određenoj mjeri uklanja lignin i hemicelulozu; ne proizvodi inhibitore 	<ul style="list-style-type: none"> nije učinkovito za biomasu s visokim udjelom lignina
Eksplozija s CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> povećava dostupnu površinu; isplativa je; ne uzrokuje stvaranje inhibitora 	<ul style="list-style-type: none"> ne modificira lignin ni hemicelulozu
Ozonoliza	<ul style="list-style-type: none"> smanjuje udio lignina; ne nastaju toksični spojevi 	<ul style="list-style-type: none"> potrebna velika količina ozona; skupo
Kiselinska hidroliza	<ul style="list-style-type: none"> hidrolizira hemicelulozu u ksilozu i druge šećere; mijenja strukturu lignina 	<ul style="list-style-type: none"> visoka cijena; korozija opreme; nastajanje toksičnih spojeva
Alkalna hidroliza	<ul style="list-style-type: none"> uklanja hemicelulozu i lignin; povećava dostupnu površinu 	<ul style="list-style-type: none"> potrebno dugo vrijeme zadržavanja; nastaju soli koje ulaze u biomasu
Organosolv	<ul style="list-style-type: none"> hidrolizira lignin i hemicelulozu 	<ul style="list-style-type: none"> otapala se moraju ispustiti iz reaktora, ispariti, kondenzirati i reciklirati; visoka cijena
Piroliza	<ul style="list-style-type: none"> proizvodi plin i tekuće proizvode 	<ul style="list-style-type: none"> visoka temperatura; nastaje pepeo
Pulsirajuće električno polje	<ul style="list-style-type: none"> uvjeti okoliša; razara biljne stanice; jednostavna oprema 	<ul style="list-style-type: none"> proces zahtijeva dodatna istraživanja
Biološka obrada	<ul style="list-style-type: none"> razgrađuje lignin i hemicelulozu, mali energetski zahtjevi 	<ul style="list-style-type: none"> vrlo mala brzina hidrolize

Izvor/Source: Kumar i sur., 2009.

Lignocelulozne sirovine dostupne u našem podneblju

Zahvaljujući geografskom položaju, ekološkim i klimatskim uvjetima, Hrvatska ima veliki potencijal za poljoprivrednu proizvodnju. Stoga je dostupna velika količina biorazgradivih ostataka iz poljoprivrede i prehrambene industrije (Kampman i sur., 2017).

Količine dostupnih lignoceluloznih materijala u nas razmotrene su sa stajališta proizvodnje bioplina u radu Petravić-Tominac i sur. (2020). Najzastupljenije kulture u poljoprivrednoj proizvodnji Hrvatske su kukuruz i pšenica. Potom slijede ostale kulture tipične za ovo područje, a to su ječam, šećerna repa, voće, povrće i uljarice (Statistički ljetopis Republike Hrvatske, 2018). Obzirom na to, najčešći lignocelulozni ostaci poljoprivrednog podrijetla u Hrvatskoj su nusproizvodi kukuruza i pšenice: kukuruzovina, kukuruzni oklasci, kukuruzna komušina (perušina) i pšenična slama. Tablica 3 prikazuje neke primjere korištenja ostataka dobivenih žetvom i preradom pšenice i kukuruza. U nas su također dostupne značajne godišnje količine ostata ostalih važnih poljoprivrednih biljaka: ječmena slama, lisna rozeta šećerne repe, pogache uljarica, ostaci dobiveni pri rezidbi vinograda i maslinika te proizvodnji i preradi voća i povrća (Dundović i Krička, 2007; Statistički ljetopis Republike Hrvatske, 2018).

Poljoprivredni ostaci nastali u ratarstvu i prehrambenoj industriji spomenuti su i u Strategiji gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (2005), gdje se navodi da se dio tih ostataka koristi u poljoprivredi za stelje i sl., dio se ostavlja na poljima, a zanemariv se dio koristi za proizvodnju energije. U Strategiji se procjenjuje da u ratarstvu godišnje nastaje 2 milijuna tona ostataka pšenice, 2 milijuna tona kukuruzovine i 1 milijun tona drugih ostataka (voće, povrće, uljarice, itd.) i da od toga otpad čini 1,5 milijun tona godišnje.

