

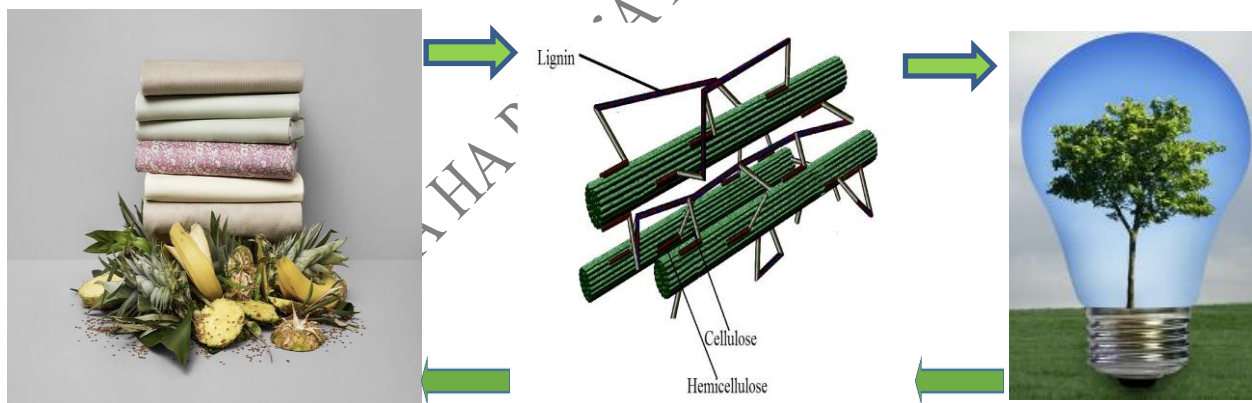
НАУЧНА ИНФОРМАЦИЯ

Продукти, които не се използват вече за храна – като суровина за текстилни иновации и други технологични направления

С нарастване генерирането на хранителни отпадъци, изчерпването на невъзобновяемите ресурси и замърсяването на околната среда се стимулира внедряване на „зелени“ материали в производството. Следователно е необходимо да се разработят нови технологии в производствата чрез използване на природни ресурси.

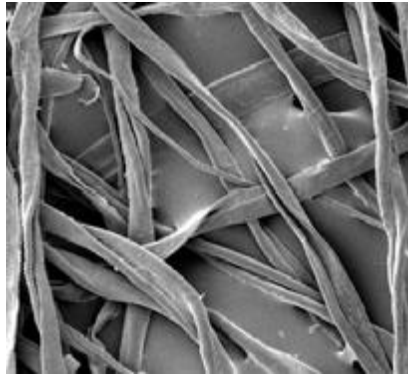
В програмата на Обединените нации за околната среда са отчетени хранителни загуби, възлизащи на 1,3 милиарда тона за година, което се равнява на 3,3 милиарда тона въглероден диоксид, затова все по-задълбочено и в много направления се работи за инициативата, призоваваща намаляване на хранителните отпадъци с 50% до 2030 година.

Изглежда, че растителните влакнини, които могат да бъдат извлечени включително и от продукти, които не се използват вече за храна, са добра алтернатива, тъй като те са достъпни и съществуват редица възможности за използване на всички компоненти на растителната култура, която служи за суровина.

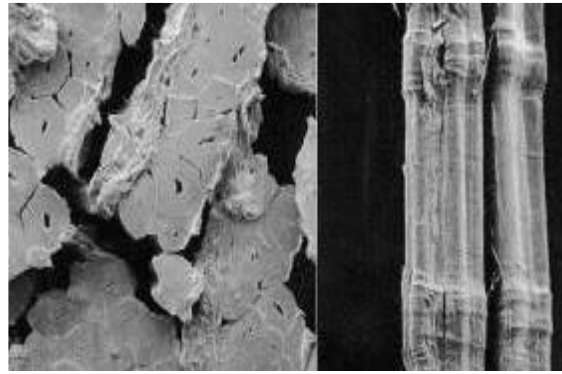


Всички растителни продукти са естествен източник на целулоза, която е линейен биополимер и служи като суровина в много производства. Освен че е преобладаващ естествен полимер на планетата, той предлага и други положителни характеристики като здравина, биоразградимост, нетоксичност, биосъвместимост, с ниска цена. При специфична химична и механична обработка на екстрахираните целулозни влакна този ресурс би могъл да послужи и за съставна част в много видове наноматериали.

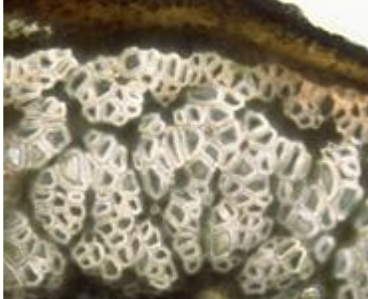
Растителните култури, от които се извличат целулозни влакна и които често се използват в текстилната промишленост са: памук, лен, коноп, юта и др.



