

KEMIJSKA SESTAVA IN POTENCIALNA UPORABNOST LIGNOCELULOZNIH OSTANKOV

CHEMICAL COMPOSITION AND POTENTIAL USE OF LIGNOCELLULOSIC RESIDUES

Janja ZULE¹, Tea KAPUN², Ema FABJAN³

(1) Inštitut za celulozo in papir, janjazule407@gmail.com

(2) Inštitut za celulozo in papir, tea.kapun@icp-lj.si

(3) Inštitut za celulozo in papir, emi.fabjan@gmail.com

IZVLEČEK

Namen raziskave je bil določiti kemijsko sestavo tipičnih lignoceluloznih ostankov, ki nastajajo v lesno predelovalni industriji, sadjarstvu, vinogradništvu in pri urejanju zelenih površin. Analizirali smo štiri skupine vzorcev, in sicer lesno žagovino, drevesno skorjo, zeleni odrez in olesenele ostanke sadežev, da bi ugotovili vsebnost pepela, lipofilnih in hidrofilnih ekstraktivov, celuloze, hemiceluloze in lignina. Pri analizah smo uporabili gravimetrične metode, čistost izoliranih frakcij pa smo potrjevali s pomočjo FTIR-spektroskopije. Največ pepela in nizkomolekularnih ekstraktivnih komponent smo zaznali v vzorcih skorje in zelenega odreza, najvišje koncentracije celuloze in celokupnih ogljikovih hidratov pa smo izmerili v žagovini. Olesenele ostanke sadežev in skorja so se izkazali kot bogat vir lignina. Vsi obravnavani materiali so zaradi svoje raznolike kemijske zgradbe potencialne surovine za proizvodnjo bazičnih kemikalij in drugih specifičnih produktov v sklopu biorafinerijskih procesov.

Ključne besede: lignocelulozni ostanki, žagovina, skorja, zeleni odrez, ostanke sadežev, kemijska sestava, inovativni produkti, biorafinerije

ABSTRACT

The main purpose of the current research was to determine the chemical structure of typical lignocellulosic residues generated in wood processing industries, fruit and vine growing activities, and the maintenance of green areas. Four characteristic groups of samples, e.g. wood sawdust, bark, tree prunings and the lignified residues of fruits were analysed for the content of ash, lipophilic and hydrophilic extractives, cellulose, hemicellulose and lignin. Gravimetric methods were used for the analyses, and the purity of individual isolated fractions was monitored by FTIR spectroscopy. The highest quantity of ash and low molecular weight extractive compounds was determined in bark and tree prunings, while concentrations of cellulose and total carbohydrates were highest in sawdust samples. Lignified fruit residues and bark proved to be rich sources of lignin. Because of their diverse chemical composition, all of the examined materials are potential feedstocks for the production of platform chemicals and other specific products within biorefinery processes.

Key words: lignocellulosic residues, sawdust, bark, tree prunings, fruit residues, chemical composition, innovative products, biorefineries

UDK 676.02+547.458.84(045)=163.6

DOI 10.20315/ASetL.127.4

Received / Prispelo: 28. 01. 2022

Accepted / Sprejeto: 20. 04. 2022



1 UVOD

1 INTRODUCTION

Podnebne spremembe, ki so v največji meri posledica intenzivne rabe fosilnih surovin in obsežnega krčenja gozdov, narekujejo smotrnejše gospodarjenje z viri in postopen prehod na trajnostno, bio-osnovano gospodarstvo. Za slednje je značilno nadomeščanje neobnovljivih surovinskih materialov in goriv z lignocelulozno biomaso, ki jo je v naravi v obilju. Po ocenah nekaterih študij na svetu v povprečju letno nastane med 10 in 50 milijardami ton odpadne rastlinske mase. Najpomembnejši lignocelulozni ostanki nastajajo pri sečnji dreves

in obdelavi lesa, pri žetvi in predelavi poljščin, obrezovanju sadnih dreves in urejanju zelenih površin, pri košnji hitrorastočih travnatih vrst ter pri iztrebljanju invazivnih rastlin (Williams in sod., 2017). V količinskem smislu je prevladujoča vrsta lignocelulozne biomase les, ki ga sestavljajo trije strukturni polimeri, in sicer celuloza (40 % – 45 %), hemiceluloza (25 % – 35 %) in lignin (20 % – 30 %), poleg teh pa v njem najdemo tudi nizkomolekularne ekstraktivne spojine (3 % – 4 %) in anorganske komponente (< 1 %) (Alén, 2011). Podobno kemijsko zgradbo imajo tudi olesenele deli različnih rastlin, vendar so razmerja med posameznimi

skupinami komponent v večini primerov nekoliko drugačna. Navadno je v njih manj celuloze in lignina ter več ekstraktivnih spojin in pepela (Alén, 2000). Lignocelulozne ostanke, predvsem stebelno maso in zeleni odrez, pridelovalci in komunalna podjetja običajno sežgejo ali odpeljejo na deponije, nemalokrat pa pustijo kar na mestih nastanka, kjer se počasi razgradijo. Nekaj biomase predelajo v energente, kot so peleti in briketi, vse bolj popularna pa postaja tudi proizvodnja bioetanola, ki je smiselna le, če vsebuje osnovna surovina dovolj visok delež fermentabilnih sladkorjev (Sanchez in Montoya, 2013). Bolj trajnostna in okoljsko sprejemljiva rešitev obvladovanja nakopičene biomase bi bila, da bi material z ugodno sestavo, ki je lahko dostopen in razpoložljiv v zadostnih količinah, predelali v inovativne produkte z visoko dodano vrednostjo. V ta namen v svetu potekajo številne raziskave in se hkrati že pospešeno razvijajo tudi nove, ekološko naravnane in energetske varčne tehnologije procesiranja rastlinskih ostankov. Gre za biorafinerije, ki so v idealnem primeru zasnovane tako, da je material v celoti uporabljen in je količina odpadkov zanemarljiva (Fernando in sod., 2006). Najbolj zanimivi produkti kemične predelave biomase so celulozna vlakna, celulozni derivati, mikrofibrilirana celuloza, hidrogeli, sladkorji in številne platformne kemikalije, ki so osnovne surovine v kemični, papirni, embalažerski, živilski in farmacevtski industriji (Clauser in sod., 2021). Izolirani in poljubno modificirani polimerni lignin se pogosto uporablja kot vezivo, stabilizator emulzij, dispergator ali kompleksirno sredstvo in je hkrati najpomembnejši nefosilni vir za proizvodnjo vanilina in drugih aromatskih kemikalij (Wenger in sod., 2018; Kohli in sod., 2019). V ekstraktivni frakciji nekaterih rastlin, in sicer predvsem v cvetovih, plodovih, listih, skorji, grčah in koreninah, najdemo številne bioaktivne komponente z antimikrobnimi lastnostmi, ki se med drugim lahko uporabljajo tudi kot prehranska dopolnila, barvila in naravni biocidi (Tanase in sod., 2019; Esfahlan in sod., 2019).

Pri snovanju najustrežnejšega biorafinerijskega postopka je najprej treba ovrednotiti količinsko razpoložljivost in dostopnost rastlinskega materiala, v nadaljevanju pa tudi možne načine predobdelave (odstranjevanje nečistoč, mehanska fragmentacija in stiskanje za zmanjšanje volumna, sušenje in skladiščenje v ugodnih klimatskih razmerah, da ne prihaja do razgradnje, saj je pridobivanje nekaterih vrst sezonsko odvisno). Vsak potencialno zanimiv rastlinski material je treba kemijsko okarakterizirati in določiti deleže posameznih skupin spojin, saj je od rezultatov neposredno odvisna njihova primernost za določen tehnološki postopek predelave (Whittaker in Shield, 2018).