Noviji podaci mogu se dobiti uvidom u Statistički ljetopis Republike Hrvatske (2018), iz kojeg je vidljivo da je u razdoblju od 2013. do 2017. godine ostvarena prosječna godišnja proizvodnja od 809,78 kilotona (kt) pšenice, uzgajane na 157 162,0 ha, uz prosječan prinos od 5,22 tone. Žetveni indeksi za različite vrste pšenice, objavljeni za Hrvatsku i susjedne zemlje, kreću se od 35,8 do 52,1%, odnosno 35,8 do 52,1 kg zrna na 100 kg ukupne mase usjeva (Malešević i sur., 2008; Maras, 2010). Masa proizvedenog zrna pšenice približno je jednaka masi ostatka slame.

Ukupna proizvodnja kukuruza za razdoblje od 2013. do 2017. iznosila je 1 868,92 kt na površini od 260 818,6 ha, uz prinos od 7,18 tona po hektaru (Statistički ljetopis Republike Hrvatske, 2018). Žetveni indeksi raznih vrsta kukuruza u Hrvatskoj i susjednim zemljama kreću se od 40 do oko 80% (Bogdanović i sur., 2010; Filipović i sur., 2011). Preračunato uz prosječni žetveni indeks koji iznosi oko 60%, dobivena količina ostataka kukuruza je oko 40%, odnosno oko 1.245,95 kt godišnje, tj. 4,79 tona po hektaruu.

Lignocelulozni ostaci drugih usjeva također se mogu smatrati potencijalnom biotehnološkom sirovinom. Pritom treba imati na umu da se dio tih ostataka već koristi u druge ekonomski opravdane svrhe, poput stočne hrane. U posljednjih pet godina prosječna proizvodnja kukuruzne silaže iznosila je 1 070,94 kt/godišnje na 30 067,8 ha, uz prinos od 35,52 t/ha. Kukuruzna silaža spada u najvrjednija krmiva za preživače, ali u Hrvatskoj služi i kao važna sirovinu za proizvodnju bioplina. Pritom je proizvodnja bioplina 250 - 350 m³/t silaže (Kos Grabar Robina i sur., 2016; Dragičević i sur., 2015).

Tablica 3. Primjeri biokonverzije žetvenih ostataka i nusproizvoda prerade pšenice i kukuruza
Table 3. Examples of bioconversion of crop residues and by-products of wheat and corn processing

Sirovina/ Raw material	Proizvod/Product	Radni organizam/ Working organism	Napomena/ Remark
Pšenične mekinje (posje)	enzimi: celulaza, endoglukanaza, ksilanaza	<i>Trichoderma harzianum</i> PPDDN10	uzgoj na čvrstom supstratu
	enzimi: ksilanaza, endoglukanaza, lakaza	<i>Coprinellus disseminates</i> SH-1	uzgoj na čvrstom supstratu
	enzimi: ksilanaza, celulaza, lakaza	<i>Coprinus cinereus</i> AT-1 MTCC 9695	uzgoj na čvrstom supstratu
	enzim lakaza	<i>Cerrena unicolor</i> C-139	submerzni uzgoj
	enzim amilaza	<i>Aspergillus fumigatus</i> NTCC1222	uzgoj na čvrstom supstratu
	enzim lipaza	<i>Aspergillus niger</i>	uzgoj na čvrstom supstratu
	mlječna kiselina	<i>Lactobacillus pentosus</i>	submerzni uzgoj
	fumarna kiselina	<i>Rhizopus oryzae</i>	submerzni uzgoj, hidrolizat pšeničnih mekinje
Pšenična slama	vodik	mješovita anaerobna kultura	submerzni uzgoj, prethodno obrađene pšenične mekinje
	enzimi: endoglukanaza, celobiohidrolaza, β -glukozidaza, ksilanaza i β -ksilosidaza	termofilna plijesan <i>Thermoascus aurantiacus</i>	uzgoj na čvrstom supstratu
	aceton, butanol, etanol	<i>Clostridium beijerinckii</i> P260	submerzni uzgoj, hidrolizat pšenične slame
Kukuruzni oklasići	bioplín	mješovita kultura	pšenična slama prethodno tretirana natrijevom lužinom
	enzim celulaza	<i>Trichoderma reesei</i> ZU-02	submerzni uzgoj
	ksilitol	<i>Candida tropicalis</i>	hemiceluloza iz kukuruznih oklaska
Kukuruzovina	vodik	<i>Clostridium hydrogeniproducens</i> HR-1	submerzni uzgoj na enzimskom hidrolizatu kukuruznih oklaska
	enzimi endoglukanaza, celobiohidrolaza, β -glukozidaza, ksilanaza i β -ksilosidaza	<i>Fusarium oxysporum</i>	uzgoj na čvrstom supstratu
	aceton, butanol	<i>Clostridium beijerinckii</i>	hidrolizat kukuruzovine
	vodik	mješovita kultura	kiselinski tretman i enzimska hidroliza kukuruzovine
	bioplín	mješovita kultura	tretman s NaOH i podvrgnuta anaerobnoj digestiji
	bioplín	mješovita kultura	tretman s H_2O_2 i $Ca(OH)_2$ i podvrgnuta anaerobnoj digestiji

