



PTE
OS



Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

**NEKE MOGUĆNOSTI ISKORIŠTENJA NUSPROIZVODA
PREHRAMBENE INDUSTRIJE
KNJIGA 4.**



**NEKE MOGUĆNOSTI ISKORIŠTENJA NUSPROIZVODA
PREHRAMBENE INDUSTRIJE**
KNJIGA 4.

Urednici

prof. dr. sc. Drago Šubarić
doc. dr. sc. Antun Jozinović
doc. dr. sc. Mario Panjičko

Izdavači

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Recenzenti

1. prof. dr. sc. Verica Dragović-Uzelac
2. prof. dr. sc. Igor Jerković
3. prof. dr. sc. Stanko Ivanković

Lektor

Dunja Paulik, mag. educ. philol. croat.

Tehnička priprema

doc. dr. sc. Antun Jozinović

Dizajn naslovnice

Tomislav Šilovinac

Tisak i uvez

Studio HS Internet d.o.o.

Autor slika na naslovnici

Antun Jozinović

CIP zapis dostupan je u računalnom katalogu Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojevima 150513077 (tiskana publikacija) i 150513076 (elektronička publikacija).

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku



Suglasnost za izdavanje ove sveučilišne monografije donio je

Senat Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
na 7. sjednici održanoj 25. svibnja 2022. godine pod brojem 10/22.

Osijek, 2022.

ISBN: 978-953-7005-81-8 (tiskana publikacija)

ISBN: 978-953-7005-82-5 (elektronička publikacija)

NEKE MOGUĆNOSTI ISKORIŠTENJA NUSPROIZVODA PREHRAMBENE INDUSTRIJE KNJIGA 4.

*prof. dr. sc. Drago Šubarić
doc. dr. sc. Antun Jozinović
doc. dr. sc. Mario Panjičko*

Urednici

Osijek, 2022.

Sadržaj

Predgovor		v
Poglavlje 1	Kontaminanti u nusproizvodima prehrambene industrije <i>Jelka Pleadin, Tanja Bogdanović, Teuta Murati, Ivana Kmetić</i>	1
Poglavlje 2	Primjena sušenja raspršivanjem u procesiranju nusproizvoda prehrambene industrije <i>Marija Banožić, Krunoslav Aladić, Jelena Vladić, Stela Jokić</i>	35
Poglavlje 3	Primjena ekstrakcije subkritičnom vodom u svrhu valorizacije otpada i nusproizvoda prehrambene industrije <i>Jelena Vladić, Senka Vidović, Stela Jokić</i>	61
Poglavlje 4	Ispunjavanje ciljeva održivog razvoja kroz poljoprivrednu proizvodnju <i>Sanja Kalambura, Darko Kiš, Sonja Vila, Sunčica Kujundžić</i>	89
Poglavlje 5	Potencijal primjene melase kao vrijednog nusproizvoda iz proizvodnje šećera <i>Antun Jozinović, Jurislav Babić, Đurđica Ačkar, Laura Sundać, Ante Lončarić, Borislav Miličević, Drago Šubarić</i>	115
Poglavlje 6	Proizvodnja pektina šećerne repe i njegova primjena <i>Nikola Maravić, Dragana Šorronja-Simović, Biljana Pajin, Sandra Budžaki, Ivica Strelec, Aleksandar Fišteš, Natalija Velić, Jelena Šurlan, Zita Šereš</i>	139
Poglavlje 7	Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda iz proizvodnje krumpirovog škroba <i>Mario Kovač, Drago Šubarić, Jurislav Babić, Đurđica Ačkar, Daniela Amidžić Klarić, Ilija Klarić, Antun Jozinović</i>	159
Poglavlje 8	Mogućnosti iskorištenja nusproizvoda industrija slada i piva <i>Saša Despotović, Jelena Pejin, Goran Šarić, Gordana Šimić, Mario Novak, Natalija Velić</i>	183
Poglavlje 9	Ekonomski perspektivi kaskadnog korištenja otpadnog pivskog kvasca <i>Anđela Zeko-Pivač, Kristina Mastanjević, Biljana Kuljišić, Marina Tišma</i>	219
Poglavlje 10	Mogućnosti iskorištenja ostataka od proizvodnje hmelja <i>Iztok Jože Košir, Barbara Čeh, Gregor Drago Zupančić, Mario Panjićko</i>	245
Poglavlje 11	Biološki potencijal agrootpada iz proizvodnje minimalno procesiranog voća i povrća <i>Branka Levaj, Maja Repajić</i>	265

U: Neke mogućnosti iskorištenja
nusproizvoda prehrambene industrije –
Knjiga 4.

ISBN: 978-953-7005-82-5

Urednici: Drago Šubarić
Antun Jozinović
Mario Panjičko

©2022 Sveučilište Josipa Jurja
Strossmayera u Osijeku,
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Poglavlje 3

PRIMJENA EKSTRAKCIJE SUBKRITIČNOM VODOM U SVRHU VALORIZACIJE OTPADA I NUSPROIZVODA PREHRAMBENE INDUSTRIJE

Jelena Vladić^{1*}, Senka Vidović¹, Stela Jokić²

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1,
21000 Novi Sad, Srbija, *vladicjelena@gmail.com

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek,
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

SAŽETAK

Otpad i nusproizvodi prehrambene industrije mogu predstavljati značajan izvor komponenti poput proteina, lipida, vitamina, minerala, vlakana i polifenola. Njihovim racionalnim iskorištenjem smanjuje se negativan utjecaj na okoliš jer se smanjuje odlaganje otpada i njegova degradacija u okolišu, a dodatno se osigurava povoljna sirovina za proizvodnju različitih vrijednih proizvoda. Racionalnija upotreba prirodnih resursa i uvođenje zelenih inovativnih postupaka u proizvodnju mogu se pozitivno odraziti i na položaj prehrambene industrije na tržištu.

Ekstrakcija subkritičnom vodom razvijena je kao alternativni postupak ekstrakcije konvencionalnim tehnologijama i odlikuje ju primjena sigurnog otapala i selektivna ekstrakcija bioaktivnih komponenti. Budući da se ta metoda svrstava u učinkovite postupke valorizacije otpada i nusproizvoda prehrambene industrije, u ovom poglavlju bit će predstavljeni neki od primjera valorizacije nusproizvoda različitih prehrambenih industrija koje u svojim tehnološkim procesima generiraju značajne količine otpada.

Ključne riječi: subkritična voda, otpad i nusproizvodi, zelena ekstrakcija, alternativna otapala

UVOD

U prehrambenoj industriji nastaje značajna količina otpada i nusproizvoda koji, osim što pokazuju negativan utjecaj na okoliš, povećavaju i ukupne troškove proizvodnje. Procijenjeno je da se u prehrambenoj industriji u Europi generira između 19 i 39 posto ukupnog prehrambenog otpada u europskom lancu opskrbe hranom. S obzirom na veliku količinu koja nastaje, valorizacija tog materijala i osiguravanje njegove ekonomske vrijednosti može dovesti do značajnog ekonomskog rasta u prehrambenoj industriji. Dodatno, implementacija procesa valorizacije otpada i nusproizvoda u velikoj mjeri može unaprijediti održivost procesa proizvodnje i imati pozitivan utjecaj na okoliš (Garcia-Garcia i sur., 2019).

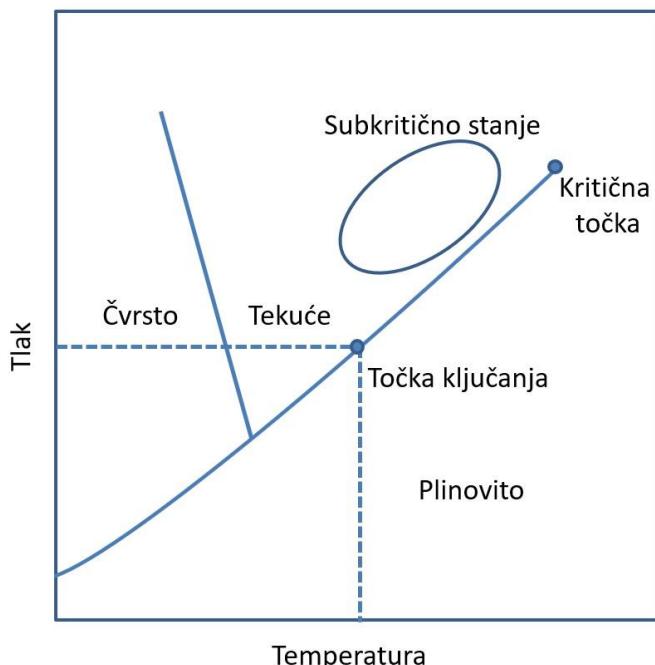
Da bi se uspostavila cirkularna ekonomija na industrijskom nivou, neophodno je reducirati nastajanje otpada i ustanoviti održivi postupak iskorištenja otpada i nusproizvoda. Tijekom proizvodnje u prehrambenim industrijama, u svim fazama proizvodnje, kao otpad i nusproizvodi mogu se izdvajati različiti materijali poput kora, sjemena, stabljika, pulpe, ljuške, pogača nakon prešanja itd. Industrijska implementacija postupaka valorizacije tih materijala podrazumijeva najprije identifikaciju sirovina, njihovu kvantifikaciju i karakterizaciju (Mirabella i sur., 2014). Nakon što se utvrdi potencijal određene vrste materijala, neophodno je odrediti postupke iskorištenja za koje je poželjno da su učinkoviti, sigurni i jednostavnii.

Mnogobrojni postupci istraženi su s ciljem što učinkovitije upotrebe prehrambenih otpada i nusproizvoda koji mogu predstavljati značajne izvore ugljikohidrata, proteina, lipida, organskih kiselina, enzima, polifenola i drugih značajnih komponenti. Neki materijali mogu se koristiti kao gnojiva, u prehrani životinja ili za dobivanje goriva. Međutim, postoji sve veće zanimanje za ekstrakcijom bioaktivnih komponenti iz prehrambenih nusproizvoda koji posjeduju biološki značajne aktivnosti pa, na taj način, ti nusproizvodi mogu biti korišteni u mnogobrojnim farmaceutskim i kozmetičkim formulacijama. Dodatni poticaj razvoju postupaka valorizacije može predstavljati i sve veće zanimanje potrošača za prirodnim proizvodima. Njihovim iskorištavanjem osiguravaju se povoljni izvori bioaktivnih komponenti za dobivanje vrijednih proizvoda.

EKSTRAKCIJA SUBKRITIČNOM VODOM

Jedna od zelenih ekstrakcija, razvijena kao alternativa konvencionalnim postupcima, ekstrakcija je subkritičnom vodom. Upotreba subkritične vode u analitičkoj kemiji započela je 1990-ih u analiziranju uzoraka iz područja okoliša (Hawthorne i sur., 1994). Međutim, njena primjena proširena je vrlo brzo u područje ekstrakcije te se pokazala iznimno učinkovitom metodom ekstrakcije različitih bioaktivnih spojeva.

Najveća prednost te tehnike ekstrakcije upotreba je vode kao otapala. Voda, čija je temperatura u rasponu iznad točke ključanja $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ispod kritične temperature $374\text{ }^{\circ}\text{C}$, a pod tlakom dovoljnim da se održava tekuće stanje vode, naziva se subkritičnom vodom. Voda u subkritičnom stanju ima značajno različite karakteristike od vode pri standardnim uvjetima (Slika 1).