Med najpomembnejše lignocelulozne ostanke lesno predelovalne industrije prištevamo žagovino in drevesno skorjo. Žagovina, ki nastaja pri razžagovanju drevesnih debel, dosega v povprečju okrog 10 % celotne mase hloda in je stranski produkt postopka žaganja. Največkrat se uporablja kot energent, za izdelavo ivernih in vlaknenih plošč, kot zastirka v vrtnarstvu in v modificirani obliki kot adsorbent za odstranjevanje onesnaževalcev iz vodnih sistemov. Manj primerna je za proizvodnjo celuloze, čeprav vsebuje visok delež slednje (Korpinen, 2010). Drevesna skorja ima drugačno morfološko strukturo in kemijsko sestavo kot les. Njen prostorninski delež je odvisen od drevesne vrste in znaša od 10 % do 20 % debela. Uporablja se predvsem kot energent, poleg tega pa je tudi potencialna surovina za pridobivanje tanina in drugih tehnološko pomembnih polifenolov ter različnih bioaktivnih spojin (Ogunwusi, 2013; Feng in sod., 2013; Pásztor in sod., 2016; Janceva in sod., 2011; Tavčar Benkovič in sod., 2014; Vek in sod., 2019). Pri obrezovanju sadnih dreves in vinske trte nastaja zeleni odrez, ki ga sestavljajo večje in manjše veje in listje. Skupna letna količina zelenega odreza v Sloveniji presega 30.000 ton, od tega dosegajo največji delež, in sicer kar 73 %, ostanki iz vinogradništva (Stare in sod., 2020). Nakopičeno biomaso največkrat sežgejo ali pa zdrobijo in potresejo po sadovnjakih in vinogradih (Senila in sod., 2020; Cichy in sod., 2017). Poleg tega nastaja zeleni odrez tudi pri urejanju drevoredov, parkov in drugih zelenih površin. Sestava slednjega je zelo raznolika, zanj pa so zadolžena komunalna podjetja (Hagel in sod., 2021). Pri uporabi in predelavi lupinastega sadja, kamor med drugim sodijo lešniki, orehi in mandlji, ostaja znatna količina olesenelih lupin, katerih delež znaša med 50 % in 60 % mase celotnega sadeža. Oleseneli ostanki se uporabljajo kot energent, ker imajo visoko kurilno vrednost. V zadnjih letih potekajo raziskave v smeri pridobivanja celuloznih vlaken, mikrofibrilirane celuloze in bioetanola iz zelenega odreza (Hagel in sod., 2021; Barbanera in sod., 2015; Den in sod., 2018; Takkellapati in sod., 2018; Ibarra in sod., 2021; Rajinipriya in sod., 2018), prav tako pa raziskujejo tudi možnost uporabe lupin za izolacijo lignina in predelavo v aktivno oglje, termoplastične materiale in adsorbente (Lewicka, 2017; Papadaki in sod., 2021; Abdolhosseini in sod., 2016; Nishide in sod., 2021).

Namen raziskave je bil določiti kemijsko sestavo tipičnih lignoceluloznih ostankov (lesna žagovina, drevesna skorja, zeleni odrez, oleseneli ostanki sadežev), na osnovi katere bi lahko sklepali na potencialno tehnološko uporabnost preiskovanih materialov in hkrati tudi ugotovili, ali lahko posamezne skupine biomase

Preglednica 1: Vzorci lignoceluloznih ostankov

Vrsta biomase	Vzorec
lesna žagovina	smreka, bukev, topol
lesna skorja	smreka, bukev, hrast, kostanj
zeleni odrez	jablana, sliva, oreh, leska, trta, vrba
ostanki iz pridelave plodov	sliva (koščice), oreh in lešnik (lupine)

obravnavamo kot enovito surovino za nadaljnje kemijsko procesiranje in proizvodnjo inovativnih izdelkov.

2 MATERIALI IN METODE

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Vzorci

2.1 Samples

Pridobljeni vzorci biomase so bili ostanki iz industrijske predelave lesa, obrezovanja dreves in pridelave plodov. Natančnejši popis je v preglednici 1, tipični vzorci pa na sliki 1.

Vzorce žagovine in skorje smo dobili iz žagarskih obratov (smrekova in bukova žagovina in skorja) ter proizvodnje lesovine (topolova žagovina) in tanina (hrastova in kostanjeva skorja). Zaradi razširjenosti omenjenih drevesnih vrst v Sloveniji in specifičnih teh-

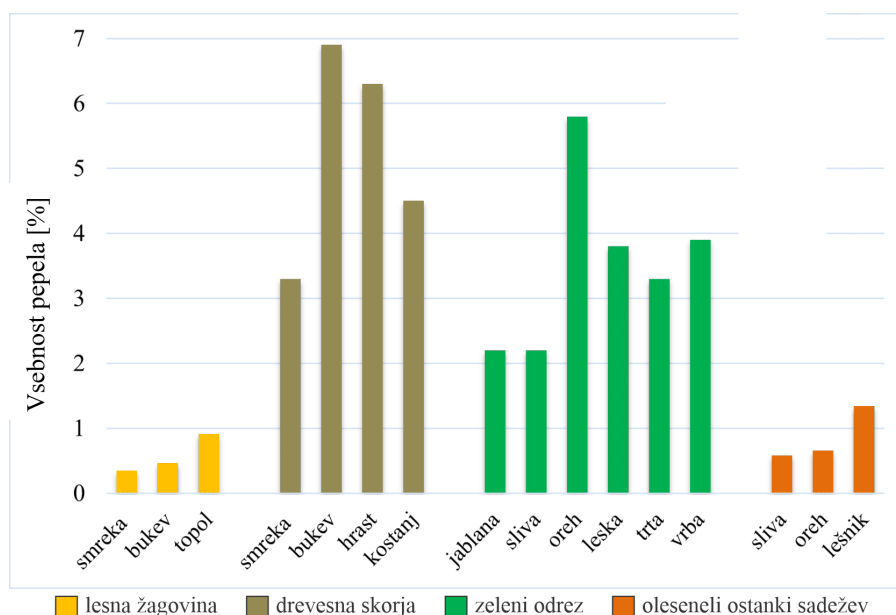
Table 1: Samples of lignocellulosic residues

noloških postopkov njihove predelave nastajajo prek celega leta znatne količine reprezentativnih ostankov. Zeleni odrez in ostanke plodov smo dobili iz gojitvenih nasadov in po urejanju zelenih površin (vrba), medtem ko so bili oleseneli deli slivovih koščic ostanki po izolaciji olja, ki se uporablja v kozmetiki. Ti materiali so zaradi raznolikosti manj reprezentativni, poleg tega pa so lokacije njihovega nastanka razpršene po različnih regijah. Pridobljene vzorce smo sušili nekaj dni na zraku pri temperaturi okrog 18 °C, nato smo jih razrezali na 1 cm velike fragmente in homogenizirali. Tako obdelane vzorce smo zmleli v laboratorijskem mlinu Retsch ZM200 na velikost delcev 0,5 mm. Vzorce smo do analize hranili v hladilniku. V sklopu kemijske karakterizacije smo določili vsebnosti suhe snovi, pepela, lipofilnih in hidrofilnih ekstraktivov ter strukturnih



Slika 1: (a) žagovina (bukov), (b) drevesna skorja (kostanj), (c) zeleni odrez (leska) in (d) koščice - sredica in oleseneli ostanki (sliva)

Fig. 1: (a) sawdust (beech), (b) bark (chestnut), (c) prunings (hazel) and (d) stones - core and lignified residues (plum)



Slika 2: Vsebnost pepela (525 °C)

Fig. 2: Ash content (525 °C)

polimerov, in sicer celuloze, hemiceluloze in lignina v šestnajstih karakterističnih vzorcih (posamično), ki so pripadali štirim različnim skupinam biomase.

2.2 Kemijska karakterizacija

2.2 Chemical characterization

Vse parametre smo določali gravimetrično v skladu s standardnimi ali tradicionalno uveljavljenimi testnimi metodami. Čistost posameznih izoliranih frakcij smo potrdili s FTIR-spektri.

2.2.1 Suha snov

2.2.1 Dry matter

Suho snov smo določili v skladu s SIST EN 14346 s sušenjem zmletih vzorcev pri 105 °C do konstantne mase.

2.2.2 Pepel

2.2.2 Ash

Pepel smo določili s sežigom suhih vzorcev pri 525 °C v skladu s TAPPI T211 om-12.

2.2.3 Heksanski in etanolni ekstrakt

2.2.3 Hexane and ethanol extract

Vsebnost lipofilnih ekstraktivov (heksanski ekstrakt) in hidrofilnih ekstraktivov (etanolni ekstrakt) smo določili v skladu s standardom TAPPI T204.

5 g vzorca smo 8 ur ekstrahirali na aparatu Soxhlet s 150 ml heksana. Dobljeni ekstrakt smo posušili na vakuumskem uparjalniku in nato še pri 105 °C ter stehali. Ekstrakcijo smo nadaljevali z etanolom v enakih eksperimentalnih razmerah.