Izvor/Source: Kumar i sur., 2016

U Strategiji gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (2005) procjenjuje se da 0,3 milijuna tona otpada godišnje nastaje kao sekundarni proizvod prehrambene industrije. Količina nusproizvoda ovisi o industriji i primijenjenoj tehnologiji (npr. 50% prerađenog voća ostaje nakon proizvodnje soka; Horváth i sur., 2016). Obzirom na razvijenu prehrambenu industriju u Hrvatskoj, može se razmotriti šira biotehnološka primjena nastalih nusproizvoda.

Pivski trop je jedan od nusproizvoda industrije piva (Despotović i sur., 2022), čini 85% ukupne količine proizvodnih ostataka u pivovari (Mussato i sur., 2006), a radi se o lignoceluloznoj biomasi koja sadrži 40-50% polisaharida (škrob, glukani, arabinoksilani), 30% proteina, 5% pepela i 15% lignina (Jackowski et al., 2020; Didak Ljubas i sur., 2022). Varijabilnog je sastava, ovisno o sorti ječma koja se koristi za proizvodnju slada, vremenu žetve, primijenjenoj tehnologiji i tehnološkim postupcima proizvodnje piva (Santos i sur., 2003). Tijekom 2019. godine je u Republici Hrvatskoj proizvedeno ukupno od 3 239 000 hL piva (Despotović i sur., 2022; Brewers of Europe, 2022), a kako se po jednom hektolitru proizvedenog piva dobiva oko 20 kg pivskog tropa (Pejin i sur., 2013), to bi odgovaralo skoro 65 000 tona ovog vrijednog nusproizvoda. Po red primjene u stočnoj hrani i u proizvodima za ljudsku potrošnju (dodatak hrani, izvor biološki aktivnih spojeva), pivski trop može naći primjenu u biotehnološkoj proizvodnji kao sirovina za uzgoj mikroorganizama i proizvodnju biogoriva (bioplín; Panjićko i sur., 2017; Velić i sur., 2021) ili biokemikalija (mlječna kiselina, 2,3-butandiol; Velić i sur., 2021; Didak Ljubas i sur., 2022), karotenoida, enzima, farmaceutika, komposta, kao nosač za imobilizaciju biokatalizatora, ali također i kao biosorbens za uklanjanje onečišćujućih tvari iz vode (Velić i sur., 2021).

Hrvatska ima dobar sirovinski potencijal koji može poslužiti kao pokretačka snage za razvoj proizvodnje visokovrijednih biotehnoloških proizvoda. Pritom treba uzeti u obzir dostupnost pojedinih vrsta poljoprivrednog otpada i lignoceluloznih ostataka prehrambene industrije u određenoj regiji te ekonomski aspekte proizvodnje. Iako postoji značajna količina poljoprivrednog otpada, koji predstavlja ekološki problem, još uvijek nedostaje njegovo organizirano prikupljanje za moguću biotehnološku proizvodnju. Između ostalog, važan čimbenik je i širenje informacija potencijalnim investitorima, poljoprivrednicima te cjelokupnoj zajednici kao i kroz obrazovni sustav kako bi se povećalo znanje o potencijalu korištenja lignoceluloznog otpada, sukladno Odluci o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017-2022 (NN 3/2017).