Slika 1 Fazni dijagram vode

Pri standardnim uvjetima, voda je polarno otapalo i posjeduje visoku dielektričnu konstantu ($78,5$ na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) te je pogodna za otapanje polarnih spojeva. Međutim, s porastom temperature vode i prevodenjem u subkritično stanje, mijenjaju se njena svojstva i povećava se sposobnost otapanja nepolarnijih spojeva. Na primjer, na temperaturi približno $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, dielektrična konstanta vode jest 45 , što je blisko dimetil-sulfoksidu ($46,68$ na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dalnjim povećanjem temperature na $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, dielektrična konstanta vode može se smanjiti do 27 , što je blisko vrijednostima konstante acetonitrila ($37,5$ na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) i metanola ($32,7$ na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), dok je pri temperaturi oko $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dielektrična konstanta vode bliska acetonu ($20,7$ na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Machmudah i sur., 2017; Luong i sur., 2015). Stoga, prilagođavanjem temperature i tlaka procesa ekstrakcije može se prilagođavati dielektrična konstanta vode te, na taj način, mijenjati selektivnost ekstrakcije.

Osim dielektrične konstante, mijenjaju se i druga svojstva subkritične vode. Porastom temperature smanjuje se gustoća vode. Budući da gustoća zavisi od tlaka i temperature, prilagođavanjem tih dvaju parametara ekstrakcije moguće je i prilagođavanje gustoće vode.

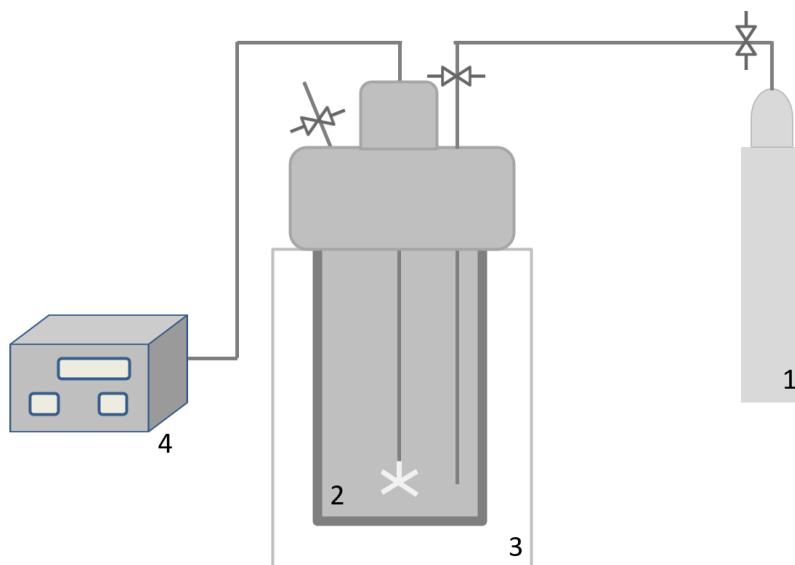
Također, smanjenje gustoće vode utječe na povećanje njene difuzije. U subkritičnom području smanjena je i viskoznost vode, kao i površinska napetost. Sve te promjene utječu na olakšanu penetraciju otapala, lakše kvašenje, ubrzani dekompoziciju materijala i povećan prijenos mase, što, sve zajedno, čini subkritičnu vodu iznimno učinkovitim otapalom (Machmudah i sur., 2017; Carr i sur., 2011).

Mehanizam ekstrakcije subkritičnom vodom sastoji se od nekoliko faza:

- kvašenje materijala,
- inicijalna desorpcija otopljenih komponenti,
- difuzija otopljenih komponenti u porama materijala,
- rasподjela između materijala i vode,
- daljnja difuzija otopljenih komponenti kroz stagnirajući sloj vode (Gbashi i sur., 2017; Plaza i Turner, 2015).

Oprema za ekstrakciju subkritičnom vodom

Ekstrakcija subkritičnom vodom može se izvoditi u statičkom i dinamičkom procesu. Statički proces (Slika 2) podrazumijeva dodavanje vode i materijala koji se ekstrahiru u ekstraktoru. Nakon toga, prilagođavaju se temperatura i tlak procesa. Kako bi se intenzivirala ekstrakcija, najčešće se sadržaj miješa u ekstraktoru. Nakon završetka ekstrakcije, hlađi se sustav za ekstrakciju, ispušta se tlak iz sustava i pristupa se separaciji tekućeg ekstrakta od krutog dijela.

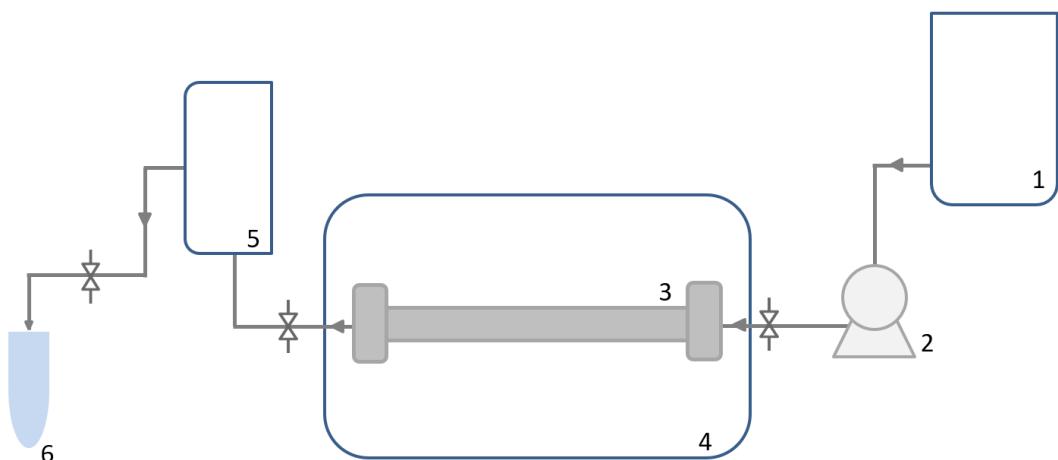


1 – boca s plinom, 2 – ekstraktor, 3 – grijani plašt, 4 – kontrolni sustav za prilagođavanje temperature i miješanja

Slika 2 Ekstrakcija subkritičnom vodom, statički proces

Dinamički sustav (Slika 3) podrazumijeva smještanje materijala koji se ekstrahiru u ekstrakcijsku jedinicu kroz koju se nakon toga pumpa voda prethodno zagrijana na željenu temperaturu i pod tlakom. Nakon prolaska kroz materijal i ekstrakcije, vrši se hlađenje i sakupljanje ekstrakta.

Dinamički sustav ne zahtijeva pumpu i voda se može dodavati ručno, što proces čini jednostavnijim. Međutim, kod tog sustava neophodno je provesti filtraciju nakon ekstrakcije. Dodatno, vrijeme izlaganja materijala visokoj temperaturi dulje je, stoga je veća mogućnost degradacije pa proces nije pogodan za termolabilne komponente. Iz tog razloga dinamički sustav pogodniji je za termolabilne komponente i degradacijske reakcije mogu se lakše kontrolirati i sprječiti. Međutim, problem koji se često javlja kod dinamičkih sustava jest začepljenje sustava (Gbashi i sur., 2017; Plaza i Turner, 2015).



1 – spremnik s vodom, 2 – pumpa, 3 – ekstraktor, 4 – komora za grijanje, 5 – sustav za hlađenje, 6 – posuda za sakupljanje ekstrakta

Slika 3 Ekstrakcija subkritičnom vodom, dinamički proces

Da bi ekstrakcija subkritičnom vodom bila učinkovita, neophodno je optimirati uvjete ekstrakcije. Najveći utjecaj na tijek ekstrakcije ima temperatura. Uslijed povećanja temperature dolazi do ubrzanja prijenosa mase i kvašenja uzorka, kao i do slabljenja veza između komponenti od interesa i matriksa materijala. Nadalje, povećanje temperature može povećati i topljivost komponenti te difuziju vode u materijalu. Primjenom nižih temperatura ekstrahiraju se polarnije komponente, dok se pri višim temperaturama ekstrahiraju nepolarne komponente. Stoga, promjenom temperature vode mogu se ekstrahirati različite klase spojeva. Međutim, primjena temperatura viših od optimalnih može dovesti do degradacije komponenti ili drugih neželjenih reakcija poput Maillardove reakcije te reakcija karamelizacije i termooksidacije, koje mogu smanjiti kvalitetu ekstrakta, što dovodi do zaključka da je, pri procesu ekstrakcije, poželjno primijeniti temperaturu koja omogućava

najefikasniju ekstrakciju, uz odsustvo neželjenih degradacijskih reakcija (Vladić i sur., 2017; Plaza i Turner, 2015).

Tlak pri ekstrakciji subkritičnom vodom najčešće ne utječe značajno na učinkovitost ekstrakcije, ali je bitan radi održavanja tekućeg stanja vode u subkritičnom stanju.

Dodatak modifikatora tijekom ekstrakcije subkritičnom vodom može poboljšati ekstrakciju pojedinih komponenti. Modifikatori mogu utjecati na poboljšanje topljivosti pojedinih komponenti ili promjenu fizičkih karakteristika materijala koji se ekstrahira i na taj način doprinositi transferu analita u otapalo. Također, modifikatori mogu uzrokovati hidrolizu i otpuštanje vezanih fenola i flavonidnih aglikona iz glikozida (Ravber i sur., 2015). Dodatak HCl-a u koncentraciji 1,09 % unaprijedio je ekstrakciju fenola iz medvjedeg luka (*Allium ursinum*) (Tomšik i sur., 2017). Također, ekstrakcija antocijana iz crvenog kupusa poboljšana je dodatkom 1 % mravlje kiseline (Arapitsas i Turner, 2008).

Kod statičke ekstrakcije subkritičnom vodom, uslijed produljenog vremena ekstrakcije, može doći do degradacije te se, stoga, vrijeme ekstrakcije mora optimizirati. S druge strane, kod dinamičkog procesa, važan parametar predstavlja protok vode. Povećanjem protoka smanjuje se vrijeme izlaganja komponenti povišenoj temperaturi pa je umanjena mogućnost njihove degradacije. Međutim, ako je protok prevelik, ekstrakt može biti previše razrijeđen (Plaza i Turner, 2015).

PRIMJENA EKSTRAKCIJE SUBKRITIČNOM VODOM

Procijenjeno je da se približno 30 megatona otpada generira tijekom proizvodnje hrane u EU. Najveći udio prehrambenog industrijskog otpada generira se prilikom procesiranja uljarica (10 megatona), potom voća (6,1 megatona), ribe (3,1 megatona), mesa (2,9 megatona), povrća (2,6 megatona) i krumpira (2,1 megatona) (Caldeira i sur., 2020; Caldeira i sur., 2019). Ujedinjeni narodi definirali su ciljeve koji podrazumijevaju značajno smanjenje prehrambenog otpada do 2030. godine (United Nations Resolution A/RES/70/1, 2015). Ta inicijativa podržana je i od strane Europske komisije koja je područje prehrambenog otpada uvrstila u prioritete (European Commission, 2015). U skladu s inicijativama koje imaju za cilj redukciju prehrambenog otpada, koncept biorafinerije postaje sve aktualnijim za istraživanje (Caldeira i sur., 2020). U nastavku prezentiran je pregled pojedinih postupaka valorizacije nusproizvoda prehrambene industrije primjenom ekstrakcije subkritičnom vodom (Tablica 1).

