

Izraba agroživilskih ostankov kot surovine za izdelavo trajnostne papirne galanterije

Valorisation of agri-food residues for the production of sustainable paper accessories

►► Mija SEŽUN¹, Tea KAPUN¹, Ilja Gasan OSOJNIK ČRNIVEC², Mihaela SKRT², Nataša POKLAR ULRIH^{2,3}

IZVLEČEK

Agroživilski rastlinski odpadki so zaradi visoke vsebnosti lignoceluloze in velikih količin fenolnih spojin primerni za valorizacijo v embalažnih materialih. Ti materiali lahko ponujajo papirni industriji konkurenčne prednosti kot specializirani embalažni materiali, kar jim omogoča uporabo nizkokostenovnih surovin za izdelavo po meri visokokakovostne proizvodnje. V našem prispevku se osredotočamo na proizvodne ostanke različnih rastlinskih tokov (pridelava in predelava čebule, oljk in granatnih jabolok), da pokažemo, kako bi lahko tako raznolike agroindustrijske biološke odpadke izkoristili že pred uporabo v papirni industriji. Tako čebulne lupine kot oljčni listi so pokazali visoko antioksidativno aktivnost in sposobnost obnavljanja visokih donosov bioaktivnih kemikalij (približno 100 mg kvercetin ali oleuropeina na g suhega ekstrakta). Količina antocianinov v lupini granatnega jabolka pa je bila skromna (približno 0,3 mg antocianinov na g suhega ekstrakta). Kar zadeva izdelavo papirja, opazimo, da je papir izdelan iz omenjenih tokov medsebojno popolnoma drugačen, tako na videz kot tudi, kar zadeva optične in mehanske lastnosti. Oljčne liste in čebulne ostanke smo uporabili samostojno, medtem ko je bilo treba granatnemu jabolku dodati komercialna celulozna vlakna. Izdelani papirji imajo dobre tehnološke lastnosti ter nenavadno teksturo in videz, kar kaže, da bi jih lahko uporabili za izdelavo posebnega papirja.

Ključne besede: ostanke pridelkov, rastlinski ostanke, bioaktivne spojine, proizvodnja papirja

ABSTRACT

Agro-industrial vegetable waste is ideally suited for valorisation of packaging materials due to its high lignocellulose content and high amount of phenolic compounds. These materials provide competitive benefits to paper companies as specialised packaging materials, allowing them to use low-cost feedstock for a bespoke, high-quality output. In our feature, we focus on the production residues of various plant streams (e.g. growing and processing of onions, olives and pomegranates) to demonstrate how such diverse agro-industrial bio-waste materials could be fully exploited even before their reformulation. Both onion skins and olive leaves demonstrated high antioxidant activity and the ability to recover high yields of bioactive chemicals (roughly 100 mg of quercetin or oleuropein per g of dry extract). The amount of antocyanins in pomegranate peel, on the other hand, was modest (approximately 0.3 mg of antocyanins per g of dry extract). Each of the three plant residue sources yielded a different type of paper. Olive skins and olive leaves were employed as separate feedstocks, but pomegranate peels had to be mixed with commercial cellulose fibers. The produced papers have good technological properties as well as an unusual texture and look, suggesting that they could be used to make specialty papers.

Keywords: crop residues, vegetable residues, bioactive compounds, paper production