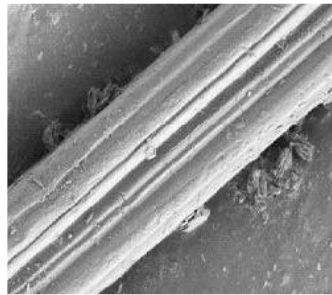
а) памук



б) лен



в) коноп



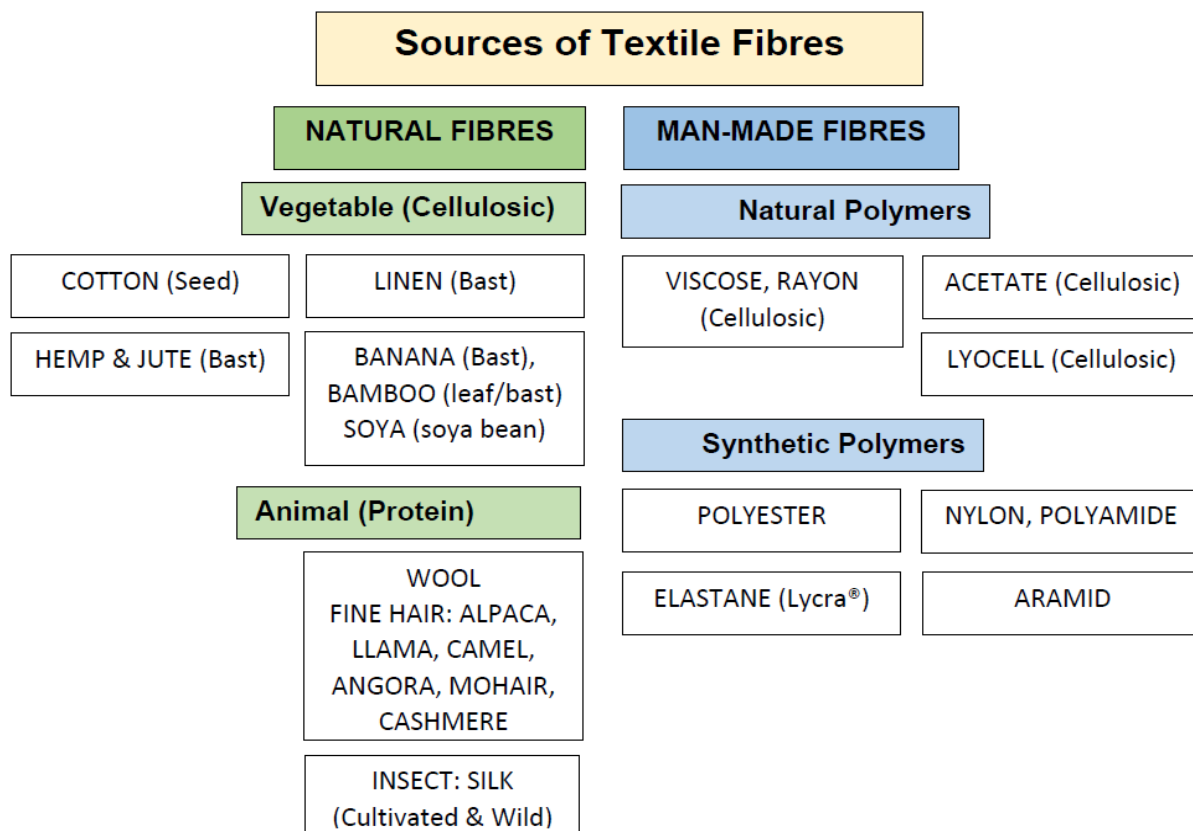
г) юта



Фиг. 1: Микроскопски снимки на целулозни влакна от памук, лен, коноп, юта

Една от иновативните практики в **модната индустрия** (един от най-големите замърсители на природата), която все повече набира скорост, е превръщането на продуктите, които вече не се използват за храна от растителен и животински произход – **портокалови кори, бананови кори и листа, кокосови люспи, ананасови остатъци** и други – в **синтетични влакна**, подходящи за употреба в текстилната промишленост. Тези „нови“ **източници** за текстил и облекло са по-добра алтернатива за опазване на околната среда от широко разпространените полиестери на петролна основа.

Използването на подобни растителни суровини, включително от продукти, които вече не се използват за храна и хранителни отпадъци, би могло да спомогне инициативите за генериране на „нулево количество отпадъци“ и преодоляване на огромния **проблем с боклука по света**.



Фиг. 2: Класификация на текстилните влакна според произхода им

Waste = Abundant Fiber Resources

ОТПАДЪЦИТЕ = НЕИЗЧЕРПАЕМ ИЗТОЧНИК НА ФИБРИ

Един от **многобройните примери** за растения, източници на растителни влакнини е *Agave Americana* (столетник/алое). Листата на това растение осигуряват влакна, от които могат да се създават тъкани и платове за текстилната промишленост. Влакната от *Agave Americana* се характеризират с ниска плътност, висока издръжливост и висока абсорбция на влага в сравнение с други целулозни влакна. Съставът на влакната, извлечени от *Agave Americana* съдържат около 68 – 80% целулоза, 15% хемицелулоза, 15% лигнин и 9% пектин и восъци. Влакната *Agave Americana* се характеризират с висока якост на опън и имат ниска плътност, поради което те могат да бъдат използвани в производството на корабни въжета, рибарски мрежи, килими, тапицерия за мебели и др.