2.2.4 Celuloza

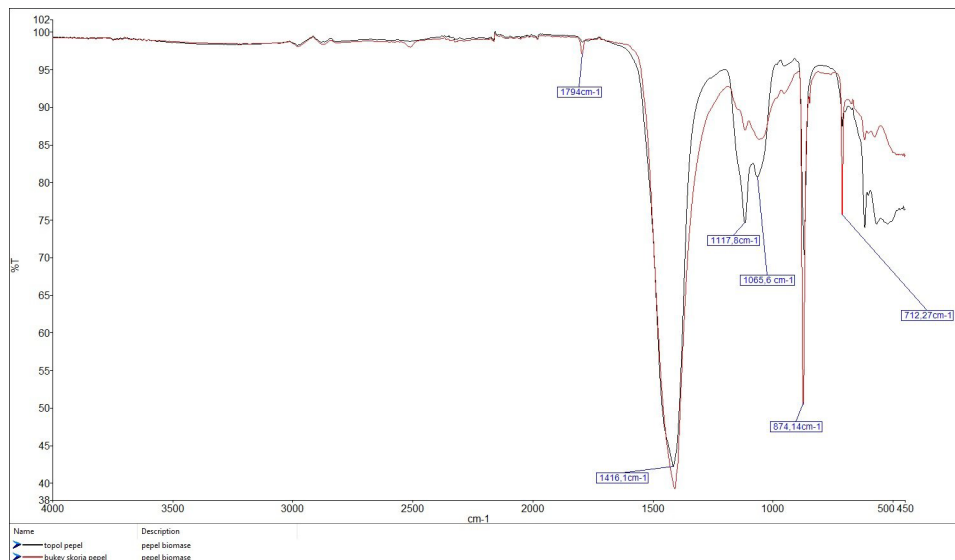
2.2.4 Cellulose

Vsebnost celuloze smo določili s Kürschner-Hofferjevo metodo, pri kateri s pomočjo mešanice etanola in dušikove kisline oksidativno razkrojimo hemicelulozo in lignin, medtem ko celuloza ostaja kot netopna frakcija. 1 g vzorca, ki smo ga predhodno ekstrahirali po omenjenem postopku, smo zmešali s 25 ml nitracijske zmesi (20 ml 65 % HNO₃ in 80 ml etanola) in 1 uro segrevali na vodni kopeli pod refluxom. Postopek smo ponovili trikrat z enakim volumnom nitracijske zmesi, nato smo reagent kvantitativno odstranili in dodali 100 ml destilirane vode ter pustili vreti 1h. Vzorec smo prefiltrirali skozi steklen filtrni lonček srednje gostote, trden preostanek pa temeljito sprali z etanolom in vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali (Kürschner in Hoffer, 1931).

2.2.5 Hemiceluloza

2.2.5 Hemicellulose

Hemicelulozo smo določili v skladu s kloritno metodo, pri čemer se oksidira in raztaplja lignin. 0,5 g predhodno ekstrahirane vzorca smo dodali 60 ml vode, 100 µl ledocetne kisline in 0,5 g natrijevega klorita in stresali 1 uro pri 70 °C. Po tem času smo ponovno dodali 100 µl ledocetne kisline in 0,5 g natrijevega klorita ter zmes segrevali v enakih razmerah z občasnim mešanjem. Po treh zaporednih ponovitvah smo zmes ohladili in trden preostanek (holoceluloza) prefiltrirali skozi steklen filtrni lonček srednje gostote. Izolirano holocelulozo (celuloza + hemiceluloza) smo sprali z vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali. Vsebnost hemiceluloze smo izračunali tako, da smo od vsebno-



Slika 3: FTIR spekter pepela (525 °C) topolove žagovine in bukove skorje

Fig. 3: FTIR spectra of ash (525 °C) of poplar and beech sawdust

sti holoceluloze odšteli predhodno določeno celulozo (Wise in sod., 1946).

2.2.6 Lignin

2.2.6 Lignin

Lignin smo določili kot Klasonov lignin oz. v kislini netopni lignin po predhodni ekstrakciji biomase v skladu s TAPPI T222-om11. 1 g vzorcu smo dodali 15 ml 72 % žveplene kisline, ki pri sobni temperaturi hidrolizira celulozo in hemicelulozo do enostavnih sladkorjev. Po 2 urah smo vzorcu dodali toliko vode, da se je koncentracija kisline znižala na 3 %. Zmes smo pustili vreti 4 ure pod refluksom, potem smo jo prefiltrirali skozi steklen filtrni lonček srednje gostote. Filtrni preostanek smo sprali z vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali.

Vse analize smo napravili v najmanj 2 paralelkah. Dobljeni rezultati so povprečne vrednosti meritev in so podani kot vsebnost posamezne komponente v suhi biomasi, izražene v %.

2.2.7 FTIR spektri

2.2.7 FTIR spectra

Spektre vzorcev biomase, laboratorijsko izolirane celuloze in pepelov smo posneli na aparatu Perkin Elmer Spectrum Two v ATR-tehniki, in sicer v območju med 450 in 4000 cm^{-1} .

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

3 RESULTS AND DISCUSSION

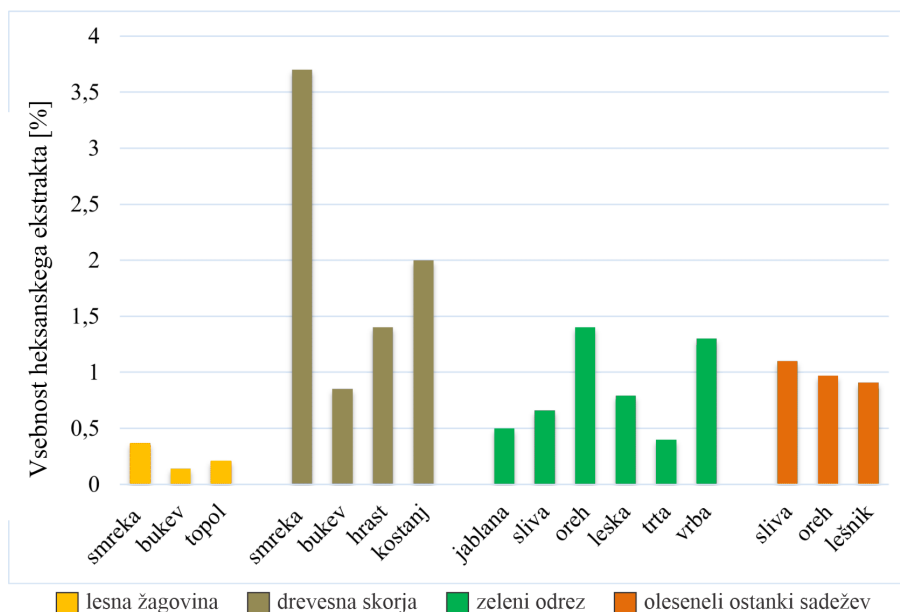
Vsebnosti suhe snovi v vzorcih po zračnem sušenju so se gibale med 92 % in 96 %. Precej večje razlike med posameznimi karakterističnimi skupinami vzorcev smo zaznali pri vsebnosti pepela (slika 2). Količine so bile najnižje v primeru lesne žagovine in olesene-

lih ostankov iz predelave sadežev in so se gibale med 0,35 % (smreka) in 1,34 % (lupina lešnika). Precej višje vrednosti smo izmerili v vzorcih skorje in zelenega odreza, in sicer so se te gibale med 2,2 % (jablana in sliva) in 6,9 % (bukev – skorja). Koncentracije pepela slednjih in zelenega odreza trte so primerljive z rezultati raziskav (Brózdowski in sod., 2018; Cichy in sod., 2017; Senila in sod., 2020).

Sestavo pepela (525 °C) smo določili iz FTIR-spektrov s pomočjo karakterističnih absorpcijskih trakov. Sestava je bila v vseh primerih zelo podobna, in sicer je prevladoval kalcijev karbonat s primesjo silikatov (slika 3).

Absorpcijski trakovi z valovnimi števili 712, 874, 1416 in 1794 cm^{-1} so značilni za kalcijev karbonat, trakova 1117 in 1055 cm^{-1} pa za silikate (Si-O nihanja). Gre za značilno strukturo pepela lignoceluloznih materialov (Kalembkiewicz in sod., 2017).

Heksanski ekstrakti olesenele rastlinske biomase so vsebovali lipofilne komponente, med katere prištevamo maščobne kisline, višje alkohole, diterpenoide, voske, trigliceride, sterole in sterolne estre, ki imajo pomembne fiziološke funkcije v tkivih. Koncentracije v heksanu topnih snovi so bile pri naših vzorcih (slika 4) najnižje v žagovinah, kjer v nobenem primeru niso presegale vrednosti 0,5 %. Nekoliko višje vsebnosti smo izmerili v vzorcih zelenega odreza in lignoceluloznih ostankov iz predelave sadežev, in sicer so se vrednosti gibale med 0,4 % (trta) in 1,4 % (oreh–zeleni odrez), medtem ko smo daleč največjo koncentracijo zaznali v smrekovi skorji, in sicer 3,7 %, kar gre pripisati smolnim kislinam in drugim terpenoidom, ki jih sicer najdemo le v tkivih iglavcev, kjer imajo pomembno zaščitno funkcijo zaradi svojega lipofilnega karakterja in bioci-



Slika 4: Vsebnost heksanskega ekstrakta

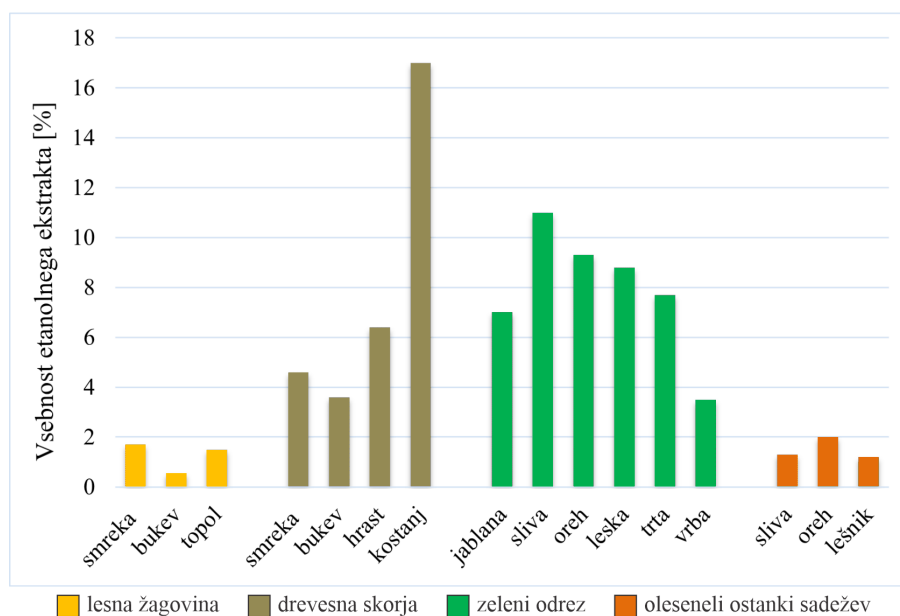
Fig. 4: Content of hexane extract

dnih lastnosti (Pietarinen in sod., 2006). Pri lupinah lešnikov in orehov so bile koncentracije heksanskega ekstrakta (0,8 %) primerljive z rezultati raziskav (Queirós in sod., 2019; Cruz Lopes in sod., 2012), kjer so za ekstrakcijo uporabili nepolarno topilo diklorometan.