1. UVOD

Kopičenje biodpadkov agroindustrije je ogromen neizkoriščen vir in v primeru, da se ne izkoristi, ima številne negativne vplive, kot so na primer visoki stroški ravnanja z odpadki, okoljska vprašanja, kot so evtrofikacija in emisije toplogrednih plinov ter številni z njimi povezani socialni vidiki. Leta 2018 je Evropska unija ustvarila 85,4 milijona ton bioloških odpadkov iz kmetijstva in proizvodnje hrane (brez živalskih iztrebkov, urina in gnoja), kar je predstavljalo 3 % vseh proizvedenih odpadkov. Prevladujoča obdelava teh odpadkov je vključevala recikliranje (93 %, vključno s kompostiranjem in anaerobno razgradnjo) in pridobivanje energije (5 %) [1]. Takšen način ravnanja z odpadki je sicer učinkovitejši in okolju prijaznejša od odlagališč in sežigalnic. Vendar je treba tako raznolike agroindustrijske biološke odpadke v celoti izkoristiti pred biološko razgradnjo in/ali pretvorbo v energijo, saj lahko končna obdelava in izkoriščanje uniči številne neizkoriščene dragocene sestavine. Kmetijsko-industrijski ostanke rastlinskega izvora so običajno še posebej bogati z bioaktivnimi spojinami in vsebnostjo lignoceluloze. Bioaktivne vsebnosti ostankov v agroindustriji, zlasti fenolnih spojin v odpadkih sadja in zelenjave, pridobivajo pozornost v živilski industriji. Kot je obsežno pokazala raziskovalna skupina [2–5], se ti deli lahko uporabljajo kot naravni, poceni in lahko dostopen vir antioksidantov za obogatitev hrane.

Poleg tega dolgoročno rast embalažne industrije poganja razvoj visokozmogljivih obnovljivih materialov. Nedavni trendi na potrošniškem trgu v Evropi so se premaknili v smeri trajnostnih rešitev embalaže (tj. embalaže iz recikliranih materialov, embalaže za večkratno uporabo, zmanjšanja uporabe materialov z lahкими in polimerov na biološki osnovi) [6]. Okoljske politike spodbujajo ustvarjanje izdelkov na osnovi naravnih vlaken in ponovno uporabo čim več materiala [7]. Razvoj embalažnega materiala iz obnovljivih virov in virov na biološki osnovi je postal ključnega pomena ne le za reševanje in preudarno vrednotenje odstranjevanja odpadkov, ampak tudi za zmanjšanje gorenja strnišč in za prihranek lesnih virov. Valorizacija in pretvorba obnovljivih kmetijskih odpadkov v biorazgradljive kompozite se je izkazala za pomemben preboj na področju embalaže [8].

V tej študiji želimo prikazati nadaljnje možnosti uporabe vlakninskih sestavin v rastlinskih ostankih, bogatih z bioaktivnimi snovmi in lignocelulozo (čebulne lupine, lu-

¹ Inštitut za celulozo in papir, Bogiščeva ulica 8, 1000 Ljubljana

² Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilsko znanost in tehnologijo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana

³ Center odličnosti za celostne pristope v kemiji in biologiji beljakovin (CipKeBiP), Jamova 39, 1000 Ljubljana



Slika 1: Olupki granatnega jabolka, zunanji suhi čebulni luskolisti in oljčni listi, vejice
Figure 1: Pomegranate peels, onion skins and olive leaves

pine granatnega jabolka, listi oljk) in proučiti vidike, ki bi omogočili njihovo kaskadno uporabo (tj. izkoriščanje ekstraktov za hrano ali drugo uporabo na prvi stopnji, ki ji sledi preoblikovanje v nove materiale).

2 MATERIALI IN METODE

2.1 Vzorci

V raziskavo smo vključili tri vzorce agroživilskih ostankov in mešanico komercialne beljene celuloze iglavcev in evkaliptusa v razmerju 20 : 80, predhodno pomletih na stopnjo mletja 30°SR. Prvi agroživilski ostanek so olupki rume- ne čebule brez listov, stebel in/ali korenin, ki smo jih pridobili iz pridelave čebule iz celjske re- gije v Sloveniji. Drugi agroživilski ostanek so olupki granatnega jabolka različnih sort, ki smo jih pridobili z lokalnih kmetij v slovenski Istri. Plo- dove smo ročno olupili, lupino pa dodatno po- sušili in zamrznili do -20 °C do nadaljnje upo- rabe. Tretji agroživilski ostanek predstavljajo olj- čni listi in vejice sorte istrska belica. Zbrani so bili iz sadovnjaka Školarice iz slovenske Istre. Olj- čne liste smo 7 dni sušili na zraku pri tempera- turi 25 °C.