Кокосовите остатъци също биха могли да служат като „зелен“ източник на активен въглен, като процесът по обработка включва изгаряне на кокосовите остатъци до пепел, която би могла да бъде смесена с рециклиран полиестер и така комбинираното влакно да послужи за създаване на по-екосъобразни платове и дрехи.



Фиг. 3: Тъкани, произведени от кокосови остатъци

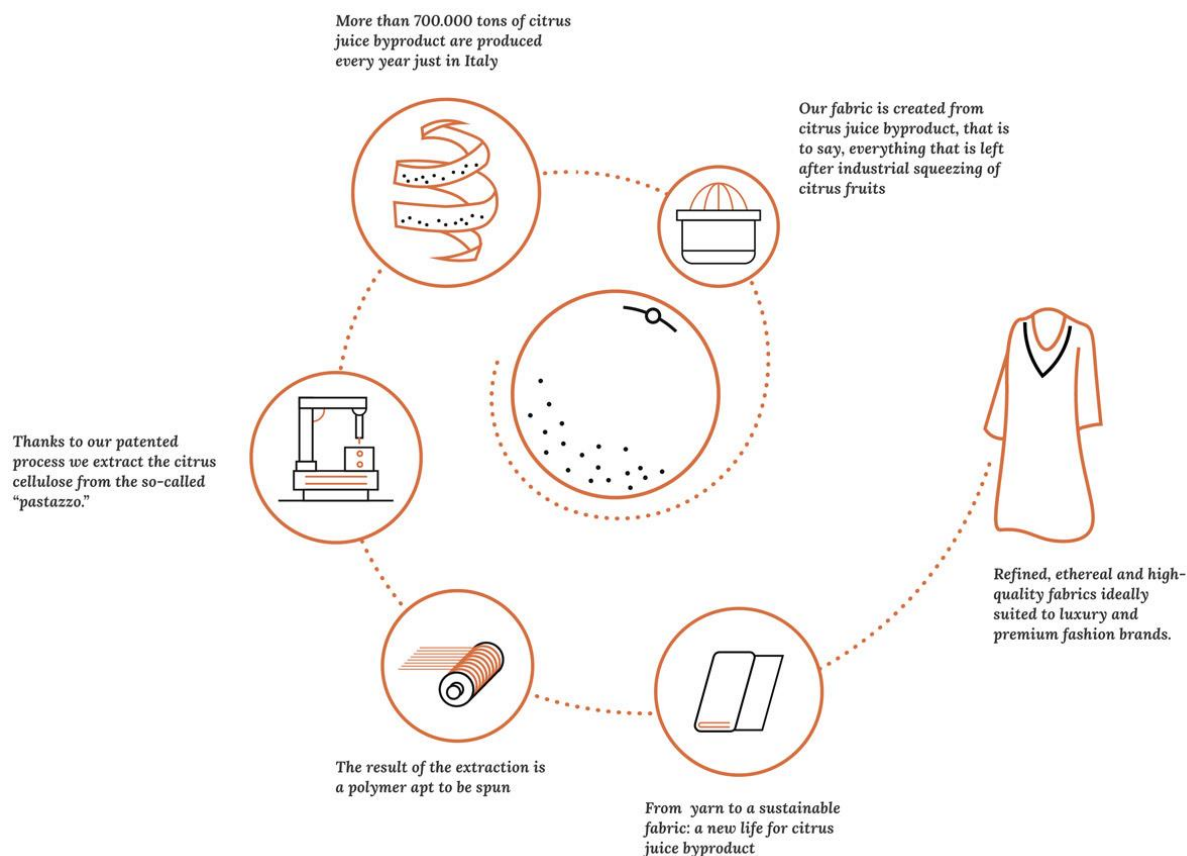
Често разпространена култура като източник на влакна, които могат да послужат не само в текстилната промишленост, е *Musa acuminata/Musa balbisiana* (банан, бананови кори, палмови листа и кори). Банановите влакна са изградени от целулоза (43,6%), хемицелулоза (14%), лигнин (11%) и други вещества (пектин, восък, 31.4%), което високо съдържание на целулоза и хемицелулоза придава висока здравина и дължина на екстрахираното влакно (50 mm). Плюсовете на банановите влакна са високата якост и издръжливост, високата абсорбционна способност, мекотата и еластичността им, както и това, че са биоразградими. Тези влакна биха могли да заменят отчасти използването на стъклени влакна (glass fiber).