Etanolni ekstrakt rastlinskih tkiv vsebuje hidrofilne spojine, kot so fenoli in nižji sladkorji, topni v alkoholu. Nekateri fenoli, predvsem flavonoidi, lignani, stilbeni in tanini, izkazujejo antioksidativne lastnosti in imajo pomembno zaščitno funkcijo v tkivih (Alén, 2011; Alén, 2000). Najnižje vrednosti v etanolu topnih, nestrukturiranih komponent smo določili v žagovinah in ostankih iz predelave sadežev, kjer nobena vrednost ni preseгла 2 %. Precej večje vsebnosti smo zaznali v primeru skorje in zelenega odreza, kjer so se vrednosti gibale med 3,5

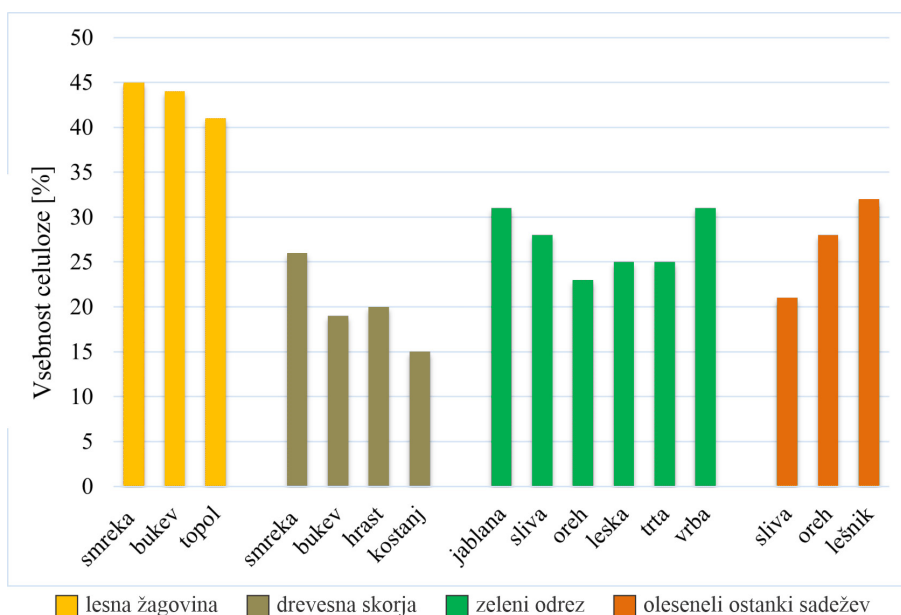
% (vrba–zeleni odrez) in 17 % (kostanj–skorja) (slika 5). Visoko koncentracijo etanolnega ekstrakta v kostanjevi skorji gre pripisati predvsem taninskim komponentam, ki so zaradi svoje polarne strukture dobro topni v etanolu in vodi. V raziskavi (Kakavas in sod., 2018) so v kostanjevi skorji določili med 24 % in 28 % ekstrakta, pri čemer so kot topilo uporabili vročo vodo. Raziskava (Chiarini in sod., 2013) pa je pokazala, da so v metanolnem ekstraktu skorje taninske komponente veskalin, kastalagin, veskalagin, kastalin ter galna in elagna kislina, ki so učinkoviti antioksidanti.

Pričakovano je največji delež celuloze vsebovala žagovina z vrednostmi med 41 % in 45 %, medtem ko so bile njene koncentracije v skorji znatno nižje. Najvišjo vsebnost smo določili v smrekovi skorji (26 %),



Slika 5: Vsebnost etanolnega ekstrakta

Fig. 5: Content of ethanol extract



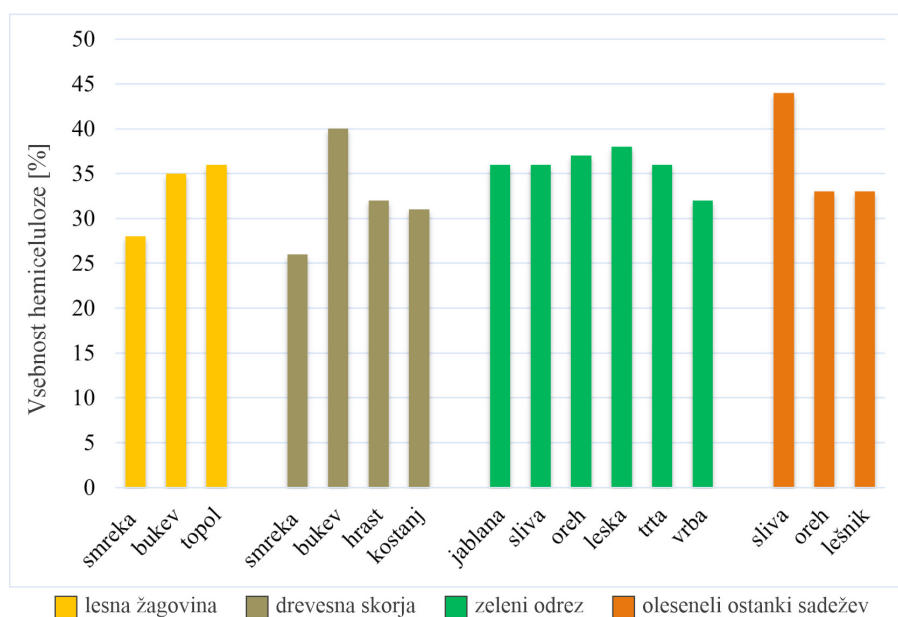
Slika 6: Vsebnost celuloze

najnižjo pa v kostanjevi, in sicer zgolj 15 %. Tudi deleži celuloze v zelenem odrezu in v lignoceluloznih ostankih v nobenem primeru niso presegali vrednosti 32 % (slika 6). Po podatkih iz raziskave (Španić in sod., 2018), kjer so zbrani rezultati različnih študij kemijske strukture lesa, so navedene najnižje in najvišje določene vsebnosti celuloze za les smreke (41 % – 54 %), bukke (39 % – 49 %) in topola (43 % – 49 %). Primerjava z nekaterimi podobnimi raziskavami je pokazala, da je delež celuloze v skorji smreke znašal 29 % (Duret in sod., 2012), bukke 26 % (Brozdowski in sod., 2018), hrasta 31 % (Mirski in sod., 2020), v zelenem odrezu vinske trte pa se je gibal v območju med 20 % in 36 % (Senila in sod., 2020). Podobne vsebnosti celuloze v lupinah lešnika, in sicer 24 % in 29 %, ter oreha 32 %, so

Fig. 6: Content of cellulose

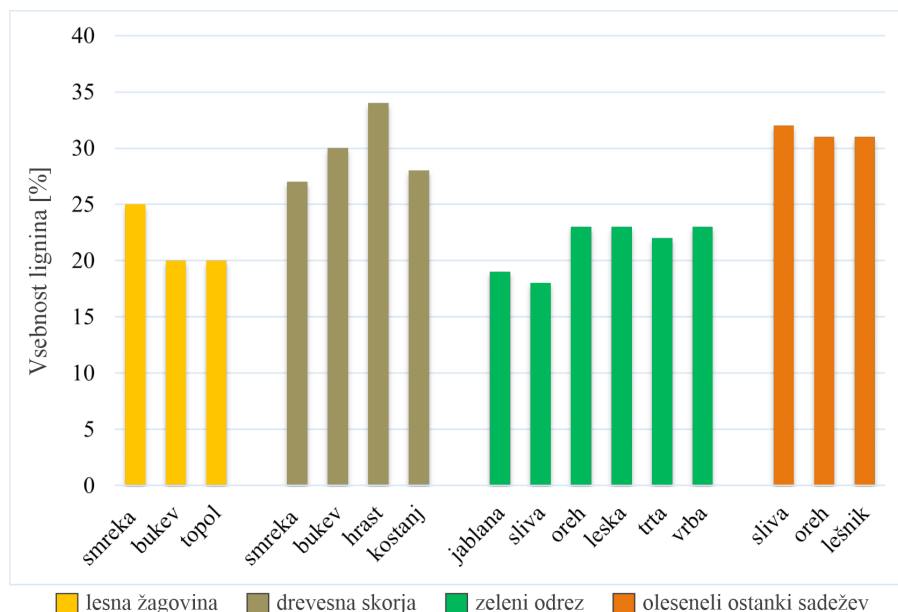
določili v študijah avtorjev (Cruz Lopes in sod., 2012; Uzuner in Cekmecelioglu, 2013; Queirós in sod., 2019).