2.1 Kemijska in fizikalna analiza vzorcev agroživilskih odpadkov

Čebulne liste, olupke granatnega jabolka in oljčne vejice smo zmelili v laboratorijskem mlinu Retsch ZM200 (Retsch GmbH & Co. KG, Nem- čija) do velikosti < 0,5 mm in jim določili vsebnost suhe snovi (T264:1997) in pepela (T211:1993). Sledila je ekstrakcija na aparatu Soxhlet (T204:1997, modificiran) v dveh topilih; najprej s heksanom (n-heksan za analizo EMSU- RE® ACS, Reag. Ph. Eur; Merck KGaA Nemčija), kjer smo izločili hidrofobne spojine, kot so maš- čobe, voski in olja, in nato še z etanolom (etanol 96 %, Ph. Eur., Pharmachem Slovenija; Hungra- na), kjer smo odstranili spojine topne v polarnih topilih. Naredili smo 8–12 ciklov. Po ekstrakciji smo v preostali biomasi določili še deleže glav- nih gradnikov biomase – celuloze, lignina in he- miceluloze. Delež celuloze smo določili po dobro poznani metodi Kürschner-Hoffer [9], medtem ko smo hemicelulozo določili po klo- ritni metodi [10], lignin pa je bil določen kot Klasonov lignin v skladu s T222: 2011. Vse analize smo izvedli v dveh ponovitvah. Povprečne vred- nosti so izražene kot m/m % suhe snovi.

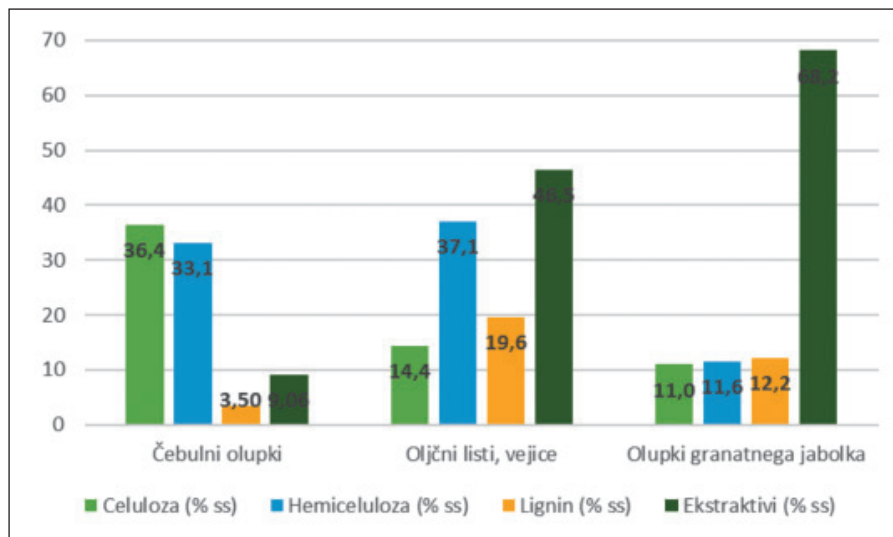
2.2 Določanje bioaktivnih snovi

Antioksidativno učinkovitost rastlinskih ostankov smo določili z DPPH antioksidativnim tes- tom [11]. Zmogljivost antioksidantov je bila iz- ražena v masnih ekvivalentih Troloxa (TE). Za analizo vsebnosti vzorčnih bioaktivnih spojin ali skupin spojin v vsakem rastlinskem viru smo uporabili visokozmogljivo tekočinsko kromato- grafijo (HPLC; Infinity 1260; Agilent Technolo- gies). Analizirane bioaktivne snovi (kvercetin, antocianini in oleuropein) smo izbrali glede na njihovo prevladujočo aktivnost in/ali vsebnost. Analitski izvlečki so bili prepuščeni skozi pred stolpec C18 (Eclipse XBD; 4,6 × 12,5 mm, ID 5 µm) in kolono C18 (Zorbax Eclipse Plus; 4,6 × 150 mm, ID 3,5 µm) (oba iz Agilent Techno- logies). Komponente so bile ločene z gradien- tnim eluiranjem z analitsko specifičnimi mobil- nimi fazami in določene na detektorju z ni- zom UV-VIS diod (kvercetin smo spremljali pri 370 nm, antocianine pri 520 nm in oleuropein pri 280 nm).