Фиг. 4: Влакна, извлечени от бананови кори

Друг добър „ненужен“ източник на целулозни влакна, които биха могли да послужат за производството на дрехи са **цитрусите**, които са богата на влакнини култура и генерират изключително огромно количество хранителен отпадък. Всяка година в Италия се генерират повече от 700 000 тона отпадъци от цитруси. Производството на цитрусови сокове е основното направление, което генерира тези отпадъци и поради наболелия проблем не малко производствени предприятия биват затворени. Италианската компания “Orange Fiber” е разработила и патентовала методика за рециклиране на цитрусовите хранителни отпадъци, и приложението им в текстилната индустрия за направа на платове и дрехи набира все по-широка общественост.

ЦЕНТЪР ЗА ОЦЕНКА НА РИСКАТО ХРАНИТЕЛНА ДЕТРИЦИЯ



Фиг. 5: Примерна технологична схема на производство на влакна от портокалови кори ("Orange Fiber")

Методиката за екстракция на фибри/влакнини от растителни източници (вкл. продукти, които вече не се използват за храна и хранителни отпадъци) най-общо включва следните етапи:

1. Екстракция на растителни влакна: механична, химическа, ензимна;
2. Изследване на екстрахираните влакна: микроскопски – за морфология (дължина, дебелина), хроматографски – за състав, технически – за качество, здравина, абсорбция на влага, цвят и други физични характеристики;
3. Приложение на екстрахираните и полимеризираните влакна.



Фиг. 6: Нагледно представяне на процеса на екстракция на целулозни влакна

1. Екстракция:

Суровият материал търпи **предварителна обработка**, включваща изсушаване на растителните източници, нарязване на около 1 см дължина и последващо накисване във вода с цел отстраняване праха и примесите. Процесът на промиване във водна баня на 60°C за 30 мин. се прави с цел премахване на пигментите от суровия материал.

Същинската екстракция включва използване на 0.1 mol/L разтвор на солна киселина (к. HCl) при 90°C в продължение на 80 минути при постоянно разбъркване със съотношение на твърдо вещество/течност (w/v) от 1:40. Получените суспензии се охлаждат до стайна температура и се центрофугират при 3,000g за 15 min. Утайката се промива и се суши под вакуум при 40°C за приготвяне на целулозните влакна. Супернатантът се филтрува и се концентрира чрез изпаряване на разтворителя при 60°C. Концентрираният разтвор се диспергира в трикратен обем изопропанол и рН = 3,5. След това екстрактът се утаява при стайна температура, последвано от центрофугиране и двукратно промиване с 70 (об./Об.) изопропанол, като крайната стъпка е вакуумно изсушаване. **Този протокол е за извличане на пектин.**

Протоколът на екстракция на целулозните влакна е на същия принцип, разликата е в количествата реагенти и времетраенето на всеки етап: Получената утайка след екстракцията с к. HCl се накисва в 1 (w/v)% разтвор на натриева основа (NaOH) със съотношение на твърдо вещество/течност (w/v) от 1:20 при 100°C за 1 ч. при интензивно разбъркване, което след това се промива 3 пъти с дестилирана вода. Пулпата се третира с разтвор, съдържащ 1 (w/v)% NaOH, 0.4 (w/v)% натриев триполифосфат и 0.4 (w/v)% натриев силикат при 100°C за 2 h. Алкално третираният пулп се промива трикратно с дестилирана вода и се суши при стайна температура, за да се получи целулозното влакно.

Друга методика на екстракция на целулозни влакна от продукти, които не се използват вече за храна, е ензимният метод – често бива използван при екстракция на целулозни влакна от бананови кори или кори от палмови дървета. Микроорганизмите, които се използват за анаеробно екстрахиране са *Aspergillus niger*, получени от лабораторията по микробиология на ICAR-Central Institute for Research of Cotton Technology (CIRCOT), Мумбай.

• Екстракция на суров ензим:

Един процент от 48 часовата стартерна култура *A. niger* се прехвърля в стерилна 100 мл минерална среда ((NH₄)₂SO₄ - 1.4 гр., K₂HPO₄ - 6 гр., MgSO₄·7H₂O - 0.1 гр., DW - 1 литър, рН 6.0), съдържаща 0.5% цитрусов пектин и 0.5% лигнин и се инкубира в ротационен шейкър (150 грт) при 30°C за пет дни. Ензимният екстракт се отделя чрез филтруване, последвано от центрофугиране при 10,000 грт за 10 мин. и се съхранява при 4°C до последваща употреба. Ензимите, използвани при този екстракционен метод са полигалактуроназа и лигнин пероксидаза. Ензимите, използвани за омекотяване на влакната, са пектиназа, целулаза и лаказа.