Vsebnosti hemiceluloze (slika 7) so bile pri žagovini nižje, v vzorcih skorje, zelenega odreza in ostankov sadežev pa praviloma višje od vsebnosti celuloze. Pri žagovini so se gibale izmerjene vrednosti med 28 % in 36 %, pri drugih vzorcih pa med 26 % (smreka skorja) in 44 % (sliva koščice). Deleži hemiceluloze za les in skorjo so primerljivi s koncentracijskimi območji, navedenimi v publikacijah (Alén, 2011; Alén, 2000). V študijah (Senila in sod., 2020) so se gibale vrednosti hemiceluloze v zelenem odrezu trte med 15 % in 43 %, po navedbah avtorjev (Uzuner in Cekmecelioglu, 2013; Queirós in sod., 2019) pa so bile izmerjene koncentracije v lupinah lešnikov in orehov 28 %.



Slika 7: Vsebnost hemiceluloze

Fig. 7: Hemicellulose content



Slika 8: Vsebnost lignina

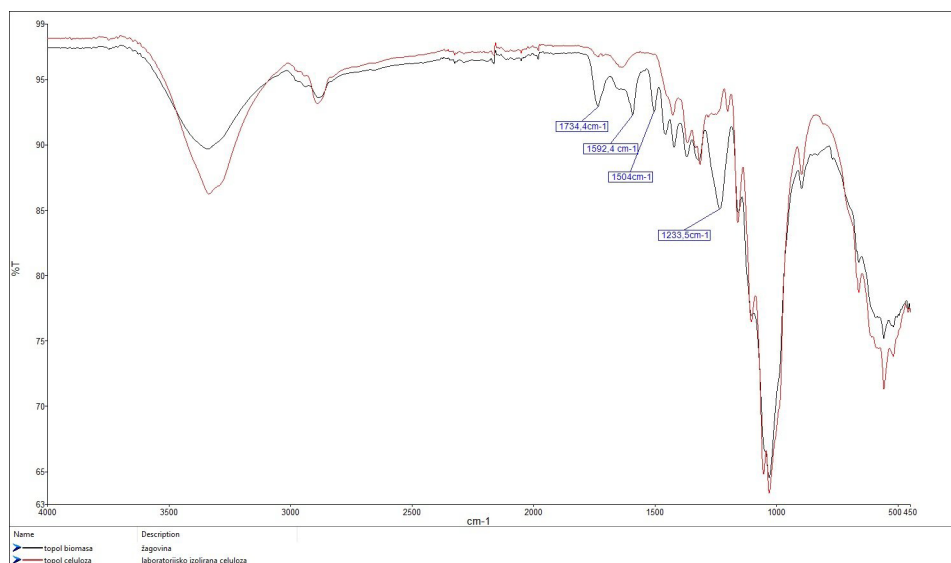
Najnižje vsebnosti lignina (slika 8) smo določili v žagovini in zelenem odrezu, in sicer med 18 % in 25 %, nekoliko višje pa v skorji in ostankih iz predelave sadežev (27 % – 34 %). Vrednosti za lignin v lesu so podobne kot v študiji (Španič in sod., 2018), kjer navajajo koncentracijsko območje za navedene tri vrste med 17 % in 31 %. Tudi izmerjene koncentracije v skorjah so primerljive s podatki iz raziskav (Duret in sod., 2012; Brozdowski in sod., 2018; Ferreira in sod., 2018). Zeleni odrez vinske trte je vseboval manj lignina (22 %), kot navaja raziskava (Senila in sod., 2020), kjer so se vrednosti gibale med 25 % in 32 %. Vsebnosti lignina v orehovitih in lešnikovih lupinah so popolnoma primerljive s podatki avtorjev (Cruz Lopes in sod., 2012; Uzuner in Cekmecelioglu, 2013; Queirós in sod., 2019).

FTIR-spektri vzorcev zmlete biomase so bili v vseh

Fig. 8: Lignin content

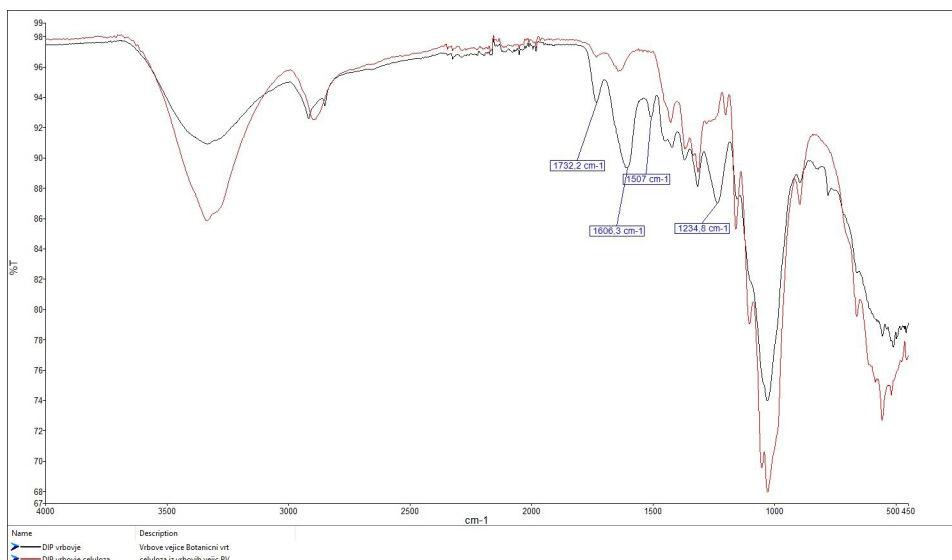
primerih zelo podobni, in sicer kljub različnemu izvoru biomase. Na spektrih zaznamo absorpcijske trake, ki so značilni za celulozo, hemicelulozo in lignin. Na FTIR-spektrih laboratorijsko izolirane celuloze so karakteristični trakovi celuloze, in sicer okrog 900, 1030, 1054, 1105, 1160, 1202, 1281, 1315, 1369, 1427, 1642, 2890–2940 in 3274–3334 cm^{-1} , medtem ko izgine vrhova okrog 1600 cm^{-1} in 1500 cm^{-1} , ki ponazarjata C=C nihanje v aromatskem obroču in C-H nihanje v metoksilnih skupinah lignina. Prav tako ni vrhov okrog 1730 cm^{-1} in 1230 cm^{-1} , ki ponazarjata C=O nihanja v acetilnih skupinah hemiceluloze (sliki 9 in 10), kar je dokaz, da smo pri laboratorijski analizi obe komponenti uspešno odstranili iz biomase.

Zanimiva je primerjava povprečnih vsebnosti celokupnih ekstraktivov (lipofilnih in hidrofilnih) (sli-



Slika 9: FTIR-spekter topolove žagovine in izolirane celuloze

Fig. 9: FTIR spectra of poplar sawdust and isolated cellulose



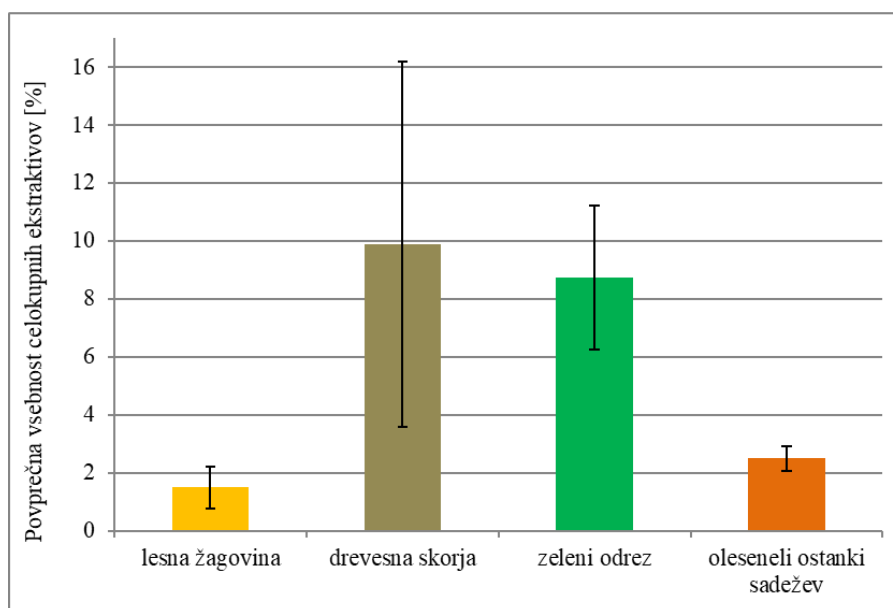
Slika 10: FTIR-spekter zelenega odreza vrbe in izolirane celuloze

Fig. 10: FTIR spectra of willow prunings and isolated cellulose

ka 11) ter tehnološko najpomembnejših strukturnih komponent v vseh štirih skupinah vzorcev, in sicer celokupnih ogljikovih hidratov (slika 12) in lignina (slika 13). Opazne so velike razlike v koncentracijah ekstraktivov med posameznimi skupinami in tudi znotraj skupin. Največje povprečne vsebnosti ogljikovih hidratov, in sicer 76 %, so bile izmerjene v žagovini, najnižje pa v vzorcih skorje (52 %). Najvišje povprečne vsebnosti lignina smo zaznali pri skorji in ostankih iz predelave sadežev (30 % – 31 %), za približno tretjino nižje pa pri žagovini in zelenem odrezu (21 %).