Zmogljivost antioksidantov smo določili s tes- tom DPPH, ki zagotavlja bolj robustne vred- nosti v primerjavi z drugimi testi antioksidantov,

Lastnost / metoda	Standard	Oprema
Gramatura	SIST EN ISO 536:2012	Analitska tehtnica Radweg
Debelina in specifični volumen	SIST EN ISO 534:2012	Frank PTI, Birkenau, Nemčija, 2018
Natezne lastnosti	SIST EN ISO 1924–2:2009	Alwetron TH1, AB Lorentzen & Wettre, Kista, Švedska 1990
Raztržna odpornost	SIST EN ISO 1974:2012	Elmendorf, AB Lorentzen & Wettre, Kista, Švedska, 1969
Razpočna trdnost	SIST EN ISO 2758:2014	Karl Frank GmbH, 1969
Belina	SIST ISO 2470–1:2017	Elrepho 450X, DataColor, 2003
Opaciteta	SIST ISO 2471:2011	
Barvne lastnosti, L*a*b*	ISO 16692	Frank PTI, Birkenau, Nemčija, 2018
Hrapavost Bendtsen	ISO 8791–2:2013	
Poroznost Bendtsen	SIST ISO 5636–3:2014	

Preglednica 1: Osnovne fizikalno-mehanske lastnosti vzorcev papirja
Table 1: Basic physical and mechanical properties of paper



Slika 2: Kemijska sestava vzorcev agroživilskih odpadkov
Figure 2: Chemical composition of the samples

Parameter	Vzorci		
	Zunanji suhi čebulni luskolisti	Oljčni listi, vejice	Olupki granatnega jabolka
Kvercetin (mg/g ss)	10,0 ±0,29	n.d.	n.d.
Oleuropein (mg/g ss)	n.d.	37,2 ±0,1	n.d.
Anocianin (mg/g ss)	n.d.	n.d.	0,169 ±0,0001
DPPH test (mg TE/g ss)	19,8 ±0,17	212 ±2,0	0,0116 ±0,0041

Preglednica 2: Bioaktivne komponente in antioksidativna sposobnost vzorcev
Table 2: Bioactive components and antioxidant capacity of the samples
ss – suha snov, TE – Trolox equivalent

zato je lahko bolj primeren za primerjavo biomase v razsutem stanju in za načrtovanje potencialnih aplikacij [5, 11]

2.3 Delignifikacija vzorcev agroživilskih odpadkov

Vlakna smo iz grobe biomase izolirali v postopku delignifikacije, ki smo jo izvedli v 5-litrskem avtoklavu (Universal Engineering Corporation, Indija) pri delovnih pogojih, ki smo jih določili za vsako biomaso posebej. Delignifikacija čebulnih olupkov je potekala 1 h, na tem-

peraturi 160 °C, z dodatkom 18 % NaOH in 6 % Na₂S. Sledila je dezintegracija in prebiranje na Sommervilleu (Universal Engineering Corporation, Indija) z režami 45 mm x 0,15 mm. Delignifikacija olupkov granatnega jabolka in oljčnih listov in vejic je potekala 3 h na temperaturi 160 °C, z dodatkom 18 % NaOH in 6 % Na₂S. Sledilo je prebiranje na Sommervilleu (Universal Engineering Corporation, Indija) z režami 45 mm x 0,15 mm.