Valorizacija nusproizvoda iz prerade voća i povrća

Uspoređujući količinu otpada koja se generira među različitim prehrambenim industrijama, utvrđeno je da se tijekom obrade voća, povrća te korjenastih i gomoljastih proizvoda generiraju najveće količine otpada, približno 45 % ukupne mase (Mohd Thani i sur., 2020).

Otpadi koji se generiraju prilikom industrijskog procesiranja voća i povrća mogu predstavljati kore, sjemenke te pulpu sa značajnim sadržajem ugljikohidrata, proteina, minerala, polifenola i celuloze. Neodgovarajuće odlaganje te vrste otpada može vrlo negativno utjecati na okoliš uslijed visoke biodegradabilnosti i emisije štetnih plinova poput metana. Subkritična voda najčešće je primjenjivana za ekstrakciju pektina i fenolnih komponenti iz nusproizvoda prerade voća i povrća.

Pektin se, na industrijskom nivou, najčešće dobiva u kiseloj sredini korištenjem povišene temperature, a taj proces za posljedicu može imati proizvodnju toksičnih kontaminanata (Chen i sur., 2015). Kao alternativa tom postupku, istražena je primjena subkritične vode. Imajući u vidu da se nakon prešanja voća prilikom proizvodnje sokova dobivaju pogače koje predstavljaju značajan izvor pektina, Wang i sur. (2014) za ekstrakciju pektina subkritičnom vodom koristili su pogaču jabuke i kore citrusa (vrijeme ekstrakcije 5 min, temperatura 130 – 170 °C za pogaču jabuke i 100 – 140 °C za kore citrusa). Utvrđili su da se subkritična voda može uspješno primijeniti za izdvajanje pektina. Temperatura ekstrakcije imala je značajan utjecaj na svojstva pektina. Najveći prinos pektina korištenjem kore citrusa (sa 68,88 % galakturonske kiseline) dobiven je pri temperaturi 120 °C. Za izdvajanje pektina iz pogače jabuke najpogodnijom bila je temperatura 150 °C. Nadalje, utvrđeno je da pektini ekstrahirani subkritičnom vodom pokazuju antioksidativnu, kao i antiproliferativnu aktivnost prema HT-29 stanicama (Wang i sur., 2014). Prilikom ekstrakcije pektina iz kore pomela (*Citrus grandis* L. Osbeck) potencijalna degradacija pektina zapažena je na temperaturama iznad 130 °C. Potvrdom degradacije bila je i promjena boje ekstrakta iz svijetlosmeđe u tamnosmeđu (Liew i sur., 2018).

Ekstrakcija pektina iz pulpe šećerne repe (*Beta vulgaris*) postignuta je korištenjem subkritične vode u kombinaciji s ultrazvučnim tretmanom. Utvrđeno je da se najviši prinos pektina (24,63 %) postiže pri temperaturi 120,72 °C, vremenu 30,49 min, tlaku 107 bara i omjeru tekuće/kruto 44,03, uz sadržaj galakturonske kiseline i arabinoze 59,12 % i 21,66 %. Prije procesa optimizacije autori su istražili utjecaj pojedinačnih parametara na ekstrakciju. Utvrđeno je da se porastom temperature od 80 do 120 °C povećava prinos pektina, dok se dalnjim povećanjem iznad 120 °C prinos smanjuje. Produljenje vremena ekstrakcije od pet (5) do 30 min dovodi do učinkovitijeg izdvajanja pektina, dok dalnjim produljenjem vremena ekstrakcije dolazi do naglog pada prinosa, najvjerojatnije uslijed degradacije. Dodatno, povećanje tlaka od 20 do 100 bara uzrokovalo je povećanje prinosa, nakon čega je zabilježen pad (Chen i sur., 2015).

Krumpir (*Solanum tuberosum*) predstavlja jedan od najrasprostranjenijih usjeva i pri procesiranju krumpira glavni otpad čini kora. Kora sadrži ugljikohidrate, proteine, lipide i polifenole. Ispitani su postupci iskorištenja bioaktivnih tvari prisutnih u kori krumpira primjenom ekstrakcije subkritičnom vodom te ekstrakcije etanolom i metanolom. Na temperaturama od 140 do 180 °C utvrđene su više koncentracije fenola, što je praćeno i tamnjom bojom ekstrakta. Međutim, dalnjim povećanjem temperature (od 180 do 240 °C),

došlo je do pirolize i, posljedično, degradacije fenola. Temperatura 180 °C i vrijeme ekstrakcije 60 min bili su optimalni za maksimalne sadržaje fenola, stoga su primjenom subkritične vode iz kore krumpira ekstrahirane fenolne kiseline poput galne, klorogenske, kafeinske, protokatehinske, siringinske, ferulne i kumarinske kiseline. Dodatno, usporedbom s etanolnom i metanolnom ekstrakcijom (65 °C, 3 h), utvrđena je prednost primjene subkritične vode uslijed učinkovitije fenolne ekstrakcije, kraćeg vremena ekstrakcije i manje potrošnje otapala (Singh i Saldaña, 2011).

Procijenjeno je da se, nakon industrijskog procesiranja manga, odbacuje 60 % ukupne mase voća, što predstavlja iznimno značajnu količinu otpada bogatu mnogobrojnim bioaktivnim komponentama (Torres-León i sur., 2018). Tunchaiyaphum i sur. (2013) utvrdili su veću učinkovitost ekstrakcije fenola iz kore manga korištenjem subkritične vode u odnosu na klasičnu ekstrakciju organskim otapalima. Utvrđeno je da topljivost fenola u subkritičnoj vodi raste od 160 do 180 °C te, nakon toga, najvjerojatnije dolazi do njihove degradacije zbog previsoke temperature, dok tijekom ekstrakcije pri 180 °C prinos fenola raste do 90. minute ekstrakcije, a zatim počinje opadati.

Upotreba citrusnog voća rasprostranjena je u cijelom svijetu, a približno jedna trećina koristi se za proizvodnju svježeg soka i pića. Zavisno od vrste voća, prinos soka najčešće predstavlja polovicu mase voća. Iz tog razloga, nakon cijeđenja i dobivanja soka, preostali dio voća, uključujući pulpu, koru i sjemenke, ostaje neiskorišten u procesu proizvodnje. Kore se mogu koristiti u proizvodnji eteričnih ulja, što čini mali udio valorizacije (Torres-León i sur., 2018). Ti materijali mogu se koristiti i za prehranu životinja, proizvodnju goriva, kao i proizvodnju vlakana. Dodatno, komponente od velikog farmakološkog značaja, poput flavona, flavanona i njihovih glikozida, kao i drugih polifenolnih komponenti, u kori citrusa prisutne su u značajnoj koncentraciji pa je u znatnom broju studija ispitana njihova ekstrakcija subkritičnom vodom iz različitih citrusnih kora (Cheigh i sur., 2012).

Utvrđeno je da se korištenjem subkritične vode pri temperaturi 160 °C u trajanju ekstrakcije od 10 min postiže višestruko veći prinos flavonoida (2 – 34 puta) iz kore mandarine (*Citrus unshiu* Markovich) u odnosu na postupke ekstrakcije s etanolom, metanolom i ključalom vodom (3 h) (Cheigh i sur., 2012). Na temperaturama višim od 160 °C dolazi do sniženja koncentracije flavonoida u ekstraktima, najvjerojatnije uslijed degradacije uzrokovane temperaturom. Dodatno, ustanovljeno je da je ekstrakcija do 10 min pogodna za ekstrakciju hesperidina i narirutina na temperaturama 150 – 170 °C te da je kraće vrijeme ekstrakcije nedovoljno za topljivost flavanona. Međutim, produljenje ekstrakcije 15 – 20 min dovodi do pada njihove koncentracije na istim temperaturama (Cheigh i sur., 2012). U sljedećoj studiji isti autori ispitali su potencijal za industrijsku implementaciju procesa; proveli su ekstrakciju subkritičnom vodom korištenjem sustava većeg kapaciteta (8 L) (Ko i sur., 2016). Temperatura je u najznačajnijoj mjeri utjecala na učinkovitost ekstrakcije flavonoida. Ekstrakcija hesperidina i narirutina u ekstraktima rasla je do 130 °C, nakon čega je uočen pad. Izdvajanje naringina raslo je s povećanjem temperature do 170 °C, a nakon toga je, s

povećanjem temperature iznad 190 °C, došlo do pada koncentracije. Za ekstrakciju naringenina, aglikonske forme naringina, porast temperature do 190 °C imao je pozitivan učinak, ukazujući da se flavonoidi sa šećernom komponentom učinkovitije ekstrahiraju na nižim temperaturama. Stoga su ustanovljeni optimalni uvjeti za ekstrakciju flavonoida bili 130 °C za ekstrakciju hesperidina i narirutina, 170 °C za ekstrakciju naringina te 190 °C za ekstrakciju naringenina. Također, ustanovljeno je da je produljenje ekstrakcije utjecalo na smanjene udjela flavonoida, što je posebice bilo izraženo pri višim temperaturama, pritom, tlak, odnos kruto/tekuće i veličina čestica imali su znatno manji utjecaj na učinkovitost ekstrakcije flavonoidne ekstrakcije. Kao optimalni uvjeti ekstrakcije odabrani su: temperatura 130 °C, vrijeme ekstrakcije 15 min i odnos kruto/tekuće 1/34. Sadržaji flavonoida u ekstraktima dobivenim u laboratorijskom sustavu i ekstraktima na uređaju većeg kapaciteta bili su slični. Utvrđeno je da se korištenjem pilot-sustava ekstrahira 96,3 % flavonoida, što jasno ukazuje na mogućnost implementacije tog procesa iskorištenja kore mandarine na industrijskom nivou (Ko i sur., 2016). Lachos-Perez i sur. (2018) za najučinkovitiju ekstrakciju flavanona (21 %), hesperidina i narirutina iz odmašćene kore naranče kao optimalne uvjete utvrdili su temperaturu 150 °C i protok 10 mL/min.

Kora *Citrus junos* korištena je kao izvor pektina, hemiceluloze i celuloze. U prvoj fazi procesa primijenjen je superkritični CO₂ radi ekstrakcije lipofilnih komponenti. Nakon toga, isti materijal korišten je u ekstrakciji subkritičnom vodom (temperatura 160 – 320 °C) radi daljnog iskorištenja. Korištenjem semikontinuiranog sustava ekstrakcije učinkovito su izdvojena prehrambena vlakna. Na temperaturi 160 °C u ekstraktu najvećim dijelom bio je prisutan pektin (78 %). Proizvodi hemiceluloze, ksiloza i arabinoza, detektirani su u frakcijama dobivenim pri 160 i 200 °C. Nakon uklanjanja pektina i fragmenata hemiceluloze iz rezidualnog čvrstog dijela, uočen je porast udjela celuloze pa je čvrsti ostatak dobiven pri temperaturi iznad 200 °C sadržavao 80 % celuloze, bez tragova hemiceluloze (Tanaka i sur., 2012). Ueno i sur. (2008) utvrdili su da se, u odnosu na konvencionalni proces ekstrakcije klorovodoničnom kiselinom, veći prinosi pektina iz kora iste citrusne vrste mogu postići ekstrakcijom subkritičnom vodom.