• Биологично третиране:

При биологично третиране, суровият ензим, културата *A. niger* и анаеробната култура са използвани в различен период от време за омекотяване на банановите влакна. Процедурата по екстракцията включва: 5 мл суров ензимен екстракт се добавят в 95 мл дестилирана вода в конична колба, към които 1 гр. сурови бананови кори се поставят със стерилни форцепси. Колбата се покрива с алуминиево фолио. Влакната се подлагат на обработка за 2 часа (T1) и 4 часа (T2) съответно. След третирането, влакната се изваждат и бавно се промиват под течаща вода. Влакната се оставят да изсъхнат на филтърна хартия. Сухите гребеновидни влакна се анализират за механична и микроскопска характеристика. Следва инокулиране на екстрахираните влакна с 5% 48 часа стартерна култура на *A. niger*

в колба, съдържаща стерилна 100 мл минерална среда (pH 6.0), съдържаща 0.5% глюкоза и инкубация в ротационен шейкър (150 rpm) при 30°C за 24 часа. Един гр. механично извлечено бананово влакно се поставя асептично в колбата и следва допълнително инкубиране в продължение на 48 часа (T3) и 72 часа (T4) при стайна температура при стационарно състояние. След третирането, влакната се изсушават на стайна температура, разчепват се и се анализират за механични свойства и микроскопска оценка, както е описано по-горе. След втората екстракция следва още един анаеробен извлек: Един гр. сурови бананови влакна се поставят в колба, съдържаща 100 мл разтвор за 72 ч (T5) и 168 ч (T6) съответно при стайна температура при стационарно състояние. След третирането, третата фракция целулозни влакна са отделени, изсушени на въздух, разчепкани и анализирани за механични свойства и микроскопско характеризиране. Механичните свойства на екстрактите като здравина, степен на опън, якост и др. основно биват инспектирани. Микроскопската характеристика включва наблюдение на необработените и третирани бананови влакна под фазово контрастен микроскоп (пр. *Nikon TE 2000*), за да се оцени гладкостта на повърхността и равномерността на плътността на влакното. Равномерността на влакното се анализира чрез изчисляване на дебелината на влакното (диаметър) на пет различни места, като се използва софтуера *J-image*.

2. Изследване на екстрахираните влакна и охарактеризиране:

Добивът (w/w) на пектина се изчислява като процентно съдържание на екстракта след вакуумно сушене до предварително обработеният суров материал. Съдържанието на общата галактуронова киселина в пектина се измерва чрез карбазолов колориметричен метод, използвайки UV-Vis спектрофотометър (съобразно протокола на DU530, *Beckman Coulter Inc.*). Степента на естерификация (DE) на пектина се определя по метода на титрация на *Food Chemical Codex*. Химичната структура на пектина се измерва чрез FTIR спектри.

Съдържанието на целулоза и хемичелулоза в екстракта на различни етапи се анализира съгласно процедурата, описана от *Zobel et al.* Морфологията на суровия материал на различни етапи: преди екстракция, по време на подготовката на суровия материал и след екстракционно се наблюдава при използване на SEM (JSM-5610, JEOL) с ускоряващо напрежение 10 kV. FTIR спектрите са записани на ATR-FTIR инструмент (*Nicolet 5700, Thermo Electron Corp.*) в диапазона от 400 – 4000 cm⁻¹ с разделителна способност 4 cm⁻¹. Пробите се изследват на XRD инструмент (*ARL XA TRA, Thermo Electron Corp.*), използване на монохроматично CuK α излъчване ($k = 0.154$ nm). Използва се специфичен софтуер *MDI JADE 5.0* за изчисляване на кристалинността на всяка проба. Термостабилността на всяка проба се определя на термогравиметричен анализатор¹.

¹ Апарат за термогравиметричен анализ определя термичната стабилност на ниско-молекулни неорганични и органични вещества, полимери и композитни материали.

Samples	Pectin (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	Cellulose (%)	Others (%)
Original bark	17.01 ± 2.28	25.32 ± 2.45	9.99 ± 0.82	37.38 ± 2.31	10.20 ± 1.52
Pretreated bark	31.47 ± 1.57	15.63 ± 0.78	10.78 ± 0.54	32.77 ± 1.64	9.35 ± 1.26
Cellulose fiber	1.01 ± 0.43	4.67 ± 0.85	0.69 ± 0.12	92.60 ± 2.07	1.03 ± 0.09

Fig. 2 SEM images of (a) original bark, (b) pretreated bark, (c) bark after acid extraction, and (d) cellulose fiber

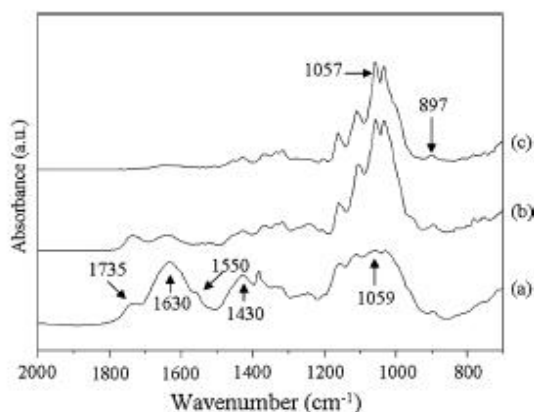
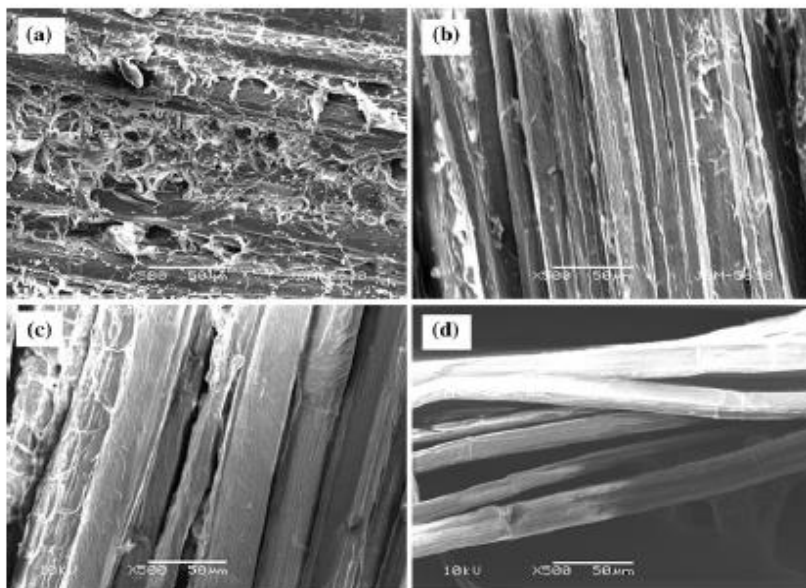