Zaključci

Nepravilno zbrinut lignocelulozni otpad (biomasa) može predstavljati ekološki problem. Budući da je lignocelulozna biomasa obnovljiva sirovina, ona ima golem potencijal u biotehnološkoj proizvodnji jer se može iskoristiti za dobivanje različitih proizvoda veće dodane vrijednosti razvojem novih ekološki i ekonomski prihvatljivih bioprocresa. Uz dodatna znanstvena istraživanja, potrebno je i širenje svijesti na lokalnoj razini o mogućnostima i prednostima korištenja ovih obnovljivih sirovina. Poticanjem korištenja otpadne lignocelulozne biomase iz poljoprivrede i prehrambene industrije u biotehnološkim procesima za proizvodnju bioplína, bioetanola ili drugih proizvoda dolazi do smanjenja emisije CO₂ u atmosferu, tj. do pozitivnog učinka na okoliš.

Napomena

Rezultati prezentirani u radu nastali su kao rezultat znanstvenog HRZZ projekta IP-2018-01-9717 „Održiva proizvodnja biokemikalija iz sekundarnih lignoceluloznih sirovina“.

Literatura

- Arevalo-Gallegos, A., Ahmad, Z., Asgher, M., Parra-Saldivar, R., Iqbal, H. M. N. (2017) Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach - A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 99, 308-318. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.097>.
- Babić, J., Ačkar, Đ., Šubarić, D. (2019) Nusproizvodi prehrambene industrije – izazovi zbrinjavanja i potencijalno iskorištenje. U: Šubarić, D., Babić, J., ur. *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije – Knjiga 2*. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, str. 1-13.
- Bajpai, P. (2016) *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*. 1st ed. Springer Briefs in Molecular Science - Green Chemistry for Sustainability. Series editor S. K. Sharma Springer, Singapore.
- Bhatia, S. K., Jagtap, S. S., Bedekar, A. A., Bhatia, R. K., Patel, A. K., Pant, D., Banu J. R., Rao, C. V., Kim Y.-G., Yang Y.-H. (2020) Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technological improvements, and challenges. *Bioresource Technology*, 300, 122724. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>.
- Bogdanović, D., Milošev, D., Šeremešić, S., Jug, I., Đalović, I. (2010) Mineral nitrogen dynamic in soil of different fertility as affected by agronomic practices. *Contemporary Agriculture*, 59(3-4), 278-286.
- Brewers of Europe (2021): *Economic report to assess the impact of Covid-19 on the brewing sector in 2020-21*. URL: https://brewersofeurope.org/site/media-centre/index.php?class_id=31 (15.11.2022).
- Bušić, A., Marđetko, N., Kundas, S., Morzak, G., Belskaya, H., Ivaničić Šantek, M., Komes, D., Novak, S., Šantek, B. (2018) Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: A review. *Food Technology and Biotechnology*, 56(3), 289-311. DOI: <https://doi.org/10.17113/ftb.56.03.18.5546>.
- Cerdá, A., Artola, A., Barrena, R., Font, X., Gea, T., Sánchez, A. (2019) Innovative production of bioproducts from organic waste through solid-state fermentation. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3, 63. DOI: <https://doi.org/10.3389/fsufs.2019.00063>.
- Chen, H. (2014) *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. 1st ed. Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Despotović, S., Pejin, J., Šarić, G., Šimić, G., Novak, M., Velić, N. (2022) Mogućnosti iskorištenja nusproizvoda industrija slada i piva. U: Šubarić, D., Jozinović, A., Panjičko, M., ur. *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije, knjiga 4*. Osijek: Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Osijeku, 2022. str. 183-218.
- Didak Ljubas, B., Novak, M., Trontel, A., Rajković, A., Kelemen, Z., Marđetko, N., Grubišić, M., Pavlečić, M., Petravić Tominac, V., Šantek, B. (2022) Production of different biochemicals by *Paenibacillus polymyxa* DSM 742 from pretreated brewers' spent grains. *Frontiers in Microbiology*, 13, Article 812457; DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.812457>.
- Dragičević, V., Miletić, M., Pavković, B. (2015) Investigation on possibilities for biogas production from organic waste on the Croatian island of Krk. *Technical Gazette* 22, 755-762. DOI: <https://doi.org/10.17559/TV-20150301094031>.
- Dundović, J., Krička, T. (2007) Energetska uporaba šumske i poljoprivredne biomase u Republici Hrvatskoj. U: Matić, S., ur., *Zbornik radova znanstvenog skupa: Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije*. Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 53-61.
- Filipović M., Mladenović Drinić, S., Simić, M., Čamđžija, Z., Stevanović, M., Stipešević, B. (2011) Postrni usevi kukuruza kao potencijalna sirovina za biogorivo. U: *Zbornik apstrakata IV simpozijuma sekcije za implementiranje organizama društva genetičara Srbije*. Beograd: Društvo genetičara Srbije, 37-38.
- Galbe, M., Zaccia, G. (2012) Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 46:70-78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.03.026>.
- Galbe, M., Wallberg, O. (2019) Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 12, 294. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1634-1>.
- Harmsen, P.F.H., Huijgen, W.J.J., Bermúdez-López, L.M., Bakker R.R.C. (2010) *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*. Report number ECN-E-10-013, Wageningen UR, Food & Biobased Research 1184, ISBN 9789085857570 – 54, str. 30. <https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/396201>.
- Horváth, S.I., Tabatabaei, M., Karimi, K., Kumar, R. (2016) Recent updates on biogas production - a review. *Biofuel Research Journal*, 3(2):394-402. DOI: <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.3.2.4>.
- Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanie. Biotehnologija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=7808> (26. 10. 2022.).
- Loelovich, M. (2014) Correlation analysis of enzymatic digestibility of plant biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 4 (3), 269-275. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-013-0109-z>.
- Jackowski, M., Niedźwiecki, Ł., Jagiełło, K., Uchańska, O., Trusek, A. (2020) Brewer's spent grains-valuable beer industry by-product. *Biomolecules*, 10(12), 1669. DOI: <https://doi.org/10.3390/biom10121669>.
- Kampman, B., Leguijt, C., Scholten, T., Tallat-Kelpesaite, J., Brückmann, R., Maroulis, G., Lesschen, J.P., Meesters, K., Sikirica, N., Elbersen, B. (2017) *Optimal use of biogas from waste streams: an assessment of the potential of biogas from digestion in the EU beyond 2020*. Research report. Luxembourg: European Commission - 158. URL: https://ec.europa.eu/economy/sites/ener/files/documents/ce_delft_3g84_biogas_beyond_2020_final_report.pdf (27 April 2019).
- Koyani, R. D., Rajput, K. S. (2015) Solid state fermentation: Comprehensive tool for utilization of lignocellulosic through biotechnology. *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, 5 (10), 1000258. DOI: <https://doi.org/10.4172/2155-3550.1000258>.