Svjetska godišnja proizvodnja nara (*Punica granatum* L.) procijenjena je na 1 500 000 tona i u neprekidnom je porastu uslijed sve većih potreba tržišta za narom. Nar se konzumira svjež, a koristi se u industrijsama sokova, džemova i vina (Torres-León i sur., 2018). Kora nara odlikuje se visokim sadržajem antioksidanasa, među kojima su posebno značajni punikalagin, punikalin i granatin B. Dodatno, osim polifenola, kora nara značajnim je izvorom pektina, celuloze i hemiceluloze. Vladić i sur. (2020) istražili su prikladnost ekstrakcije subkritičnom vodom i mikrovalne ekstrakcije za iskorištenje kore nara. Primijenili su subkritičnu vodu temperature od 100 do 220 °C i vrijeme ekstrakcije 10 i 20 min. Uočen je rast sadržaja ukupnih fenola i flavonoida od 100 do 160 °C i pri ekstrakciji od 10 min. Dalnjim rastom temperature dolazi do pada sadržaja fenola pa je, na najvišoj primijenjenoj temperaturi (220 °C), izmjerен trostruko niži sadržaj u odnosu na 160 °C. Na nižim temperaturama vrijeme ekstrakcije od 20 min bilo je pogodnije, međutim, povećanjem

temperature skraćuje se optimalno vrijeme ekstrakcije jer, najvjerojatnije u kombinaciji produljenog izlaganja visokoj temperaturi, dolazi do ubrzane degradacije komponenata. Punikalini i punikalagini ekstrahirani su najučinkovitije korištenjem nižih temperatura (100 i 130 °C), dok su najviši sadržaji galne kiseline postignuti na 160 °C te elaginske kiseline na 130 °C. Općenito, više temperature i dulje vrijeme ekstrakcije nisu pogodovali tim polifenolima, uočen je oštar pad njihovog sadržaja i izostanak punikalagina u ekstraktima dobivenim na, i iznad, temperatu 160 °C. I u studiji Yan i sur. (2017) utvrđeno je da sadržaj elaginske kiseline, punikalina i punikalagina raste do temperature 130 °C, dok uslijed daljnog povećanja temperature dolazi do njihovog pada.

Udio hidroksimetilfurfurala (HMF-a) u temperaturnom rasponu od 100 do 220 °C povećao se 16 puta, pri čemu je uočen spori rast sadržaja HMF-a u ekstraktima dobivenim na 100 – 130 °C, nakon čega je uslijedio brzi rast. Temperaturni interval 180 – 190 °C okarakteriziran je kao ključan za formiranje HMF-a, najvjerojatnije uslijed dekompozicije šećera. S obzirom na konstituente kore nara, među kojima su celuloza i hemiceluloza, moguće je da, uslijed njihove hidrolize do monomernih jedinica, dalje dolazi do formiranja HMF-a. Uzimajući u obzir sadržaje polifenola i sadržaj HMF-a u ekstraktima, utvrđeno je da su optimalni uvjeti ekstrakcije subkritičnom vodom 130 °C i 20 min. Međutim, uspoređujući kvalitetu i sigurnost ekstrakata dobivenih ekstrakcijom subkritičnom vodom i ekstrakata dobivenih mikrovalnom ekstrakcijom, utvrđena je prednost mikrovalne ekstrakcije. Naime, korištenjem mikrovalne ekstrakcije osigurava se visoki sadržaj polifenola uz izostanak prisustva HMF-a (Vladić i sur., 2020).

Muñoz-Almagro i sur. (2019) kao izvor proteina koristili su kakao ljsku koja tvori 52 – 76 % kakaovca. Da bi ustanovili učinkovitiji postupak, koristili su ekstrakciju subkritičnom vodom (121 °C, 103,4 bara i 30 min) i limunskom kiselinom, korištenjem materijala koji je prethodno korišten za ekstrakciju fenola superkritičnim CO₂ i materijala koji nije korišten za ekstrakciju fenola. U odnosu na uobičajeni postupak, korištenjem subkritične vode ostvaren je viši prinos pektina u trostrukom kraćem vremenu procesa (subkritična ekstrakcija 30 min, konvencionalna ekstrakcija 95 min). Dodatno, dobiven je pektin veće molekulske mase i značajno manjeg sadržaja nečistoća. Budući da nisu uočene značajne razlike između korištenja materijala koji je prethodno korišten u ekstrakciji superkritičnim CO₂ radi ekstrakcije fenola i netretiranog materijala, predloženo je da se ta dva zelena procesa ekstrakcije mogu integrirati radi potpunijeg iskorištenja materijala (Muñoz-Almagro i sur., 2019). Jokić i sur. (2018) utvrdili su da se primjenom optimalnih uvjeta, temperatura 170 °C, vrijeme ekstrakcije 75 min i odnos tekuće/kruto 20 mL/g, iz kakao ljske dobivaju ekstrakti najvišeg sadržaja ukupnih fenola i najjače antioksidativne aktivnosti, kao i optimalan sadržaj kofeina i teobromina. Dodatno, u ekstraktima je ustanovljena prisutnost i drugih važnih komponenti poput teofilina, katehina, epikatehina, galne i klorogenske kiseline. U sljedećem istraživanju sastojci ekstrahirani subkritičnom vodom inkapsulirani su korištenjem postupka sušenja raspršivanjem te, na taj način, konzervirani (Jokić i sur., 2020).

Semikontinuirana ekstrakcija subkritičnom vodom (110 – 190 °C) primjenjena je radi dobivanja ekstrakata bogatih fenolima iz ljske pistacija. Primjenom subkritične vode postignuta je bolja ekstrakcija galotanina i flavonola u odnosu na ekstrakciju smjesom metanol/voda. Više temperature ekstrakcije poboljšale su ekstrakciju galne kiseline i penta-O-galoil- β -d-glukoze iz ljske pistacijske do 170 °C. Na temperaturama 110 – 150 °C zapažena je najučinkovitija ekstrakcija flavonola, dok je antioksidativna aktivnost ekstrakata rasla s temperaturom. Dodatno, kiselina, komponenta potencijalno alergenog djelovanja, bila je prisutna u znatno manjem sadržaju u ekstraktima dobivenim subkritičnom vodom. Veći dio zaostao je u čvrstom dijelu ukazujući da se subkritičnom vodom može izvoditi selektivna ekstrakcija i osigurati dobivanje sigurnih i kvalitetnih ekstrakata (Erşan i sur., 2018).

Proizvodnja kestena (*Castanea sativa* Mill.) u rastućem je trendu pa je od 2020. do 2025. predviđena stopa rasta od 3,1 % (*Chestnuts market - growth, trends, COVID-19 impact, and forecasts 2021 – 2026*). Najvećim je proizvođačem Azija (87,1 %), dok je Europa na drugom mjestu s 9,1 % proizvodnje (Pinto i sur., 2021). Prilikom procesuiranja kestena kao nusproizvodi proizvodnje najčešće ostaju lišće i ljske, koje čine približno 20 % kestena. Utvrđeno je da ljska kestena sadrži fenolne kiseline poput galne i elaginske kiseline te kondenzirane i hidrolizirane tanine, stoga je u studiji Pinto i sur. (2021) ljska kestena istražena kao izvor antioksidanasa. Istražen je utjecaj temperature ekstrakcije vodom u rasponu od 50 do 249 °C i vrijeme ekstrakcije od šest (6) do 30 min. Na temelju triju testova antioksidativne aktivnosti i sadržaja ukupnih fenola, kao optimalni parametri za dobivanje ekstrakata utvrđeni su temperatura 220 °C i vrijeme 30 min. Pad udjela ukupnih fenola uočen je na 150 °C, što je objašnjeno potencijalnom degradacijom tanina i formiranjem proizvoda poput protokatehinske kiseline i pirogalola. Nakon HPLC analize ekstrakata dobivenih na 220 °C i 30 min i 80 °C i 10 min, utvrđen je veći broj polifenolnih komponenti u ekstraktima dobivenim pri nižoj temperaturi zbog veće polarnosti vode. Prevladavajućim komponentama prisutnim u ekstraktu na 80 °C/10 min bili su elagotanini. U ekstraktu dobivenom na 220 °C tanini nisu bili prisutni, najvjerojatnije uslijed degradacije. Naime, komponente koje su bile prisutne u obama ekstraktima bile su galna i elaginska kiselina. Viši udio elaginske kiseline postignut je ekstrakcijom pri višoj temperaturi, najvjerojatnije uslijed termičke degradacije elagotanina. Dodatno, u tom ekstraktu utvrđena je i prisutnost pirogalola i protokatehinske kiseline. Moguće je da se na visokim temperaturama, uslijed dekarboksilacije galne kiseline, formira pirogalol, dok visoki udio protokatehinske kiseline može potjecati od dekompozicije katehina (Pinto i sur., 2021).

Valorizacija nusproizvoda iz proizvodnje vina

Tržište grožđa procijenjeno je na 189,19 milijuna USD-a u 2020. godini i očekuje se rast od 7,1 % tijekom razdoblja 2021. – 2026. Europa je najvećim proizvođačem grožđa pokrivajući 45 % svjetske proizvodnje (*Grapes market - growth, trends, COVID-19 impact, and forecasts 2021 – 2026*). Približno 67 % grožđa koristi se za proizvodnju vina i drugih alkoholnih pića, što podrazumijeva prešanje grožđa u procesu proizvodnje. Kao rezultat tih procesa proizvodnje, generira se velika količina heterogenog otpada i nusproizvoda, poput pogače koja sadrži oko 40 % sjemenki i 60 % pulpe i pokožice. Taj materijal bogatim je izvorom lignoceluloznih materijala i fenolnih komponenti te stoga predstavlja atraktivni proizvod za daljnje korištenje (Torres-León i sur., 2018; Aliakbarian i sur., 2012).

Da bi se ustanovio učinkovit način iskorištenja pogače grožđa i dobivanja ekstrakata bogatih antioksidansima, primijenjena je subkritična voda i istražen utjecaj temperature (100, 120 i 140 °C) i tlaka (80, 115 i 150 bara) na sadržaj fenola, flavonoida i antioksidativnu aktivnost ekstrakata. Tlak nije imao značajan utjecaj na ispitivane parametre kvalitete ekstrakata, dok je temperatura pokazala dominantan utjecaj. S porastom temperature uočen je povećani udio fenola i flavonoida te su, kao optimalni uvjeti, utvrđeni temperatura 140 °C i tlak 116 bara (Aliakbarian i sur., 2012).