Fig. 3 FTIR spectra of (a) pretreated bark, (b) bark after acid extraction, and (c) cellulose fiber

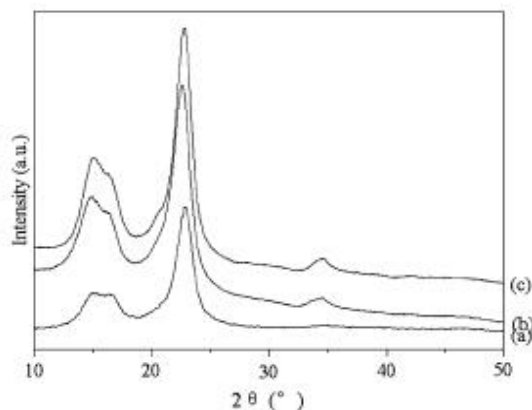
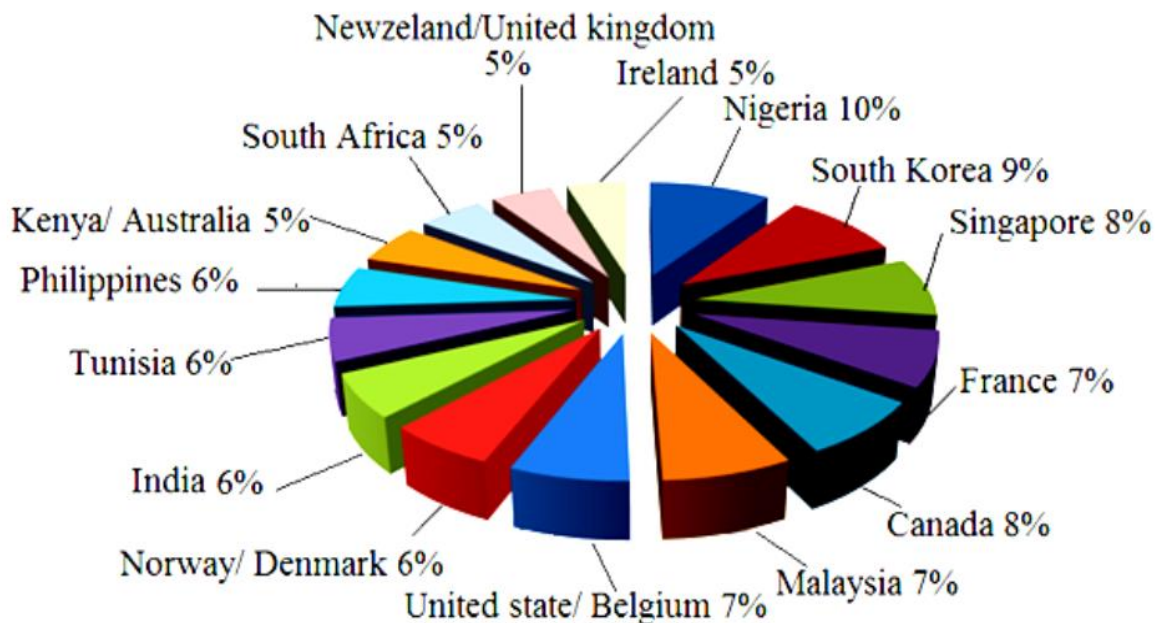


Fig. 4 XRD patterns of (a) pretreated bark, (b) bark after acid extraction, and (c) cellulose fiber

Фиг. 7: Примерни резултати от изследване на екстрахираните влакна и охарактеризирането им.

ЦЕНТЪР ЗА ОИ

3. Приложение на екстрахираните и полимеризираните влакна:



Фиг. 8: Процент заинтересованост към биопроизводството на целулозни влакна от растителни продукти, които вече не се използват за храна и от органични отпадъци

• **Банановото влакно** придобива значение сред естествените влакна при приложението му в текстилната индустрия, създаването на алтернативи на пластмасовите опаковки и създаване на нови композитни материали поради присъщите му свойства като висока UV защита, устойчивост на атмосферни влияния, водонепропускливост, влагоуловимост и биоразградимост. (Vigneswaran et al., 2015).