9821.1000258.

Kos Grabar Robina, V., Havelka, J., Tomšić, Ž. (2016) Analysis and recommendations for the establishment of biomethane production in Croatia. *Conference proceedings: Mediterranean Conference on Power Generation, Transmission, Distribution and Energy Conversion (MedPower 2016)*, Belgrade, Serbia, pp. 1-8.

Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., Stroeve, P. (2009) Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 3713-3729. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie801542g>.

Kumar, A., Gautam, A., Dutt, D. (2016) Biotechnological transformation of lignocellulosic biomass in to industrial products: An overview. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 7, 149-168. DOI: <https://doi.org/10.4236/abb.2016.73014>.

Kumar, A.K., Sharma, S. (2017) Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4, 7. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0137-9>.

Lizardi-Jiménez, M.A., Hernández-Martínez, R. (2017) Solid state fermentation (SSF): diversity of applications to valorize waste and biomass. *3 Biotech*, 7(1):44. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0692-y>.

Luo, X., Zeng, B., Zhong, Y., and Chen, J. (2022) Production and detoxification of inhibitors during the destruction of lignocellulose spatial structure, *BioResources*, 17(1), 1939-1961. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.17.1.Luo>.

Malešević, M., Jovićević, Ž., Štatković, S., Dolapčev, S., Stojšin, V. (2008) Povratak ka višim i stabilnijim prinosima strnih žita. Čolić, S., Beskorovajni R., ur., U: *Zbornik naučnih radova, Radovi sa XXII savetovanja agronomia, veterinarstva i tehnologije Vol.14 No. 1-2, Beograd: GRAFIPROF*, 13-28. URL: <https://documents.pub/document/radovi-sa-xxii-savetovanja-agronomia-veterinara-i-zbornik-naunih-radova-vol.html?page=1> (22.10.2022.)