Pogača od cijedenja bijelog grožđa korištena je u polukontinuiranom procesu ekstrakcije subkritičnom vodom pri uvjetima: temperatura 170, 190 i 210 °C, protok 5 – 10 mL/min i tlak 100 bara. Prinos ekstrakcije te sadržaj ugljikohidrata i ukupnih fenola rastao je s povećanjem temperature (protok 10 mL/min). Utvrđeno je da je primjena temperature od 210 °C najučinkovitija za dobivanje ekstrakata bogatih ugljikohidratima i ukupnim fenolima. Fenolne komponente nalaze se unutar lignoceluloznih struktura i njihovo otpuštanje u otapalo zahtijeva hidrolizu. Parcijalnom degradacijom lignina dolazi do dodatnog porasta sadržaja fenola u ekstraktima. Niži protok (5 mL/min) bio je manje prikladnim za ekstrakciju, najvjerojatnije zbog toga što su u materijalu bile prisutne velike količine lako topljivih ugljikohidrata pa je, uslijed niskog protoka, došlo do zasićenja vode te, poslijedično, smanjenja učinkovitosti ekstrakcije. Sadržaj ukupnih fenola i antioksidativna aktivnost ekstrakata bili su u korelaciji pa je pri najvišoj temperaturi ekstrakcije dobiven i ekstrakt najviše antioksidativne aktivnosti. Dodatno, ekstrakti su pokazali i značajnu antibakterijsku aktivnost (Pedras i sur., 2017).

Vergara-Salinas i sur. (2015) također su utvrdili da primjena viših temperatura (200 °C) pogoduje dobivanju ekstrakata iz pogače grožđa visokog sadržaja ukupnih fenola i s višom antioksidativnom aktivnošću, bolje nego korištenje niže temperature od 100 °C. Međutim, udio antocijana i kondenziranih tanina bio je značajno višim u ekstraktu dobivenom na 100 °C, u odnosu na 200 °C. Dodatno, u tom ekstraktu bili su i viši udjeli pojedinačnih polifenola katehina, kamferola i miricetina, dok je sadržaj epikatehina bio malo viši u ekstraktu dobivenom na 200 °C, vjerojatno zbog razlaganja tanina. Iako su oba ekstrakta

pokazala značajnu citotoksičnost, značajno viši sadržaj HMF-a detektiran je u ekstraktu dobivenom pri 200 °C.

U drugoj studiji (Vergara-Salinas i sur., 2013) utvrđeno je da se upotrebom nefermentirane pogače grožđa postiže viši udio antocijana u ekstraktima. Prije i tijekom procesa fermentacije antocijani iz kožice grožđa otapaju se u vodenoj fazi (više od 70 %) i stoga je mali sadržaj antocijana u pogači koja zaostaje nakon fermentacije. Porastom temperature vode od 50 do 100 °C povećana je topljivost antocijana u vodi, stoga su najpovoljniji uvjeti za ekstrakciju antocijana bili temperatura 100 °C i vrijeme ekstrakcije 5 min. Produljeno vrijeme ekstrakcije i povišena temperatura ubrzali su degradaciju antocijana, stoga na višim temperaturama (150 i 200 °C) antocijani nisu detektirani. Najviši sadržaj tanina detektiran je u ekstraktu dobivenom ekstrakcijom fermentirane pogače i pri uvjetima 150 °C i 5 min. Naime, tijekom procesa fermentacije ne dolazi do značajnijeg otpuštanja tanina, stoga njihov sadržaj u pogači ostaje visok. Također, razgradnja staničnih struktura tijekom fermentacije i ekstrakcije subkritičnom vodom pomaže prekidanju interakcija između tanina i staničnih struktura i ubrzava njihovo otpuštanje. Dodatno, ekstrakti najviše antioksidativne aktivnosti dobiveni su na temperaturi iznad 150 °C.

Za ekstrakciju katehina i proantocianidina korištene su sjemenke grožđa. Primjenjena je ekstrakcija vodom na temperaturama 50, 100 i 150 °C i tlaku od približno 100 bara. Najefikasnija ekstrakcija dimera i trimera flavanola postignuta je na 150 °C, kao i galne kiseline (približno 70% ekstrahiranih polifenola). Također, u istoj studiji ispitana je i mogućnost potpunijeg iskorištenja i dobivanja većeg prinosa ekstrakcije sekvenčijalnom ekstrakcijom. Naime, jedan uzorak korišten je za sekvenčijalnu ekstrakciju upotrebom temperatura 50 i 100 °C, dok je drugi korišten za ekstrakciju na temperaturama 50, 100 i 150 °C. Selektivnija ekstrakcija postignuta je jednostupanjskom ekstrakcijom i najveći prinos ustanovljen je upotrebom jednostupanjske ekstrakcije na 150 °C, praćeno trostrukom ekstrakcijom (García-Marino i sur., 2006).

Iskorištenje nusproizvoda iz prerade čaja i kave

Prilikom proizvodnje filter-čajeva, materijal se podvrgava različitim operacijama, poput sječenja, mljevenja, prosijavanja i frakcioniranja. Čestice veličine od 0,315 do 2,00 mm koriste se dalje za proizvodnju filter-čaja. Međutim, čestice manje od 0,315 mm, čiji je promjer manji od promjera pora filter-vrećice, predstavljaju nusproizvode i otpad. Ta vrsta materijala naziva se bilnjom (herbalnom) prašinom i, zavisno od vrste sirovine, količina tog nusproizvoda može iznositi od 10 do 40 %. Prilikom proizvodnje filter-čaja divlje jabuke (*Malus sylvestris*), približno 20 % materijala predstavlja biljnu prašinu koja se ne može koristiti u proizvodnji (Pavlić i sur., 2017). Tijekom proizvodnje čaja stolisnika (*Achillea millefolium*) generira se 10 – 15 % biljne prašine (Vladić i sur., 2016). Biljna prašina

predstavlja značajan izvor bioaktivnih komponenti s potencijalom primjene u različitim područjima, poput prehrambene, kozmetičke ili farmaceutske industrije.

Biljna prašina uve (*Arctostaphylos uva-ursi*) iskorištena je za dobivanje ekstrakata bogatih polifenolima. Naime, stolisnik sadrži deriveate hidrokinona (arbutin i metilarbutin), tanine, fenolne kisline, flavonoide i druge komponente od velikog farmakološkog značaja. Da bi se ustanovio učinkovitiji postupak iskorištenja te sirovine, primjenjena je konvencionalna metoda ekstrakcija-maceracija i ekstrakcija subkritičnom vodom. Utvrđeno je da korištenje vode pri standardnim uvjetima ima najniži kapacitet ekstrakcije polifenola. Dodatkom etanola i korištenjem smjese etanol/voda kao otapala intenzivira se ekstrakcija polifenola. Međutim, primjena subkritične vode dovodi do najznačajnijeg iscrpljenja biljne prašine uve pa je ekstrakcijom subkritičnom vodom postignuta 10 – 30 % učinkovitija ekstrakcija fenola u odnosu na klasičnu ekstrakciju. Povećanjem temperature povećava se difuznost vode i penetracija u materijal, uz istovremeno smanjenje površinske napetosti i viskoznosti. Stoga je, u rasponu od 120 do 170 °C, sadržaj ukupnih fenola rastao. Međutim, povećanje temperature iznad optimalnih vrijednosti može uzrokovati degradaciju komponenti pa je u rasponu od 170 do 220 °C uočen pad sadržaja ukupnih fenola. Iako je temperatura imala najveći utjecaj na sadržaj ukupnih fenola, najizraženiji utjecaj na sadržaj ukupnih flavonoida u ekstraktima uve pokazala je koncentracija HCl-a, koja je utjecala pozitivno na udio flavonoida. Nadalje, utvrđeno je da su niže temperature i kraće vrijeme ekstrakcije pogodniji za dobivanje ekstrakata jače antioksidativne aktivnosti. Procesom optimizacije ustanovljeni su parametri ekstrakcije čijom se primjenom dobivaju ekstrakti najvišeg udjela fenola, flavonoida i najjače antioksidativne aktivnosti: temperatura 151,2 °C, vrijeme 10 min i dodatak 1,5 % HCl-a (Naffati i sur., 2017).

Najveći utjecaj temperature na udio fenola i antioksidativnu aktivnost i najveći utjecaj dodatka HCl-a na udio flavonoida utvrđen je i tijekom ekstrakcije biljne prašine stolisnika (Vladić i sur., 2020). Međutim, dodatak kiseline uzrokovao je smanjenje udjela ukupnih flavonoida u ekstraktima stolisnika, najvjerojatnije uslijed hidrolize. Ustanovljeni optimalni uvjeti za postizanje najviših udjela ukupnih fenola i flavonoida i najjače antioksidativne aktivnosti bili su: temperatura 198 °C, vrijeme 16,5 min i prisustvo modifikatora. Međutim, za dobivanje ekstrakata bogatijih klorogenskom kiselinom pogodnije su niže temperature i kraće vrijeme ekstrakcije, bez dodatka kiselog modifikatora. Dodatno, utvrđeno je da je HMF prisutan u svim ekstraktima osim u ekstraktima dobivenim korištenjem temperature 200 °C uz prisustvo HCl-a (0,75 % i 1,5 %) (Vladić i sur., 2020).

Viša temperatura ekstrakcije subkritičnom vodom 201,5 °C i vrijeme ekstrakcije 15,8 min utvrđeni su kao optimalni uvjeti za iskorištenje biljne prašine kadulje i dobivanje ekstrakata maksimalnog sadržaja fenola, flavonoida i antioksidativne aktivnosti. Ekstrakcija subkritičnom vodom pokazala se znatno učinkovitijim postupkom iskorištenja prašine kadulje od konvencionalne maceracije metanolom u trajanju od 24 h (Pavlić i sur., 2016).

Bobice aronije i sličnog voća iznimno su bogatim izvorom antocijana odgovornih za boju voća. Antocijani prisutni u aroniji uglavnom pripadaju cijanidin glikozidima. Dodatno, bobice aronije sadrže i značajan sadržaj fenolnih kiselina poput klorogenske kiseline i flavonola koji su derivati kvercetina (Wilkes i sur., 2014). Zbog svog bogatog nutritivnog sastava, aronija se dosta koristi u prehrambenoj industriji u proizvodnji sokova, sirupa, džemova, vina i drugih proizvoda. Tijekom proizvodnje sokova, nakon cijeđenja sirovine, u prešanom čvrstom dijelu (pogači) i dalje zaostaje značajan dio fenolnih komponenti, među kojima su najznačajniji antocijani. Antocijani su u značajnoj mjeri odgovorni za antioksidativnu aktivnost borovnice, aronije i sličnih proizvoda (Kalt i sur., 2000). Utvrđeno je da približno 50 % cijanidin 3-galaktozida, cijanidin 3-glukozida, cijanidin 3-arabinozida i cijanidin 3-ksilozida zaostaje u pogači nakon prešanja (Wilkes i sur., 2014). Stoga se ostatak nakon prešanja može dalje koristiti kao bogat izvor antocijana i ostalih fenolnih komponenti. Jednim od načina daljnog iskorištenja pogače jest uporaba u proizvodnji voćnih filter-čajeva (Gavarić i sur., 2018). Tijekom proizvodnje filter-čaja prešana sirovina aronije prolazi kroz iste postupke usitnjavanja, prosijavanja i frakcioniranja. Na kraju procesa proizvodnje filter-čaja, generira se približno 20 % nusproizvoda aronije (biljne prašine).