Dobljenim vlaknom smo na aparaturi Valmet Fiber Image Analyzer FS5 (Valmet Automation

Parameter / Vzorci	Zunanju suhi čebulni luskolisti	Oljčni listi, vejice	KCV + 15 % olupkov granatnega jabolka	Komercialna celulozna vlakna (KCV)
Gramatura (g/m ²)	67,9	37,4	63,6	65
Debelina (μm)	115	144	161	116
Specifični volumen (cm ³ /g)	1,69	3,85	2,53	1,78
Utržni indeks (Nm/g)	39,3	9,9	41,4	53,3
Utržna dolžina (km)	4,01	1,009	4,222	5,334
Hrapavost Bendtsen (ml/min)	518	1991	1677	342
Poroznost Bendtsen (ml/min)	2,75	/	3791	1844
Raztržni indeks(mN·m ² /g)	2,09	2,8	7,35	7,85
Razpočni indeks (kN·m ² /g)	1,75	1,02	2,65	3,48
ISO belina (%)	14,5	18,4	41,4	77
Opaciteta (%)	99,7	94,4	96,8	86,6
L*a*b* barva	51,3/6,24/11,3	59,4/4,4/16,6	73,3/0,3/5,4	91,1/-0,4/1,4

Preglednica 3: Fizikalno-mehanske lastnosti laboratorijskih vzorcev papirja
Table 3: Physical and mechanical properties of the laboratory sheets

Inc., Finska) v skladu z navodili proizvajalca določili osnovne morfološke lastnosti; povprečna dolžina vlaken Lc(l) ISO, ki je opredeljena z ISO 16065–2, premer vlaken, ukrivljenost, vsebnost finih delcev in fibrilacija. Pripravili smo homogene vodne suspenzije.

2.4 Izdelava laboratorijskih listov papirja in določanje fizikalno-mehanskih lastnosti

Laboratorijske liste smo izdelali na oblikovalniku listov Rapid-Köthen (Rapid-Köthen, PTI Paper testing Instruments GmbH, Laakirchen, Avstrija, 2018), v skladu s SIST EN ISO 5269–2:2005 in jim določili karakteristike, ki so zbrane v Preglednici 1. Pred samo izvedbo meritev smo v skladu s standardom ISO 187 liste ustrezno kondicionirali pri temperaturi 23±1 °C in relativni zračni vlagi 50±2 %.

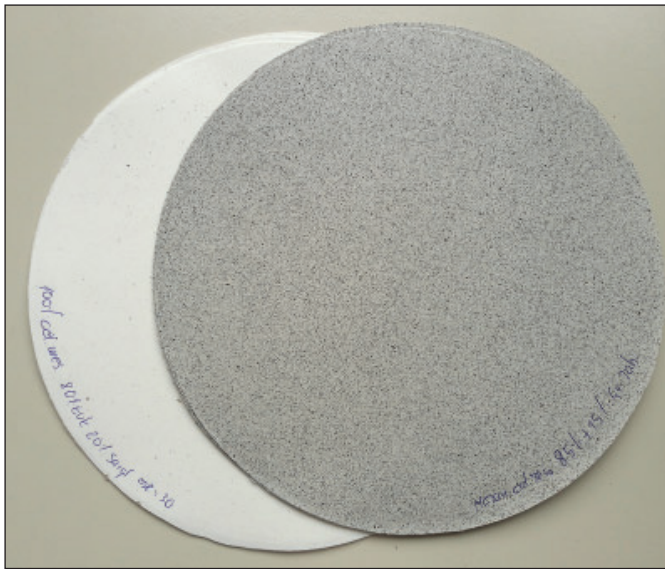
3. REZULTATI Z RAZPRAVO

Začetne rastlinske proizvodne ostanke smo opredelili glede na kemijsko sestavo (vsebnost celuloze, hemiceluloze, lignina in ekstraktivov), delež bioaktivnih komponent (kvercetin, oleuropein, anocianin) in antioksidativno sposobnost. Rezultati so zbrani na Sliki 2 in v Preglednici 2.