Maras, I. (2010) Biološki prirod, prinos i sadržaj proteina u zrnu modernih i starih sorata ozime pšenice. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Mardetko, N., Novak, M., Trontel, A., Grubišić, M., Šantek, B. (2018) Bioethanol production from dilute-acid pre-treated wheat straw liquor hydrolysate by genetically engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical and Biometrical Engineering Quaterly*, 32(4) 483-499. DOI: <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2018.1409>.

Mardetko, N., Trontel, A., Novak, M., Pavlečić, M., Didak Ljubas, B., Grubišić, M., Petracić Tominac, V., Ludwig, R., Šantek, B. (2021) Screening of lignocellulolytic enzyme activities in fungal species and sequential solid-state and submerged cultivation for the production of enzyme cocktails. *Polymers*, 13(21), 3736; 16. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13213736>.

Marić, V. (2000) Biotehnologija i sirovine, sveučilišni udžbenik, Zagreb: Stručna i poslovna knjiga d.o.o.

Marić, V., Šantek B. (2009) Biokemijsko inženjerstvo, Zagreb: Golden marketing - Tehnička knjiga, 37-38.

de Medeiros, T.D.M., Dufossé, L., Bicas, J.L. (2022) Lignocellulosic substrates as starting materials for the production of bioactive biopigments. *Food Chemistry*: X, 13:100223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100223>.

Mitchell, D. A., Berović, M., Krieger, N. (2002) Overview of solid state bioprocessing. *Biotechnology Annual Review*, 8, 183-225. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1387-2656\(02\)08009-2](https://doi.org/10.1016/s1387-2656(02)08009-2).

Mitchell, D. A., Krieger, N., Berović, M. (2006) Solid-state fermentation bioreactors: Fundamentals of design and operation, Springer, Berlin Heidelberg.

Mussatto, S.I., Teixeira, J. (2010) Lignocellulose as raw material in fermentation processes. U: Méndez-Vilas, A., ur. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. Microbiology series 2, Bajadoz: Formatec Research Center, 897-907.

Mussatto, S.I., Dragone, G., Roberto, I.C. (2006) Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of cereal science*, 43, 1-14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>.

Nagel, B., Dellweg, H., Giersch, L.M. (1992) Glossary for chemists of terms used in biotechnology. *Pure and Applied Chemistry*, 64(1), 143-168. DOI: <https://doi.org/10.1515/iupac.64.0040>.

Odluka o donošenju plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine (NN 3/2017) - 5. 1. 2017. URL: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_01_3_120.html.

Panjićko, M., Zupančić, G.D., Tišma, M., Zelić, B. (2017) Primjena pivskog tropa u proizvodnji bioplina. U: Šubarić, D., ur. *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije*. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrabeno-tehnološki fakultet Osijek, str. 179-202.

Pavlečić, M., Novak, M., Trontel, A., Mardetko, N., Grubišić, M., Didak Ljubas, B., Petracić Tominac, V., Čož Rakovac, R., Šantek, B. (2022) Mathematical modelling of bioethanol production from raw sugar beet cossettes in a horizontal rotating tubular bioreactor. *Fermentation* 8(1), 13. DOI: <https://doi.org/10.3390/fermentation8010013>.

Pejin, J. D., Radosavljević, M. S., Grujić, O. S., Mojović, Lj. V., Kocić-Tanackov, S. D., Nikolić, S. B., Djukić-Vuković, A. P. (2013) Mogućnosti primene pivskoga tropa u biotehnologiji. *Hemija u industriji*, 67, 277-291.

Petravić-Tominac, V., Tolvajčić, M., Stanzer, D., Mrvčić, J., Šantek, B. (2017) Kvaci za proizvodnju bioetanola iz hidrolizata lignoceluloznih sirovina. *Glasnik zaštite bilja*, 40(5), 24-33. DOI: <https://doi.org/10.31727/gzb.40.5.3>.

Petravić-Tominac V., Tolvajčić M., Stanzer D., Mrvčić J., Hanousek Čiča K., Šantek B. (2018) Potencijal bakterija za proizvodnju bioetanola iz lignoceluloznih sirovina. *Glasnik zaštite bilja*, 41(4), 74-82. DOI: <https://doi.org/10.31727/gzb.41.4.2>.