Imajući u vidu podložnost antocijana degradaciji tijekom skladištenja (Wilkes i sur., 2014) i duljeg izlaganja povišenoj temperaturi, a da bi se iskoristili nusproizvodi i otpad aronije, neophodno je utvrditi učinkovit i kratkotrajan proces njihovog dobivanja. Gavarić i sur. (2018) bavili su se iskorištenjem biljne prašine aronije. Radi ekstrakcije antioksidansa primijenili su subkritičnu vodu pri različitim uvjetima: temperatura 120 – 200 °C, vrijeme ekstrakcije 15 – 35 min i dodatak HCl-a 0 – 1,5 %. Utvrđeno je da temperatura, dulje vrijeme ekstrakcije i dodatak kiseline negativno utječe na ekstrakciju antioksidansa iz prašine aronije. Stoga su, kao optimalni parametri za dobivanje ekstrakata najviših vrijednosti ukupnih fenola, ukupnih flavonoida, monomernih antocijana i antioksidativne vrijednosti, utvrđeni uvjeti ekstrakcije: temperatura 120 °C, trajanje ekstrakcije 15,2 min, bez dodatka kiseline. Međutim, dobiveni rezultati sugeriraju potrebu daljnog istraživanja koje podrazumijeva primjenu nižih temperatura i kraćeg vremena ekstrakcije (Gavarić i sur., 2018).

U industriji kave, tijekom prijevoza i uslijed trenja između zrna, kao nusproizvod generira se prah kave. Također, nakon ekstrakcije ulja, dobiva se odmašćeni kolač. Obje vrste materijala imaju visok sadržaj lipida, ugljikohidrata, proteina i fenolnih spojeva. Istražen je utjecaj temperature hidrolize (150, 175, 200 i 250 °C) i tlaka (225 – 300 bara), uz protok vode od 10 mL/min. Dodatno, istražen je utjecaj parametara ekstrakcije na sadržaj ukupnih fenola i reducirajućih šećera. Korištenjem praha kave najviši sadržaji reducirajućih šećera postignuti su pri 150 °C i 300 bara, dok je najviši udio fenola postignut pri 200 °C i 225 bara. Upotreboom odmašćene pogače kave pri 175 °C postignuti su najviši udjeli šećera i fenola. Smanjenje prinosa šećera zapaženo je pri temperaturama ekstrakcije višim od 175 °C. Naime, protok vode bio je nedovoljan za sprječavanje degradacije komponenti na višim temperaturama ekstrakcije, što je potvrđeno prisutnošću proizvoda hidrolize poput 5-HMF-a i furfurala (Mayanga-Torres i sur., 2017).

Iskorištenje nusproizvoda industrije ulja

Subkritična voda pokazala se učinkovitom tehnologijom za iskorištenje otpada i nusproizvoda prehrambene industrije koji nakon procesuiranja sadrže značajan sadržaj proteina. Prilikom dobivanja različitih ulja, kao nusproizvod, zaostaje materijal (pogača nakon prešanja) koji sadrži proteine. Primjenom subkritične vode proteini prisutni u takvim materijalima mogu se hidrolizirati te se tako mogu dobiti vrijedni proizvodi, poput peptida i aminokiselina. U odnosu na postupke hidrolize, poput enzimske ili kemijske, koji podrazumijevaju korištenje enzima i koncentriranih kiselina i lužina, hidroliza korištenjem subkritične vode ima prednost jer je voda povoljnijim i zelenim reagensom i ne zahtijeva dodatne reagense. Kontrolom temperature i vremena ekstrakcije subkritičnom vodom može se kontrolirati konverzija proteina u peptide i aminokiseline te se, stoga, razmatra kao fleksibilniji postupak hidrolize koji se može lakše implementirati na industrijskoj razini. Dobivene aminokiseline, osim što mogu biti upotrijebljene u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, također mogu biti korištene i u kemijskim i biotehnološkim procesima proizvodnje (Pińkowska i sur., 2013).

Usljed težnje Europske unije prema inovativnim i održivim izvorima energije, uzgoj i upotreba uljane repice u konstantom su porastu (u razdoblju od 1994. do 2018. povećani su približno 3,3 puta). S obzirom na značajan rast upotrebe, kako uljane repice tako i drugih uljarica, postoji potreba za nalaženjem učinkovitog načina upotrebe otpada nastalog preradom. Procesiranjem uljane repice, najčešće radi dobivanja ulja, generiraju se velike količine otpada. Budući da je taj materijal bogat proteinima i lignoceluloznim tvarima, istražena je mogućnost njihove ekstrakcije subkritičnom vodom. Postignut prinos aminokiselina bio je 32,8 % pri uvjetima 205 °C i 51 min. Međutim, da bi se postigli optimalni prinosi ksiloze i glukoze, neophodno je primijeniti više temperature i kraće vrijeme procesa (ksiloza: 218,5 °C i 36,5 min; glukoza: 256 °C i 24 min). Dalnjim porastom temperature i vremena procesa dolazi do dekompozicije ksiloze i glukoze i formiranja proizvoda poput karboksilne kiseline i aldehida (Pińkowska i sur., 2013).

Prema Zhu i sur. (2011), više od 80 000 tona otpada godišnje generira se tijekom industrijskog procesiranja soje u Kini. Sadržaj proteina u tom materijalu jest oko 20%. Primjenom subkritične vode temperature 200 °C u trajanju od 20 min postiže se optimalna hidroliza i prinos aminokiselina od 52,9 % (Zhu i sur., 2011). Subkritična voda korištena je za hidrolizu sirovog i odmašćenog materijala soje. Istražen je utjecaj temperature (200 – 220 °C), vremena (10 – 30 min) i omjera materijala i vode (1 : 5 i 2 : 5) te je utvrđeno da je za dobivanje proteina i aminokiselina najučinkovitija temperatura 210 °C za sirovi i 200 °C za odmašćeni materijal. Dodatno, utvrđeno je da dobiveni proizvodi pokazuju antioksidativnu aktivnost i mogu biti korišteni kao dodaci u funkcionalnim proizvodima (Watchararuji i sur., 2008).

Iskorištenje nusproizvoda iz prerade morskih organizama

Rodrigues i sur. (2021) za dobivanje proteinskih hidrolizata koristili su ljušturu raka (*Cancer pagurus*). Naime, iskorištenje nusproizvoda iz prerade ljuškara ima velik potencijal s obzirom da je njihova upotreba u konstatnom porastu, a količina otpada koji se stvara procjenjuje se na 20 – 50 %. Ljušturi predstavljaju odličan izvor kalcijevog karbonata, proteina i njihovih derivata, lipida, pigmenata te drugih komponenti. Sadržaj hitina u ljušturi procjenjuje se na 15 – 40 % i aminokiselina 20 – 40 %. Istovremeno, vrijednost proteinskih hidrolizata značajno se povećava zbog njihove sve rasprostranjenije upotrebe u različitim područjima. Procijenjeno je da će tržište proteinskih hidrolizata dostići vrijednost 800 milijuna USD-a do 2026. godine. Subkritična voda pokazala se kao alternativa postojećim postupcima dobivanja proteinskih hidrolizata. Istražujući utjecaj temperature na dobivanje proteinskih hidrolizata (od 150 do 250 °C), uočeno je da, iako se selektivnost smanjuje s porastom temperature, najviši ukupni prinos i najviši sadržaj slobodnih aminokiselina postignuti su pri temperaturi 250 °C. Nadalje, utvrđena je i veća antioksidativna aktivnost ekstrakata s porastom temperature, koja potencijalno može biti pripisana proizvodima Maillardove reakcije (Rodrigues i sur., 2021).

Godišnji ulov rakova u Kini procijenjen je na 458 milijuna tona u 2019. godini. Najvećim dijelom ta vrsta rakova koristi se za proizvodnju konzerviranih proizvoda i tijekom procesiranja ručno se uklanja značajan dio raka koji sadrži proteine (Hao i sur., 2021). Ekstrakcija proteina iz ljušture raka (*Portunus trituberculatus*) ispitana je korištenjem vode temeprature u rasponu od 140 do 230 °C. Utvrđeno je da se ekstrakcijom pri 170 °C mogu uspješno ekstrahirati proteini bez degradacije aminokiselina (Cui i sur., 2018).

Tablica 1 Primjeri primjene ekstrakcije subkritičnom vodom različitih nusproizvoda prehrambene industrije (I. dio)

Vrsta nusproizvoda	Cilj ekstrakcije	Uvjeti ekstrakcije	Optimalni uvjeti	Referenca
<i>Nusproizvodi industrije voća</i>				
Kora nara	Ukupni polifenoli i individualne fenolne komponente (punikalagin, punikalin, galna i elaginska kiselina)	Temperatura: 100 – 220 °C Vrijeme: 10 i 20 min	Temperatura: 130 °C Vrijeme: 20 min	Vladić i sur., 2020
Kora nara	Ukupni polifenoli i individualne fenolne komponente (punikalagin, punikalin i elaginska kiselina)	Temperatura: 100 – 220 °C Vrijeme: 5 – 80 min Omjer tekuće/kruto: 20 – 60 mL g ⁻¹	Temperatura: 126,1 °C Vrijeme: 18,5 min Omjer tekuće/kruto: 54,8 mL g ⁻¹	Yan i sur., 2017
Kora naranče	Flavanoni hesperidin i narirutin	Temperatura: 110 – 150 °C Protok: 10 – 30 mL/min	Temperatura: 150 °C Protok: 10 mL/min	Lachos-Perez i sur., 2018
Kora <i>Citrus unshiu</i>	Flavanoni hesperidin i narirutin	Temperatura 110 – 200 °C Vrijeme: 5 – 20 min Tlak: 100 bar	Temperatura: 160 °C Vrijeme: 10 min	Cheigh i sur., 2012
Kora <i>Citrus junos</i>	Pektin, hemiceluloza i celuloza	Temperatura: 160 – 320 °C	Temperatura: 160 °C (pektin) 160 i 200 °C (ksiloza i arabinosa)	Tanaka i sur., 2012
Pogača jabuke i kora citrusa	Pektin	Temperatura: 130 – 170 °C (pogača jabuke) 100 – 140 °C (citrusne kore) Vrijeme: 5 min	Temperatura: 120 °C (citrusne kore) 150 °C (pogače jabuke)	Wang i sur., 2014

Tablica 1 Primjeri primjene ekstrakcije subkritičnom vodom različitih nusproizvoda prehrambene industrije (II. dio)