• Влакната *Agave Americana* проявяват висока якост на опън и имат ниска плътност. Поради това, исторически, те са били използвани в производството на въжета за риболовни и селскостопански и други цели. **Освен това, тези влакна могат да се използват за производство на мрежи, килими, пътеки, изтривалки, чанти, чували, рибарски стрингери, ленти за мебели, завеси, тапицерия, пълнеж за възглавници, възглавници, четки, сандали, обувки, декоративни елементи, дрехи и други. Хартия, вестници и книги също могат да бъдат направени от нискокачествени влакна от *Agave Americana*. Влакната *Agave Americana* се използват и за бродирание по техника, известна като *piteado*:**



Резултатите от проучванията показват, че влакната *Agave Americana* могат да се използват и в композитни материали, както и в нетъкани текстилни материали, могат да намират приложение в производството на био-пластмаси, геотекстил, килими, плоскости, стрели и мебели.

• Растителни култури като **юта, лен, рамия² и коноп** традиционно се използват за получаване на естествени целулозни влакна. Тези растения се отглеждат почти изключително като влакнодайни растителни култури и във връзка с нарастващата загриженост за околната среда, за устойчивостта на тези традиционни влакнодайни култури и ограничените източници на вода и енергия, се правят опити да се разработят алтернативни източници на естествените целулозни влакна като напр. страничните продукти от земеделски култури и продукти, които не се използват вече за храна (евтини са, изобилни са, ежегодно подновяеми са и са устойчиви източници на естествени целулозни влакна). Вторичните продукти на основните хранителни култури, включително **портокалови кори, царевични стъбла, оризова и пшенична слама, сорго – стебла и листата, листата на ананаса и стъблата на захарната тръстика** – всички те са потенциални източници на влакна. Показано е, че влакната, получени от тези алтернативни източници имат свойства, подобни или по-добри от свойствата на памук и лен – здравина, якост на опън, еластичност, добра UV-защита, водоустойчивост, плътност, добър топлообмен, добра влагоуловимост.

Царевичните стъбла и листа са преработени в прежди и също така са използвани да се разработят композитни материали, със свойства, подобни на тези на ютата.

В допълнение, тези остатъчни продукти, които не се използват вече за храна биха могли да влезнат в производството на биогорива, като например царевичната и лигноцелулозните странични продукти от нея.

• Употребата на **наноцелулоза** (рециклирани от растителни източници целулозни влакна) в биомедицината за производство на импланти и други подобни направления е все по-често срещано явление като алтернатива на конвенционалните импланти, поради евтините си производствени разходи, достъпност, устойчивост, отлични механични свойства, огромна повърхност, възможни химически модификации и биосъвместимост, както и липса на цитотоксичност. Наноцелулозната мембрана притежава значителна способност за задържане на вода, превъзходна гъвкавост, съответствие и отлична механична издръжливост, дължаща се на нейната 3D мрежа, прекомерната ѝ порьозност в допълнение към по-ниската цитотоксичност, което я прави подходяща за превързочни материали и тампониране на оперативните рани.

Наноцелулоза се добавя и в новите генерации лекарства за контрол на освобождаването на активното вещество – скоростта на освобождаване и количеството освободено активно вещество.

² Рамия, Китайска трева, Рея, Рами (*Boehmeria nivea*)



Фиг. 9: Приложения на нанощелулоза в биомедицината

• Един милион тона **риба и субпродукти от ракообразни** се изхвърлят в океана годишно. Тази статистика подкрепя необходимостта да се намери начин за преработката и на тези продукти, които вече не се използват за храна и пренасочването им в други индустриални направления – производство на зелена енергия или в текстилна промишленост и др.

Компания „Аляска“, създадена през 2015 г. се занимава с обработка на остатъчните рибни продукти и превръщането им в ресурс за други индустриални направления. Хитозанът е полимер, извлечен от раковите черупки и учените са фокусирани върху възможността за рециклирането му. Хитозановите влакна са биоразградими, биосъвместими и нетоксични, както и с антибактериални свойства. Но за съжаление методите на обработка на суровия материал включват скъпоструващи химични процеси, което съпоставено с генерираните приходи не е рентабилно. Като се вземе предвид и разхода по събиране и депониране на страничните рибни продукти, който е доста висок, тази технология на рециклиране има нужда от допълнително усъвършенстване.

Макар да съществуват начини за рециклиране на хранителните отпадъци и продуктите, които вече не се използват за храна и пренасочването им в друго производствено направление, не трябва да бъде пренебрегвана и възможността тези ресурси, с напредъка на технологиите, да бъдат повторно използвани в едно динамично развиващо се направление, генериращо милиони тонове отпадъци, а именно – модната индустрия. Следвайки тази стратегия и иновация в производствената практика се получава ефекта в играта бридж – „win-win” (guaranteeing a favourable outcome for everyone involved) - освен че индустриалните производства печелят от евтина и биобезопасна суровина

(целулозни влакна), а също така нашата планета печели от по-екосъобразното производство и пренасочване в други производствени направления на ненужните хранителни излишъци и продуктите, които вече не са годни за храна.