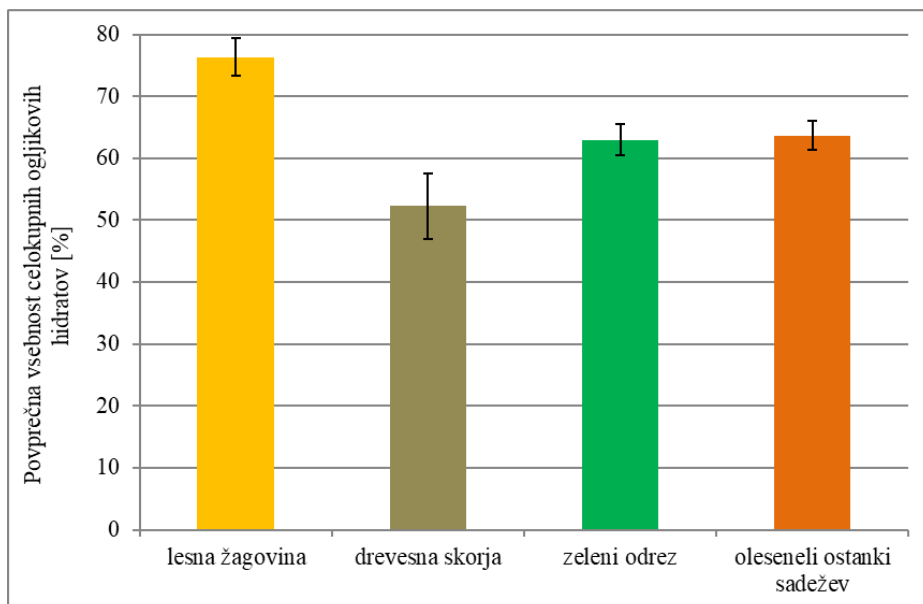
Na osnovi rezultatov kemijske analize lahko sklepamo, da so žagovina, zeleni odrez in lignocelulozni ostanki sadežev dober vir sladkorjev (> 60 %), med-

tem ko so skorja, lupine in koščice pomembni viri lignina (> 30 %). Polimerne sladkorje, kot sta celuloza in hemiceluloza, s kislinsko ali encimatsko hidrolizo pretvorimo v monosaharide, te pa naprej v številne bazične kemikalije, med katere prištevamo glukarno, adipinsko, jantarno, mlečno in levulinsko kislino, furfural, hidroksimetilfurfural, ksilitol, etanol, butanol in še nekatere druge. Prav tako je tudi lignin nadvse uporabna surovina za proizvodnjo biopolimerov in aromatskih komponent (vanilin, eugenol, katehol, krezol...). Materiale z visokim deležem celuloze, ki naj znaša vsaj 35 % (izkustvena ugotovitev iz pilotne proizvodnje vlaknin in papirja na Inštitutu za celulozo in papir), je smiselno uporabljati tudi kot primarni vir celuloznih vlaken. V



Slika 11: Povprečne vsebnosti celokupnih ekstraktivov (\pm SD) v posameznih skupinah biomase

Fig. 11: Average content of total extractives (\pm SD) in individual biomass groups



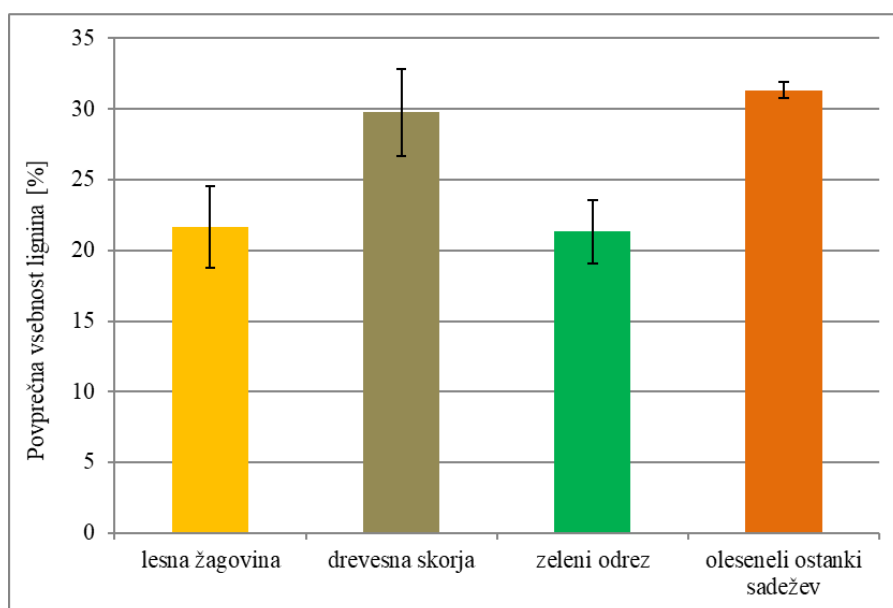
Slika 12: Povprečne vsebnosti ogljikovih hidratov (\pm SD) v posameznih skupinah biomase

naši raziskavi temu kriteriju ustreza zgolj lesna žagovina, ki pa kljub vsemu ni najbolj primerna surovina za ta namen, saj je izkoristek delignifikacije nižji kot v primeru uporabe sekancev, hkrati pa so slabše tudi mehanske lastnosti pridobljene vlaknine. Delci žagovine so različnih velikosti in že v osnovi precej poškodovani. V običajnih reaktorjih tvorijo s tekočim delignifikacijskim reagentom kompaktne plasti, ki preprečujejo nadaljnji pretok oz. kroženje tekočine skozi snov, hkrati pa se nemalokrat zamašijo tudi sita in cevi, pri čemer posledično nastaja tehnološka škoda (Korpinen, 2010). Žagovino je možno uporabiti tudi za pripravo termoplastičnih biokompozitov, kjer lesna vlakna kot

Fig. 12: Average content of carbohydrates (\pm SD) in individual biomass groups

ojačitvena komponenta nadomestijo precej dražja steklena vlakna v polimerni matrici (Zule in sod., 2016). Inovativna možnost izrabe ostankov sadežev je tudi razvoj embalažnega kartona za čokoladne proizvode, kjer nadomeščajo 20 % vlaken v srednji plasti materiala s primerno toplotno, mehansko in po potrebi kemijsko obdelanimi lupinami. Dodatek slednjih poveča voluminoznost in prožnost materiala, ki ustreza vsem predpisom, ki veljajo za embalažo, namenjeno stiku z živili (Zule in Fabjan, 2019).

Dejstvo je, da lahko vsaka biomasa pod določenimi pogoji postane surovina, vendar pa se zdi v slovenskih razmerah za nekatere vrste kemične predelave



Slika 13: Povprečne vsebnosti lignina (\pm SD) v posameznih skupinah biomase

Fig. 13: Average content of lignin (\pm SD) in individual biomass groups

vendarle najprimernejša žagovina. Za njeno nadaljnje procesiranje je pomembna predvsem njena povprečna sestava, ki je pri nekaterih vrstah odvisna od deleža beljave in jedrovine. Slednja navadno vsebuje manj celuloze in hemiceluloze ter več lignina in ekstraktivnih snovi kot beljava (Alén, 2000). Vsak dovolj robusten sistem predelave biomase mora upoštevati koncentracijska nihanja osnovnih polimernih komponent, ki vplivajo na izkoristek proizvodnje določenih produktov (celuloza, sladkorji, bioetanol, bazične kemikalije ...), ter morebitne potencialno moteče jedrovinske snovi, kot so npr. smole, voski in trigliceridi, ki jih je treba nevtralizirati ali celo odstraniti iz sistema.