Vrsta nusproizvoda	Cilj ekstrakcije	Uvjeti ekstrakcije	Optimalni uvjeti	Referenca
<i>Nusproizvodi industrije voća</i>				
Kora manga	Fenoli	Temperatura: 160 – 220 °C Vrijeme: 30 – 120 min Veličina čestica: ≈ 0,21 – 0,595 mm Omjer kruto/tekuće: 1 : 10 – 1 : 50 pH: 2 – 8	Temperatura: 180 °C Vrijeme: 90 min Omjer kruto/tekuće: 1 : 40 pH: 4	Tunchaiyaphum i sur., 2013
Kora kivija	Ukupni fenoli i flavonoidi	Temperatura: 120 – 160 °C pH: 2 – 5,5 Omjer kruto/tekuće: 2 – 6 % Vrijeme: 20 min	Temperatura: 160 °C pH: 2 Omjer kruto/tekuće: 2 %	Guthrie i sur., 2020
Kora pomela (<i>Citrus grandis</i> (L.) Osbeck)	Pektin	Temperatura: 90 – 120 °C Tlak: 30 – 100 bara	Temperatura: 120 °C Tlak: 30 bara	Liew i sur., 2018
Kakao ljuška	Fenoli, ksantini	Temperatura: 120 – 220 °C Vrijeme: 15 – 75 min Omjer kruto/tekuće: 1/10 – 1/30 mL/g	Temperatura: 170 °C Vrijeme: 75 min Omjer tekuće/kruto: 20 mL/g	Jokić i sur., 2018
<i>Nusproizvodi jezgrastog voća</i>				
Ljuška pistacije	Fenoli	Temperatura: 110 – 190 °C Protok: 4 mL/min Tlak: 69 bara	Temperatura: 150 – 170 °C (ukupni galotanini) 110 – 150 °C (flavonoli) 190 °C (antioksidativna aktivnost)	Erşan i sur., 2018
Ljuška kestena	Ukupni fenoli, antioksidativna aktivnost	Temperatura: 51 – 249 °C Vrijeme: 6 – 30 min	Temperatura: 220 °C Vrijeme: 30 min	Pinto i sur., 2021

Tablica 1 Primjeri primjene ekstrakcije subkritičnom vodom različitih nusproizvoda prehrambene industrije (III. dio)

Vrsta nusproizvoda	Cilj ekstrakcije	Uvjeti ekstrakcije	Optimalni uvjeti	Referenca
<i>Nusproizvodi industrije vina</i>				
Pogača grožđa	Ugljikohidrati i ukupni fenoli	Temperatura: 170 – 210 °C Protok: 5 – 10 mL/min Tlak: 100 bara	Temperatura: 210 °C Protok: 10 mL/min	Pedras i sur., 2017
Pogača grožđa	Polifenoli i proizvodi Maillardove reakcije	Temperatura: 100 i 200 °C Vrijeme: 5 min	Temperatura: 100 °C	Vergara-Salinas i sur., 2015
Pogača grožđa prije i nakon fermentacije	Polifenoli, antocijani i tanini	Temperatura: 50 – 200 °C Vrijeme: 5 i 30 min	Temperatura: 100 °C Vrijeme: 5 min (antocijani) Temperatura: 150 °C Vrijeme: 5 min (tanini)	Vergara-Salinas, i sur., 2013
Pogača grožđa	Ukupni fenoli i flavonoidi, antioksidativna aktivnost	Temperatura: 100 – 140 °C Tlak: 80 – 150 bara	Temperatura: 140 °C Tlak: 116 bara	Aliakbarian i sur., 2012
Sjemenke grožđa	Katehini i proantocijanidini	Temperatura: 50, 100 i 150 °C (jednostepena) 50 i 100 °C (dvostepena) 50, 100 i 150 °C (trostepena) Vrijeme: 30 min Tlak: približno 100 bara	Temperatura: 150 °C	García-Marino i sur., 2006

Tablica 1 Primjeri primjene ekstrakcije subkritičnom vodom različitih nusproizvoda prehrambene industrije (IV. dio)

Vrsta nusproizvoda	Cilj ekstrakcije	Uvjeti ekstrakcije	Optimalni uvjeti	Referenca
<i>Nusproizvodi prerade čaja i kave</i>				
Kadulja (<i>Salvia officinalis</i>)	Ukupni fenoli i flavonoidi, antioksidativna aktivnost	Temperatura: 120 – 220 °C Vrijeme: 10 – 30 min Modifikator: 0 – 1,5 % HCl	Temperatura: 201,5 °C Vrijeme: 15,8 min Modifikator: 0 % HCl	Pavlić i sur., 2016
Aronija (<i>Aronia melanocarpa</i>)	Ukupni fenoli i flavonoidi, antioksidativna aktivnost	Temperatura: 120 – 220 °C Vrijeme: 15 – 35 min Modifikator: 0 – 1,5 % HCl	Temperatura: 120 °C Vrijeme: 15,2 min Modifikator: 0 % HCl	Gavarić i sur., 2018
Uva (<i>Arctostaphylos uva-ursi</i>)	Ukupni fenoli i flavonoidi, antioksidativna aktivnost	Temperatura: 120 – 220 °C Vrijeme: 10 – 30 min Modifikator: 0 – 1,5 % HCl	Temperatura: 151,2 °C Vrijeme: 10 min Modifikator 1,5 % HCl	Naffati i sur., 2017
Stolisnik (<i>Achillea millefolium</i>)	Ukupni fenoli i flavonoidi, antioksidativna aktivnost	Temperatura: 20 – 200 °C Vrijeme: 10 – 30 min Modifikator: 0 – 1,5 % HCl	Temperatura: 198 °C Vrijeme: 16,5 min Modifikator 0 % HCl	Vladić i sur., 2020
Prah kave (nusproizvod proizvodnje) i odmašćena pogača kave	Ukupni fenoli i reducirajući šećeri	Temperatura: 150 – 250 °C Tlak: 225 – 300 bara Protok: 10 mL/min	Prah kave: Temperatura: 150 °C Tlak: 300 bara (šećeri) Temperatura: 200 °C Tlak: 225 bara (fenoli) Odmašćena pogače kave: Temperatura: 175 °C Tlak: 225 bara (šećeri i fenoli)	Mayanga-Torres i sur., 2017

Tablica 1 Primjeri primjene ekstrakcije subkritičnom vodom različitih nusproizvoda prehrambene industrije (V. dio)

Vrsta nusproizvoda	Cilj ekstrakcije	Uvjeti ekstrakcije	Optimalni uvjeti	Referenca
<i>Nusproizvodi industrije ulja</i>				
Pogača uljane repice (<i>Brassica napus</i>)	Aminokiseline i šećeri	Temperatura: 140 – 300 °C Vrijeme: 0 – 60 min	Temperatura: 205 °C Vrijeme: 51 min (aminokiseline) Temperatura: 218,5 °C Vrijeme: 36,5 min (ksiloza) Temperatura: 256 °C Vrijeme: 24 min (glukoza)	Pińkowska i sur., 2013
Pogača soje	Proteini i aminokiseline	Temperatura: 200 – 220 °C Vrijeme: 10 – 30 min Omjer kruto/tekuće: 1 : 5 i 2 : 5	Temperatura: 210 °C (sirova pogaća) 200 °C (odmašćen materijal)	Watchararuji i sur., 2008
Pogača soje	Aminokiseline	Temperatura: 200 – 240 °C Vrijeme: 5 – 30 min	Temperatura: 200 °C Vrijeme: 20 min	Zhu i sur., 2011
<i>Nusproizvodi prerade šećerne repe i krumpira</i>				
Pulpa šećerne repe (<i>Beta vulgaris</i>)	Pektin	Temperatura: 110 – 130 °C Vrijeme: 20 – 40 min Tlak: 80 – 120 bara Omjer tekuće/kruto 30 – 50	Temperatura: 120,72 °C Vrijeme: 30,49 min Tlak: 107 bara Omjer tekuće/kruto 44.03	Chen i sur., 2015
Kora krumpira	Fenoli	Temperatura: 100 – 240 °C Vrijeme: 30 – 120 min Tlak: 60 bara Protok: 2 mL/min	Temperatura: 180 °C Vrijeme: 60 min	Singh i Saldaña, 2011

Tablica 1 Primjeri primjene ekstrakcije subkritičnom vodom različitih nusproizvoda prehrambene industrije (VI. dio)

Vrsta nusproizvoda	Cilj ekstrakcije	Uvjeti ekstrakcije	Optimalni uvjeti	Referenca
<i>Nusproizvodi morskih organizama</i>				
Ljuštura <i>Cancer pagurus</i>	Proteinski hidrolozati	Temperatura: 150 – 250 °C Omjer kruto/tekuće: 1 : 5 – 1 : 15 g/mL Zagrijavanje: 3 i 6 °C/min)	Temperatura: 250 °C Omjer kruto/tekuće: 1 : 10 g/mL Zagrijavanje: 6 °C/min)	Rodrigues i sur., 2021
Ljuštura <i>Portunus trituberculatus</i>	Proteini	Temperatura: 140 – 230 °C	Temperatura: 170 °C	Cui i sur., 2018

ZAKLJUČAK

Iskorištenje otpada i nusproizvoda prehrambene industrije ima nekoliko pozitivnih aspekata. Optimalnije i racionalnije iskorištenje prirodnih sirovina može utjecati na smanjenje negativnog učinka na okoliš. Nadalje, korištenjem tih materijala osigurava se povoljna sirovina za dobivanje vrijednih proizvoda, što ima pozitivne ekonomske aspekte. Dodatno, osim industrije koja razvije postupak iskorištavanja, korist može biti i šira jer se stvaraju nova radna mjesta, čime se unaprjeđuje i ekonomija. Osim toga, može se potaknuti kompetitivnost i ugled tvrtki na tržištu s obzirom da je zanimanje potrošača za prirodnim proizvodima u neprestanom porastu.

U brojnim istraživanjima dokazano je da se korištenjem subkritične vode može postići optimalno iskorištenje materijala nastalog preradom različitih sirovina. Velika prednost primjene te tehnike mogućnost je selektivnog prilagođavanja ekstrakcije pa može biti korištena za ekstrakciju različitih spojeva i za dobivanje različitih proizvoda. Stoga, pri optimalnim uvjetima, osigurava se siguran i kvalitetan proizvod u kratkom vremenu. Imajući u vidu različita svojstva sirovina i značajno različite kemijske profile, neophodno je optimirati uvjete ekstrakcije da bi se postiglo optimalno iskorištenje.

ZAHVALA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Srbije (broj projekta 451-03-9/2021-14/200134) kao i Hrvatskoj zakladi za znanost, koja je sufincirala ovaj rad projektom „Primjena inovativnih tehnika ekstrakcije bioaktivnih komponenti iz nusproizvoda biljnoga podrijetla“ (UIP-2017-05-9909).

LITERATURA

- Aliakbarian B, Fathi A, Perego P, Dehghani F (2012) Extraction of antioxidants from winery wastes using subcritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, **65**:18-24.
- Arapitsas P, Turner C (2008) Pressurized solvent extraction and monolithic column-HPLC/DAD analysis of anthocyanins in red cabbage. *Talanta*, **74**:(5), 1218-1223.
- Caldeira C, De Laurentiis V, Corrado S, van Holsteijn F Sala (2019) Quantification of food waste per product group along the food supply chain in the European Union: A mass flow analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, **149**:479-488.
- Caldeira C, Vlysidis A, Fiore G, De Laurentiis V, Vignali G, Sala S (2020) Sustainability of food waste biorefinery: A review on valorisation pathways, techno-economic constraints, and environmental assessment. *Bioresource Technology*, **312**:123575.
- Carr AG, Mammucari R, Foster NR (2011) A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, **172**:(1), 1-17.
- Cheigh CI, Chung EY, Chung MS (2012) Enhanced extraction of flavanones hesperidin and narirutin from Citrus unshiu peel using subcritical water. *Journal of Food Engineering*, **110**:(3), 472-477.
- Chen HM, Fu X, Luo ZG (2015) Properties and extraction of pectin-enriched materials from sugar beet pulp by ultrasonic-assisted treatment combined with subcritical water. *Food chemistry*, **168**:302-310.
- Cui A, Zhang Q, Weng W (2018) Effect of subcritical water temperature on properties of extracts from swimming crab waste. *Science and Technology of Food Industry*, **39**:234-237,286.
- Erşan S, Üstündağ ÖG, Carle R, Schweiggert RM (2018) Subcritical water extraction of phenolic and antioxidant constituents from pistachio (*Pistacia vera L.*) hulls. *Food chemistry*, **253**:46-54.
- European Commission, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Closing the Loop - An EU Action Plan for the Circular Economy, 2015, COM (2015), p. 614
- Garcia-Garcia G, Stone J, Rahimifard S (2019) Opportunities for waste valorisation in the food industry—A case study with four UK food manufacturers. *Journal of Cleaner Production*, **211**:1339-1356.
- García-Marino M, Rivas-Gonzalo JC, Ibáñez E, García-Moreno C (2006) Recovery of catechins and proanthocyanidins from winery by-products using subcritical water extraction. *Analytica Chimica Acta*, **563**:(1-2), 44-50.