ЦЕНТЪР ЗА ОЦЕНКА НА РИСКА ПО ХРАНИТЕЛНАТА ВЕРИГА

Източници:

- Materials Chemistry and the Futurist Eco-friendly Applications of Nanocellulose: Status and prospect - Raghvendra kumar Mishraa, Arjun Sabub, Santosh K. Tiwaric - International and Inter University for Nanoscience and Nanotechnology, Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India, Centre for Biopolymer science and Technology, Kochi, Kerala, Department of Applied Chemistry, Indian Institute of Technology (ISM), Dhanbad, Jharkhand, India
- Промислени технологии за извличане на биологично активни вещества от медицински и ароматни растения – Българо-швейцарска програма за сътрудничество
- Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers - Juan I. Mora'n Æ Vera A. Alvarez Æ Viviana P. Cyras Æ, Analia Va'zquez - Springer Science Business Media B.V. 2007
- Cellulose pulp extraction from vegetable wastes: considerations about environmental and economic sustainability criteria - Liziane da Luz Seben, Istefani Carisio de Paula, Production and Systems Department, School of Engineering, University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil
- Studies on Isolation of Cellulose Fibres from Waste Plant Biomass - Ewa Kopania, Justyna Wietcha, Danuta Ciechańska, Instytut Biopolimerów i Chemii Włókien, Poland
- EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE FROM AGRICULTURAL WASTE ARGAN PRESS CAKE - YANG HU, OTHMAN HAMED, RACHID SALGHI, NOUREDDINE ABIDI, SHEHDEH JODEH and REHAM HATTB, Fiber and Biopolymer Research Institute, Department of Plant and Soil Science, Texas Tech University, Lubbock, TX, USA, Department of Chemistry, An-Najah National University, P. O. Box 7, Nablus, State of Palestine, Environmental Engineering and Biotechnology Laboratory, National School of Applied Sciences
- Production of Banana Fiber Yarns for Technical Textile Reinforced Composites - Zaida Ortega, Moisés Morón, Mario D. Monzón, Pere Badalló and Rubén Paz - Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
- NATURAL AND MANMADE MATERIALS - CLASSIFICATION & SOURCES OF TEXTILE FIBRES
- Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid) - Yunzi Hu, Walid A. Daoud, Kevin Ka Leung Cheuk and Carol Sze Ki Lin
- Extraction and characterization of natural cellulose fibers from common milkweed stems - Narendra Reddy, University of Nebraska-Lincoln, Yiqi Yang, University of Nebraska-Lincoln
- A Two-Step Chemical Process for the Extraction of Cellulose Fiber and Pectin from Mulberry Branch Bark Efficiently - Lin Liu , Tian Jiang , Juming Yao
- Agave Americana Leaf Fibers - Ashish Hulle , Pradyumkumar Kadole , Pooja Katkar
- Biological Treatment of Banana Pseudostem Fibre: Effect on Softening and Mechanical Properties - Mageshwaran Vellaichamy , Parnavi Vijay Gaonkar - ICAR- Central Institute for Research on Cotton Technology, Mumbai, India
- Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers – Juan I. Mora'n Æ Vera A. Alvarez Æ Viviana P. Cyras Æ Analia Va'zquez
- Your next shirt could be made from fruit and vegetable scraps - <https://www.treehugger.com/sustainable-fashion/new-startup-wants-turn-food-waste-fabric.html>
- <https://www.nationalgeographic.com/people-and-culture/food/the-plate/2016/05/turning-food-waste-into-a-fashion-statement/>
- <https://www.1millionwomen.com.au/blog/these-clothes-are-made-out-recycled-food-waste/>
- <https://fashionunited.uk/news/fashion/textifood-when-food-waste-becomes-clothing/2015050816352>
- <http://orangefiber.it/en/how-to-turn-citrus-waste-into-a-sustainable-fabric/>
- From leftover food to fashion apparel – Dr Carol Lin Sze-Ki
- <http://www.takepart.com/feature/2016/05/23/food-upcycling-fashions/index.html>
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717301790>



Други научни становища и актуална информация от областта на здравето, хуманното отношение и благосъстоянието на животните, антимикробната резистентност, както и оценка на риска по цялата хранителна верига може да намерите на сайта на Центъра за оценка на риска по хранителната верига:

Както и други материали:

<http://corhv.government.bg/>

<http://corhv.government.bg/?cat=27>

<http://corhv.government.bg/?cat=71>

Изготвил:

Красимира Захариева

Главен експерт

Отдел ЗРЖ, дирекция ОРХВ

Център за оценка на риска по хранителната верига

Министерство на земеделието, храните и горите

04.06.2019 г.

ЦЕНТЪР ЗА ОЦЕНКА НА РИСКА ПО ХРАНИТЕЛНАТА ВЕРИГА