3.1 Kemijska sestava vzorcev agroživilskih odpadkov

Kemijska sestava vzorcev agroživilskih odpadkov je zelo raznolika. Čebulni olupki vsebujejo visok delež celuloze (36,4 %) in hemiceluloz (33,1 %) in nizek delež lignina (3,5 %), kar jih uvršča med zanimive alternativne surovine za pridobivanje celuloznih vlaken, možno celo brez procesa delignifikacije [13]. Tako oljčni listi in vejice kot tudi olupki granatnega jabolka pa po drugi strani vsebujejo visok delež ekstraktivov, iz katerih lahko izoliramo bioaktivne komponente in antioksidante, ki so prikazani v Preglednici 2.

3.2 Vsebnost bioaktivnih snovi in antioksidativna sposobnost vzorcev agroživilskih odpadkov



Slika 3: Laboratorijski vzorec papirja iz komercialnih celuloznih vlaken (levo) in mešanica komercialnih celuloznih vlaken z dodatkom olupkov granatnega jabolka (desno)

Figure 3: Laboratory samples of commercial cellulose fibres (left) and a mixture of commercial cellulose fibres with pomegranate peels as a filler (right)

Rumena čebula vsebuje veliko količino bioaktivnih snovi, kar omogoča pridobivanje 200 mg kvercetina na kg suhega pridelka. Ker je glavna vrsta čebule na trgu in v predelavi, njene ostanke lahko opredelimo kot najbolj obetavna frakcija za ponovno uporabo. Vsebnost bioaktivnih spojin je visoka pri čebulnih olupkih in nizka pri lupini granatnega jabolka, kar nam je na koncu omogočilo predelavo 100 mg kvercetina, 80 mg oleuropeina in 0,3 mg antocianinov na g suhe snovi ustreznega izvlečka. Zmogljivost antioksidantov je odražala količino analiziranih spojin in je bila najvišja za oljne liste in vejice in najnižja pri olupkih granatnega jabolka.

3.3 Fizikalno mehanske lastnosti laboratorijskih vzorcev papirja

Na laboratorijskem oblikovalniku Rapid Köthen smo za vse tri vrste agroživilskih odpadkov izdelali laboratorijske liste papirja, pri čemer lista iz 100 % »vlakn«, pridobljenih iz olupkov granatnega jabolka, nismo mogli narediti, saj smo namesto vlaken dobili delce brez vezivnih sposobnosti, ki so bolj spominjale na polnilo kot na vlakna. Da ne bi šla dobljena biomasa v nič, smo se odločili, da 15 % dobljene snovi vmešamo v mešanico komercialne beljene celuloze, sestavljene iz 80 % evkalip-tusa in 20 % iglavcev, mletih na stopnjo mletja 30°SR in naredili primerjavo med njima. Dodatek olupkov granatnega jabolka zniža utržni, raztržni in razpočni indeks, medtem ko se specifični volumen poveča kot rezultat višje debeline lista. Z dodatkom olupkov granatnega jabolka se povečata hrapavost Bendtsen (iz 342 ml/min na 1677 ml/min), poroznost Bendtsen (iz 1844 ml/min na 3791 ml/min) in opaciteta (s 86,6 % na 96,8 %), zniža pa se belina (s 77,0 % na 41,4 %).

Laboratorijski listi oljnih listov in vejic so imeli nižjo gramaturo, saj je bil postopek delignifikacije neustrezen in smo večino dobre snovi izgubili skupaj s črno lužnico. Kljub temu smo izdelali liste, gramature 37,4 g/m² in debeline 144 µm. Specifični volumen dobljenih listov

je 3,85 cm³/g. Listi so hrapavi (1991 ml/min) in zelo porozni (> 5000 ml/min). Raztržni indeks (2,80 mN·m²/g) in razpočni indeks (1,02 kPa·m²/g) sta v povprečju trikrat nižja v primerjavi z indeksi mešanice komercialno beljene celuloze, medtem ko je utržni indeks (9,9 mN/g) kar petkrat nižji. Belina listov je 18,6 %, medtem ko je opaciteta visoka, in znaša 94,4 %.