Skorje posameznih drevesnih vrst se po kemijski strukturi med seboj precej bolj razlikujejo kot njihov les, zato je najprimernejše obravnavati tehnološki potencial vsake vrste posebej. Po podatkih Zavoda za gozdove Slovenije znaša ocenjena letna količina žagarskih ostankov pri predelavi hlodovine ob realizaciji možnega poseka 483.000 ton suhe snovi in količina skorje hlodovine 54.000 ton, med katerimi prevladuje smrekova. V primeru izrednih razmer na terenu (žled, vetrolom, napad podlubnika,...) so te količine lahko celo precej presežene. Del te biomase se porabi za kritje lastnih energetskih potreb predelovalcev lesa (32.000 ton) in del za izdelavo peletov (110.000 ton) (Jemec in sod., 2017). Tudi zeleni odrez (30.000 ton suhe snovi) je zelo raznolika skupina materialov, pri čemer pa je njegovo pridobivanje izrazito sezonsko odvisno. Oleseneli ostanki sadežev so strukturno zanimivi, vendar so njihove količine razmeroma majhne. Morebitna predelava lahko obsega zgolj butično proizvodnjo bolj ali manj unikatnih izdelkov.

Razpršenost najdišč biomase, njeno sistematično zbiranje, transport in skladiščenje v Sloveniji ne bi smelo biti večji problem zaradi relativne majhnosti države, dostopnosti nahajališč in ustrezno razvijajoče se infrastrukture. Ocenjene količine ostankov lesne biomase so industrijskega pomena in so pomembna surovinska baza pri uvajanju inovativnih, zelenih tehnologij predelave.

4 ZAKLJUČKI

4 CONCLUSIONS

Obravnavane skupine lignoceluloznih materialov, ki so ostanki industrijske predelave lesa ali pa nastajajo pri vzdrževanju nasadov, urejanju zelenih površin in izkoriščanju sadežev za živilske in kozmetične namene, se med seboj precej razlikujejo glede na kemijsko sestavo, od katere je odvisna njihova potencialna tehnološka uporabnost. Žagovina z visoko vsebnostjo ogljikovih hidratov oz. holoceluloze (> 70 %) je primer-

na za kemično predelavo in pridobivanje pomembnih bazičnih spojin za potrebe kemične in farmacevtske industrije. Skorja, ki se uporablja predvsem kot energent, je zelo bogat vir različnih ekstraktivnih spojin fenolnega tipa, ki izkazujejo antioksidativne lastnosti in visokomolekularnega lignina, ki je potencialni substrat pri razvoju novih biorazgradljivih materialov. Tudi lignocelulozni ostanki sadežev z visokim deležem lignina (> 30 %) so primeren material za kemično predelavo in pridobivanje aromatskih spojin. Skupna značilnost zelenega odreza je visok delež holoceluloze (> 60 %) in nižja koncentracija lignina, kar nakazuje njegovo primernost za proizvodnjo monosaharidov, etanola in bazičnih kemikalij. Vse našete skupine lignoceluloznih ostankov imajo specifično in zanimivo kemijsko strukturo, zato jih upravičeno lahko obravnavamo kot obnovljive surovine in ne zgolj kot energent ali celo odpadek. Z razvojem biorafinerijskih postopkov predelave in postopnim prehodom na zeleno gospodarstvo bo tovrstna biomasa postajala vse bolj pomembna.

5 POVZETEK

5 SUMMARY

Huge amounts of lignocellulosic biomass residues are generated in the world as a result of the forestry and wood processing industries, agricultural activities, maintenance of grasslands and green areas, and the eradication of invasive plants. Typical residual materials such as bark, branches, sawdust, tree prunings, stems of cereals, and fruit shells and stones are in many cases landfilled or burnt, thus contributing to air pollution and greenhouse gas emissions. Lignocellulosic residues are essentially composed of three structural polymers, e.g. cellulose, hemicellulose and lignin, as well as low molecular weight extractive compounds and inorganics, thus representing a valuable source of cellulose fibers, carbohydrates and phenolic compounds which could be efficiently used as feedstocks in different industrial sectors. The purpose of our research was the identification and chemical characterization of typical lignocellulosic residues in order to evaluate their potential as raw materials for technological processing. Characteristic samples of sawdust (spruce, beech and poplar) and bark (spruce, beech, oak and chestnut) were collected from wood converting industries, tree prunings (apple, plum, walnut, hazel, vine), shells and fruit stones from agriculture (walnut, hazelnut and plum stones), and willow twigs from a municipal company. All samples were adequately pre-treated and thoroughly homogenized prior to chemical analyses. The analyses were conducted in the same way and therefore the results are directly compa-

table. Ash was determined by ignition at 525 °C, while hexane and ethanol extracts were obtained by Soxhlet extraction. The contents of cellulose (Kürschner-Hoffer method), hemicellulose (chlorite method) and lignin as acid insoluble Klason lignin were determined in the biomass after removal of extractive compounds. The methods used were gravimetric; therefore, the FTIR spectra of individual isolated fractions were recorded to verify their purity. The results indicated that bark and tree prunings contained the highest proportion of ash (2% – 7%) and total extractives (5% – 19%). The richest source of cellulose proved to be sawdust (41% – 45%), while its concentrations in other sample groups ranged between 15% and 32%. The differences in hemicellulose contents were less pronounced, as most samples exhibited values in the range between 30% and 36%. The highest concentrations of lignin were detected in bark (27% – 34%) and fruit residues (31% – 32%), while sawdust (20% – 25%) and tree prunings (18% – 23%) had somewhat lower concentrations. In addition, sawdust exhibited the greatest content of total carbohydrates (73% – 79%), while a smaller but very similar proportion was determined in prunings and fruit residues (61% – 67%). The total carbohydrates in bark barely exceeded 50%. The most chemically homogenous groups of biomass residues were sawdust and fruit residues. All examined samples proved to be suitable feedstocks for chemical processing, either into sugar derived platform chemicals or lignin-based aromatic compounds. Renewable biomass which is cheap, easily accessible and readily available in substantial quantities will have to gradually replace fossil resources of limited stocks and their highly negative environmental impacts. Further research is therefore needed in order to establish a fossil-free green economy.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENTS

Delo je bilo opravljeno znotraj razvojno-raziskovalnega programa CEL.KROG »Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov«, ki ga sofinancirata Republika Slovenija, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport, in Evropska unija, Evropski sklad za regionalni razvoj 2016–2020.

VIRI

REFERENCES

Abdolhosseini Sarsari N., Pourmousa S., Tajdini A. 2016. Physical and mechanical properties of walnut shell flour-filled thermoplastic starch composites. *BioResources*, 11, 3: 6968-6983. DOI 10.15376/BIORES.11.3.6968-6983

- Alén R. 2011. Structure and chemical composition of biomass feedstocks. V: Alén, R. (ur.) *Biorefining of forest resources*. (Papermaking Science and Technology Series, 20). Paperi ja Puu Oy, Porvoo: 381 str.
- Alén R. 2000. Structure and chemical composition of wood. V: Stenius, P. (ur.) *Forest products chemistry*. (Papermaking Science and Technology Series, 3). Fapet Oy, Helsinki: 350 str.
- Barbanera M., Buratti C., Cotana F., Foschini D., Lascaro E. 2015. Effect of steam explosion pretreatment on sugar production by enzymatic hydrolysis of olive tree pruning. *Energy Procedia*, 81: 146-154. DOI 10.1016/j.egypro.2015.12.069
- Brózdowski J., Waliszewska B., Sieradzka A., Spek-Dźwigala A. 2018. Chemical composition of beech bark stripped and not stripped by animals. *Forestry and Wood Technology*, 104: 420-425.
- Chiarini A., Micucci M., Malaguti M., Budriesi R., Monia Lenzi I., Fimognari C., Toschi T.G., Comandini P., Hrelia S. 2013. Sweet chestnut (*Castanea sativa* Mill.) bark extract: cardiovascular activity and myocyte protection against oxidative damage. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, Article 471790: 1-10. DOI 10.1155/2013/471790
- Cichy W., Witczak M., Walkowiak M. 2017. Fuel properties of woody biomass from pruning operations in fruit orchards. *BioResources* 12, 3: 6458-6470. DOI 10.15376/biores.12.3.6458-6470
- Clauser N.M., Felissa F.E., Area M.C., Vallejos M.E. 2021. Design of nano and micro fibrillated cellulose production processes from forest industrial wastes in a multiproduct biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design*, 167: 1-14. DOI: 10.1016/j.cherd.2020.12.003
- Cruz Lopes L., Martins J., Esteves B., Teixeira de Lemos L. 2012. New products from hazelnut shell. V: ECOWOOD 2012-5th International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products. 05-07 September 2012, Oporto, Portugal, Proceedings: 83-90.
- Den W., Sharma V.K., Lee M., Nadadur G., Varma R.S. 2018. Lignocellulosic biomass transformations via greener oxidative pretreatment processes: access to energy and value-added chemicals. *Frontiers in Chemistry*, 6, Article 141. DOI 10.3389/fchem.2018.00141
- Duret X., Fredon E., Gerardin P., Masson E. 2012. Spruce bark hydrolysis to optimize phenolic content. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46, 9-10: 541-550.
- Esfahlan A.J., Ostadrahimi A., Tabibiazar M., Amarowicz R. 2019. A comprehensive review on the chemical constituents and functional uses of walnut (*Juglans* spp.) husk. *International Journal of Molecular Sciences*, 20, 16. DOI 10.3390/ijms20163920
- Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. 2013. Valorization of bark for chemicals and materials: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26: 560-578. DOI 10.1016/j.rser.2013.06.024
- Fernando S., Adhikari S., Chandrapal C., Murali N. 2006. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. *Energy Fuels*, 20, 4: 1727-1737.
- Ferreira J.P.A., Miranda I., Sousa V.B., Pereira H. 2018. Chemical composition of barks from *Quercus faginea* trees and characterization of their lipophilic and polar extracts. *PLOS ONE* 13, 5. DOI 10.1371/journal.pone.0197135
- Hagel S., Lüssenhop P., Walk S., Kirjoranta S., Ritter A., Jurado C.G.B., Mikkonen K.S., Tenkanen M., Körner I., Saake B. 2021. Valorization of urban street tree pruning residues in biorefineries by steam refining: conversion into fibers, emulsifiers, and biogas. *Frontiers in Chemistry* 9, Article 779609. DOI 10.3389/fchem.2021.779609
- Ibarra D., Sampedro R.M., Wicklein B., Fillat U., Eugenio M.E. 2021. Production of microfibrillated cellulose from fast-growing poplar and olive tree pruning by physical pretreatment. *Applied Sciences*, 11: 6445. DOI 10.3390/app11146445