Petravić-Tominac V., Nastav, N., Buljubašić M., Šantek B. (2020) Current state of biogas production in Croatia. *Energy, Sustainability and Society*, 10, 8. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13705-020-0243-y>.

- Prasad, B.R., Padhi, R.K., Ghosh, G. (2022) A review on key pretreatment approaches for lignocellulosic biomass to produce biofuel and value-added products. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04252-2>.
- Sadik, P.K., Duhan, S., Duhan, J.S. (2018) Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 5, 1. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0187-z>.
- Santos, M., Jiménez, J.J., Bartolomé, B., Gómez-Cordovés, C., del Nozal, M.J. (2003) Variability of brewer's spent grain within a brewery. *Food Chemistry*, 80(1), 17-21. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00229-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00229-7).
- Sindhu, R., Binod, P., Pandey, A. (2016) Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. *Bioresources and Technology*, 199, 76–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030>.
- Sjulander, N., Kikas, T. (2020) Origin, - A review. *Renewable Energy*, 2020, 13, 4751. DOI: <https://doi.org/10.3390/en13184751>.
- Statistički Ijetopis Republike Hrvatske (2018) Poglavlje 16. Poljoprivreda, šumarstvo i ribrastvo, Državni zavod za statistiku ISSN 1333-3305. Zagreb, str. 249-274. URL: <https://podaci.dzs.hr/hr/publikacije/> (13. 11. 2022.)
- Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (2005) Narodne novine 178, Zagreb (NN 178/05) URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_11_130_2398.html (13. 11. 2022.)
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K. (2008) Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(9), 1621-1651. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms9091621>.
- Velić, N., Gorenšek, J., Petravić Tominac, V., Pavlović, H., Velić, D., Despotović, S., Iskhuemhen, O. S. (2019) Lignocelulzni otpad prehrambene industrije - vrijedni supstrat za uzgoj jestivih i ljekovitih glijiva. U: Šubarić, D., Babić, J., ur. *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije – Knjiga 2.* Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, str. 277-300.
- Velić, N., Pavlović, H., Velić, D., Gorenšek, J., Despotović, S., Panjičko, M., Zupančič, G.D. (2021) Pivski trop – karakterizacija i mogućnosti primjene. U: Šubarić, D., Miličević, B. ur. *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije, Knjiga 3.* Osijek: Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Veleučilište u Požegi, str. 139-164.
- Zhang, B., Li, H., Chen, L., Fu, T., Tang, B., Hao, Y., Li, J., Li, Z., Zhang, B., Chen, Q., Nie, C., You, Z.-Y., Guan, C.-Y., Peng, Y. (2022) Recent advances in the bioconversion of waste straw biomass with steam explosion technique: A comprehensive review. *Processes*, 10, 1959. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10101959>.
- Zheng, B., Yu, S., Chen, Z., Huo, Y.-X. (2022) A consolidated review of commercial-scale high-value products from lignocellulosic biomass. *Frontiers in Microbiology*, 13:933882. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.933882>.
- Zoghalmi, A., Paës, G. (2019) Lignocellulosic biomass: Understanding recalcitrance and predicting hydrolysis. *Frontiers in Chemistry*, 7:874. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874>.

Prispjelo/Received: 21.11.2022.

Prihvaćeno/Accepted: 30.11.2022.

Professional paper

Lignocellulosic byproducts from agriculture and the food industry as a driver of biotechnological production progress

Abstract

Significant amounts of various residues (i.e. lignocellulosic biomass) are generated in agriculture, food industry and forestry. Therefore, it is important to raise awareness about the possibilities of using such materials, which nowadays should not be treated as waste, but can be used as renewable biotechnological raw materials for the production of chemicals, other high-value products and biofuels. Lignocellulosic material consists mainly of cellulose, hemicellulose and lignin. The subject of interest of this paper is lignocellulosic waste from agriculture and the food industry as a possible raw material basis for the progress of sustainable biotechnological production in the Republic of Croatia. The available amounts of these lignocellulosic raw materials, the types of bioprocesses in which they can be used, the pretreatment procedures that need to be carried out before the implementation of the bioprocess itself, and the types of biotechnological products that can be obtained have been considered.

Keywords: biotechnology, lignocellulosic waste, renewable raw materials, agriculture, food industry