- Gavarić A, Ramić M, Vladić J, Pavlić B, Radosavljević R, Vidović S (2018) Recovery of antioxidant compounds from aronia filter tea factory by-product: Novel versus conventional extraction approaches. *Acta Chimica Slovenica*, **65**:438-447.
- Gbashi S, Adebo OA, Piater L, Madala NE, Njobeh PB (2017) Subcritical water extraction of biological materials. *Separation & Purification Reviews*, **46**:(1), 21-34.
- Guthrie F, Wang Y, Neeve N, Quek SY, Mohammadi K, Baroutian S (2020) Recovery of phenolic antioxidants from green kiwifruit peel using subcritical water extraction. *Food and Bioproducts Processing*, **122**:136-144.
- Hao G, Hu Y, Shi L, Chen J, Cui A, Weng W, Osako K (2021) Physicochemical characteristics of chitosan from swimming crab (*Portunus trituberculatus*) shells prepared by subcritical water pretreatment. *Scientific Reports*, **11**:(1), 1-9.
- Hawthorne SB, Yang Y, Miller DJ (1994) Extraction of organic pollutants from environmental solids with sub-and supercritical water. *Analytical Chemistry*, **66**:(18), 2912-2920.
- Izveštaj Chestnuts market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2021 - 2026). Dostupno na: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/chestnuts-market>
- Izveštaj Grapes market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2021 - 2026). Dostupno na: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/grapes-market>
- Jokić S, Gagić T, Knez Ž, Šbarić D, Škerget M (2018) Separation of active compounds from food by-product (cocoa shell) using subcritical water extraction. *Molecules*, **23**:(6), 1408.
- Jokić S, Nastić N, Vidović S, Flanjak I, Aladić K, Vladić J (2020) An approach to value cocoa bean by-product based on subcritical water extraction and spray drying using different carriers. *Sustainability*, **12**:2174.
- Kalt W, McDonald JE, Donner H (2000) Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products. *Journal of Food Science*, **65**:(3), 390-393.
- Ko MJ, Kwon HL, Chung MS (2016) Pilot-scale subcritical water extraction of flavonoids from satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Markovich) peel. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **38**:175-181.
- Lachos-Perez D, Baseggio AM, Mayanga-Torres PC, Junior MRM, Rostagno MA, Martínez J, Forster-Carneiro T (2018) Subcritical water extraction of flavanones from defatted orange peel. *The Journal of Supercritical Fluids*, **138**:7-16.
- Liew SQ, Teoh WH, Tan CK, Yusoff R, Ngoh GC (2018) Subcritical water extraction of low methoxyl pectin from pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels. *International journal of biological macromolecules*, **116**:128-135.

- Luong D, Sephton MA, Watson JS (2015) Subcritical water extraction of organic matter from sedimentary rocks. *Analytica chimica acta*, **879**:48-57.
- Machmudah S, Kanda H, Goto M (2017) Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water. Ed: Dominguez González H, González Muñoz MJ, In *Water Extraction of Bioactive Compounds* (pp. 69-107). Elsevier, Amsterdam, Nizozemska.
- Mayanga-Torres PC, Lachos-Perez D, Rezende CA, Prado JM, Ma Z, Tompsett GT, Timko MT, Forster-Carneiro T (2017) Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: recovery of sugars and phenolic compounds. *The Journal of Supercritical Fluids*, **120**:75-85.
- Mirabella N, Castellani V, Sala S (2014) Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. *Journal of Cleaner Production*, **65**:28-41.
- Mohd Thani N, Mustapa Kamal SM, Sulaiman A, Taip FS, Omar R, Izhar S (2020) Sugar recovery from food waste via sub-critical water treatment. *Food Reviews International*, **36**:(3), 241-257.
- Muñoz-Almagro N, Valadez-Carmona L, Mendiola JA, Ibáñez E, Villamiel M (2019) Structural characterisation of pectin obtained from cacao pod husk. Comparison of conventional and subcritical water extraction. *Carbohydrate polymers*, **217**:69-78.
- Naffati A, Vladić J, Pavlić B, Radosavljević R, Gavarić A, Vidović, S. (2017) Recycling of filter tea industry by-products: Application of subcritical water extraction for recovery of bioactive compounds from *A. uva-ursi* herbal dust. *The Journal of Supercritical Fluids*, **121**:1-9.
- Pavlić B, Naffati A, Hojan T, Vladić J, Zeković, Z, Vidović S (2017) Microwave-assisted extraction of wild apple fruit dust—production of polyphenol-rich extracts from filter tea factory by-products. *Journal of Food Process Engineering*, **40**:e12508.
- Pavlić B, Vidović S, Vladić J, Radosavljević R, Cindrić M, Zeković Z (2016) Subcritical water extraction of sage (*Salvia officinalis* L.) by-products—Process optimization by response surface methodology. *The Journal of Supercritical Fluids*, **116**:36-45.
- Pedras B, Salema-Oom M, Sa-Nogueira I, Simoes P, Paiva A, Barreiros S (2017) Valorization of white wine grape pomace through application of subcritical water: Analysis of extraction, hydrolysis, and biological activity of the extracts obtained. *The Journal of Supercritical Fluids*, **128**:138-144.
- Pińkowska H, Wolak P, Oliveros E (2013) Application of Doehlert matrix for determination of the optimal conditions of hydrothermolysis of rapeseed meal in subcritical water. *Fuel*, **106**:258-264.

- Pinto D, Vieira EF, Peixoto AF, Freire C, Freitas V, Costa P, Delerue-Matos C, Rodrigues F (2021) Optimizing the extraction of phenolic antioxidants from chestnut shells by subcritical water extraction using response surface methodology. *Food Chemistry*, **334**:127521.
- Plaza M, Turner C (2015) Pressurized hot water extraction of bioactives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **71**:39-54.
- Ravber M, Knez Ž, Škerget M (2015) Optimization of hydrolysis of rutin in subcritical water using response surface methodology. *The Journal of Supercritical Fluids*, **104**: 145-152.
- Rodrigues LA, Matias AA, Paiva A (2021) Recovery of antioxidant protein hydrolysates from shellfish waste streams using subcritical water extraction. *Food and Bioproducts Processing*, **130**:154-163.
- Singh PP, Saldaña MD (2011) Subcritical water extraction of phenolic compounds from potato peel. *Food Research International*, **44**:(8), 2452-2458.
- Tanaka M, Takamizu A, Hoshino M, Sasaki M, Goto M (2012) Extraction of dietary fiber from *Citrus junos* peel with subcritical water. *Food and bioproducts processing*, **90**:(2), 180-186.
- Tomšík A, Pavlič B, Vladić J, Cindrić M, Jovanov P, Sakač M, Mandić A, Vidović, S (2017) Subcritical water extraction of wild garlic (*Allium ursinum* L.) and process optimization by response surface methodology. *The Journal of Supercritical Fluids*, **128**:79-88.
- Torres-León C, Ramírez-Guzman N, Londoño-Hernandez L, Martínez-Medina GA, Díaz-Herrera R, Navarro-Macias V, Alvarez-Pérez OB, Picazo B, Villarreal-Vázquez M, Ascacio-Valdes J, Aguilar, CN (2018) Food waste and byproducts: An opportunity to minimize malnutrition and hunger in developing countries. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, **2**:52.
- Transforming Our World: the 2030 Agenda for Sustainable Development, United Nations Resolution A/RES/70/1 (2015)
- Tunchaiyaphum S, Eshtiaghi MN, Yoswathana N (2013) Extraction of bioactive compounds from mango peels using green technology. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **4**:(4), 194.
- Ueno H, Tanaka M, Hosino M, Sasaki M, Goto M (2008) Extraction of valuable compounds from the flavedo of *Citrus junos* using subcritical water. *Separation and Purification Technology*, **62**:(3), 513-516.
- Vergara-Salinas JR, Bulnes P, Zúñiga MC, Pérez-Jiménez J, Torres JL, Mateos-Martín ML, Agosin E, Pérez-Correa JR (2013) Effect of pressurized hot water extraction on antioxidants from grape pomace before and after enological fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**:(28), 6929-6936.

Vergara-Salinas JR, Vergara M, Altamirano C, Gonzalez Á, Pérez-Correa JR (2015) Characterization of pressurized hot water extracts of grape pomace: Chemical and biological antioxidant activity. *Food chemistry*, **171**:62-69.

Vladić J, Ambrus R, Szabó-Révész P, Vasić A, Cvejin A, Pavlić B, Vidović S (2016). Recycling of filter tea industry by-products: Production of *A. millefolium* powder using spray drying technique. *Industrial Crops and Products*, **80**:197-206.

Vladić J, Canli O, Pavlić B, Zeković Z, Vidović S, Kaplan M (2017) Optimization of *Satureja montana* subcritical water extraction process and chemical characterization of volatile fraction of extracts. *The Journal of Supercritical Fluids*, **120**:86-94.

Vladić J, Jakovljević M, Molnar M, Vidović S, Tomić M, Drnić Z, Jokić S (2020) Valorization of yarrow (*Achillea millefolium* L.) by-product through application of subcritical water extraction. *Molecules*, **25**:1878.

Vladić J, Janković T, Živković J, Tomić M, Zdunić G, Šavikin K, Vidović S (2020) Comparative study of subcritical water and microwave-assisted extraction techniques impact on the phenolic compounds and 5-hydroxymethylfurfural content in pomegranate peel. *Plant Foods for Human Nutrition*, **75**:553-560.

Wang X, Chen Q, Lü X (2014) Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, **38**: 129-137.

Watchararuji K, Goto M, Sasaki M, Shotipruk A (2008) Value-added subcritical water hydrolysate from rice bran and soybean meal. *Bioresource Technology*, **99**:(14), 6207-6213.

Wilkes K, Howard LR, Brownmiller C, Prior RL (2014) Changes in chokeberry (*Aronia melanocarpa* L.) polyphenols during juice processing and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**:(18), 4018-4025.

Yan L, Cao Y, Zheng G (2017) Optimization of subcritical water extraction of phenolic antioxidants from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel by response surface methodology. *Analytical Methods*, **9**:(32), 4647-4656.

Zhu G, Zhu X, Fan Q, Wan X (2011) Kinetics of amino acid production from bean dregs by hydrolysis in sub-critical water. *Amino acids*, **40**:(4), 1107-1113.