- Janceva S., Dizhbite T., Telisheva G., Spulle U., Klavinsh L., Dzenis M. 2011. Tannins of deciduous trees bark as a potential source for obtaining ecologically safe wood adhesives. V: Environment, technology, resources: proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference, June 20-22, Rezekne, Latvia: volume 1, 265-270.
- Jemec T., Kocjan D., Krajnc N. 2017. Študija in analiza stanja potencialov, proizvodnje lesne biomase ter politik povezanih s proizvodnjo in rabo lesne biomase v Sloveniji: poročilo stanja, projekt Sustainable regional bioenergy policies: a game changer (Interreg BIO4ECO). Ljubljana, Gozdarski inštitut Slovenije
- Kakavas K.V., Chavenetidou M., Dimitris Birbilis D. 2018. Chemical properties of greek stump chestnut (*Castanea sativa* Mill.). Natural Products Chemistry & Research, 6, 4. DOI 10.4172/2329-6836.1000331
- Kalembkiewicz J., Galas D., Sitarz-Palczak E. 2017. The physicochemical properties and composition of biomass ash and evaluating directions of its applications. Polish Journal of Environmental Studies, 27, 6: 1-11. DOI 10.15244/pjoes/80870
- Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K. 2019. Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries. Energies, 12, 2: 233. DOI 10.3390/en12020233
- Korpinen R. 2010. On the potential utilisation of sawdust and wood chip screenings: doctoral thesis. Åbo Akademi University
- Kürschner K., Hoffer A. 1931. Eine neue quantitative Cellulosebestimmung. Chemiker Zeitung, 17: 161-168.
- Lewicka K. 2017. Activated carbons prepared from hazelnut shells, walnut shells and peanut shells for high CO₂ adsorption. Polish journal of Chemical Technology 19, 2: 38-43. DOI 10.1515/pjct-2017-0025
- Mirski R., Kawalerczyk J., Dziurka D., Siuda J., Wieruszewski M. 2020. The application of oak bark powder as a filler for melamine-urea-formaldehyde adhesive in plywood manufacturing. Forests, 11: 1249. DOI 10.3390/f11121249
- Nishide J.H., Truong J.H., Abu-Omar M.M. 2021. Organosolv fractionation of walnut shell biomass to isolate lignocellulosic components for chemical upgrading of lignin to aromatics. ACS Omega, 6, 12: 8142-8150. DOI 10.1021/acsomega.0c05936
- Ogunwusi A.A. 2013. Potentials of industrial utilization of bark. Journal of Natural Sciences Research, 3, 5: 106-115.
- Papadaki M.I., Mendoza-Castillo D.I., Reynel-Avila H.E., Bonilla-Petriciolet A., Georgopoulos S. 2021. Nut shells as adsorbents of pollutants: research and perspectives. Frontiers in Chemical Engineering 3, Article 640983. DOI 10.3389/fceng.2021.640983
- Pásztory Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börcsök Z. 2016. The utilization of tree bark. BioResources, 11, 3: 7859-7888. DOI 10.15376/biores.11.3.Pasztory
- Pietarinen S., Willför S.M., Ahotupa M.O., Hemming J.E., Holmbom B.R. 2006. Knotwood and bark extracts: strong antioxidants from waste materials. Journal of Wood Science, 52: 436-444. DOI 10.1007/s10086-005-0780-1
- Queirós C.S.G.P., Cardoso S., Lourenço A., Ferreira J., Miranda I., Lourenço M.J.V., Pereira H. 2019. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. Biomass Conversion and Biorefinery, 10, 10. DOI 10.1007/s13399-019-00424-2
- Rajinipriya M., Nagalakshmaiah M., Robert M., Elkoun S. 2018. Importance of agricultural and industrial waste in the field of nanocellulose and recent industrial developments of wood based nanocellulose: a review. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6: 2807-2828. DOI 10.1021/acssuschemeng.7b03437
- Sanchez O.J., Montoya S. 2013. Production of bioethanol from biomass: an overview, Biofuel Technologies, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany
- Senila L., Neag E., Torok I., Cadar O., Kovacs E., Tenu I., Roman C. 2020. Vine shoots waste – new resources for bioethanol production. Romanian Biotechnological Letters, 25, 1: 1253-1259. DOI 10.25083/rbl/25.1/1253.1259
- Stare D., Mihelič R., Mavsar S. 2020. Ovrednotenje in karakterizacija biomase: vmesno poročilo projekta Premostitev vrzeli v biogospodarstvu od gozdne in kmetijske biomase do inovativnih tehnoloških rešitev (BRIDGE2BIO) CRP V4-1824. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta
- Španić N., Jambrečević V., Klarić M. 2018. Basic chemical composition of wood as a parameter in raw material selection for bio-composite production. Cellulose Chemistry and Technology, 53, 3-4: 163-169.
- Takkellapati S., Li T., Gonzalez M.A. 2018. An overview of biorefinery derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. Clean Technologies and Environmental Policy, 20, 7: 1615-1630. DOI 10.1007/s10098-018-1568-5
- Tanase C., Coșarcă S., Muntean D.L. 2019. A critical review of phenolic compounds extracted from the bark of woody vascular plants and their potential biological activity. Molecules, 24, 6:1182. DOI 10.3390/molecules24061182
- Tavčar Benkovič E., Grohar T., Žigon D., Švajger U., Janeš D., Kreft S., Štrukelj B. 2014. Chemical composition of the silver fir (*Abies alba*) bark extract Abigenol® and its antioxidant activity. Industrial Crops and Products, 52: 23-28. DOI 10.1016/j.indcrop.2013.10.005
- Uzuner S., Cekmecelioglu D. 2013. A rapid screening approach to factors affecting dilute acid hydrolysis of hazelnut shells. V: 4th International Conference on Food Engineering and Biotechnology, (IPCBE Proceedings, 50). Singapore, IACSIT: 30-33. DOI: 10.7763/IPCBE
- Vek V., Vivot B., Poljanšek I., Oven P. 2019. Vsebnost ekstraktivov v skorji in lesu robinije (*Robinia pseudoacacia* L.). Acta Silvae et Ligni, 119: 13-25. DOI 10.20315/ASetL.119.2
- Wenger J., Stern T., Schögl J.P., van Ree R., De Corato U., De Bari I., Bell G., Stichnothe H. 2018. Natural fibers and fiber-based materials in biorefineries: status report. IEA Bioenergy Task, 42: 1-56
- Whittaker C., Shield I. 2018. Biomass harvesting, processing, storage, and transport. V: Greenhouse Gases Balances of Bioenergy Systems. Academic Press: 97-106. DOI 10.1016/B978-0-08-101036-5.00007-0
- Williams L., Emerson R., Tumuluru J.S. 2017. Biomass compositional analysis for conversion to renewable fuels and chemicals. V: Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy. IntechOpen. DOI 10.5772/65777
- Wise L.E., Murphy M., D Adieco A.A. 1946. Chlorite holocellulose. its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. Paper Trade Journal 122, 2: 35-43.
- Zule J., Bolka S., Slapnik J. 2016. Ocena primernosti bukove žagovine kot ojačitvene komponente pri pripravi termoplastičnih biokompozitov. Acta Silvae et Ligni, 110: 39-48. DOI 10.20315/ASetL.110.2
- Zule J., Fabjan E. 2019. Alternativne surovine za embalažo iz biomase, tudi iz invazivnih rastlin. V: Volfand J. (ur.). Razvoj embalaže v krožnem gospodarstvu. Celje, Fit media: 239 str.