Največ materiala smo dobili po delignifikaciji čebulnih olupkov. Brez težav smo izdelali laboratorijske liste ustrezne gramature in jim izmerili fizikalno-mehanske lastnosti, ki so zbrane v Preglednici 3. Listi imajo dobro mehansko jakost (39,3 Nm/g), zaradi kratkih vlaken pa sta raztržni in razpočni indeksa nizka v primerjavi s komercialnimi celuloznimi vlakni. Med vsemi izdelanimi listi papirja imajo vzorci iz čebulnih olupkov najnižjo belino in najvišjo opaciteto.

4. ZAKLJUČKI

V našem prispevku dokazujemo proizvodnjo papirja iz ostankov rastlinske proizvodnje in navajamo nadaljnje poti za predhodno predelavo bioaktivnih snovi iz teh tokov biomase, saj lahko med proizvodnjo papirja uničimo številne dragocene sestavine. Naša začetna opredelitev prav tako kaže, da za razvoj kaskadne uporabe teh ostankov še ni mogoče ugotoviti izvedljivega kompromisa med delnim raztapljanjem celuloze (z mešanici etanol-voda) in predelavo bioaktivnih spojin.

Znano je, da cel svet stremi k trajnostnim rešitvam na različnih področjih, kot je tudi papirno predelovalna industrija. Preliminarni rezultati naše raziskave so pokazali potencial za uporabo alternativnih vrst biomase na področju trajnostne embalaže in papirne galanterije, predvsem na področju gostinstva in turizma. Obseg takšne proizvodnje je majhen in zato izvedljiv tudi s strani vhodne surovine, v našem primeru so to agroživilski ostanki. Z uporabo rastlinskih ostankov ali dodajanjem rastlinskih ostankov celulozi so nastale tudi zanimive in privlačne barve in teksture, ki zagotavljajo lastnosti, ki lahko izboljšajo videz in občutek, kar je še posebej dragoceno za specialne papirje.



Slika 4: Laboratorijski vzorec papirja iz zunanjih suhih čebulnih luskolistov (levo) in oljčnih listov in vejic (desno)

Figure 4: Laboratory samples of onion skins (left) and olive leaves (right)

5. REFERENCE

- [1] EUROSTAT (2021) <https://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/data/database> (accessed 26.07.21).
- [2] Terpinč et al. (2012) *Ind Crop Prod* 39/210-217. <https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.023>
- [3] Abram et al. (2015) *Ind Crop Prod* 64/124-134. <https://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.008>
- [4] Cifa et al. (2018) *Food Sci Nutr* 6/1128-1137. <https://dx.doi.org/10.1002/fsn3.654>
- [5] Osojnik Črnivec et al. (2021) *Waste Manage* 126/476-486. <https://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.033>
- [6] Parker (2008) Measuring the environmental performance of food packaging: Life cycle assessment. In Chiellini (ed.), *Environmentally Compatible Food Packaging*, Woodhead Publishing Ltd., 211-237.
- [7] Kozłowski and Mackiewicz Talarczyk (2020) *Handbook of Natural Fibres*. Woodhead Publishing, p. 838.
- [8] Bhardwaj et al. (2020) *J Package Technol Res* 4/205-216. <https://doi.org/10.1007/s41783-020-00089-7>
- [9] Kürschner, K.; Hoffer, A. Eine neue quantitative Cellulosebestimmung. *Chem. Zeitung* 1931, 17, 161-168
- [10] Wise, L.E. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing in summative wood analysis and on studies in hemicellulose. *Pap. Trade. J.* 1946, 122, 35
- [11] Brand-Williams et al. (1995) *LWT* 28/25-30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- [12] Miklavčič Višnjevec et al. (2017) *Food Technol Biotechnol* 55/151-163. <https://dx.doi.org/10.17113%2Fftb.55.02.17.4786>
- [13] Yahya, M. H. M. et al. Physical and mechanical properties of thin paper sheets made from onion peels (*Allium cepa*). *Journal of Academia* Vol. 8, Issue 2 (2020) 15-21