

## Streszczenie

W pracy doktorskiej zaproponowano koncepcję waloryzacji polegającą na wielokierunkowym wykorzystaniu biomasy odpadowej z gorzelnii, co jest zgodne z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym, w której odpady są wykorzystywane jako surowiec. Strategia ta pozwala przyczynić się do zrównoważonego rozwoju przemysłu gorzelniczego i zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska wynikającego z działalności gorzelnii.

Jako opcję waloryzacji wywaru gorzelniczego, w badaniach zaproponowano odzyskiwanie związków bioaktywnych z wywaru pochodzącego z przetwórstwa zbóż. Ponieważ zawartość ekstrahowanych polifenoli i aktywność antyoksydacyjna produktu zależą od substratu użytego do produkcji alkoholu oraz sposobu odzysku, istnieje konieczność optymalizacji warunków ekstrakcji dla każdego materiału odpadowego. Celem pracy było więc określenie potencjału wywaru gorzelniczego jako źródła bioaktywnych polifenoli, możliwości ich odzysku oraz wpływu kwasów fenolowych na produkcję metanu z wywaru gorzelniczego. Badania obejmowały: i) ekstrakcję polifenoli z wywaru za pomocą komercyjnych rozpuszczalników organicznych przy użyciu konwencjonalnej ekstrakcji ciało stałe-ciecz (CSLE), ekstrakcji wspomagannej ultradźwiękami (UAE) i ekstrakcji wspomagannej mikrofalami (MAE) oraz za pomocą ekstrakcji wodą w stanie podkrytycznym (SWE), ii) zastosowanie alkoholu tetrahydrofurfurylowego (THFA) i biowęglą wytwarzanych z frakcji stałej odpadów z przetwórstwa zbóż (w tym wywaru gorzelniczego) w celu odzyskiwania kwasów fenolowych z ciekłej frakcji wywaru gorzelniczego oraz iii) badanie wpływu kwasów fenolowych na potencjał metanowy wywaru gorzelniczego.

Wykazano, że wywar gorzelniczny był źródłem bioaktywnych polifenoli. Wszystkie użyte rozpuszczalniki (etanol, metanol, aceton, octan etylu, woda) mogły być stosowane w ekstrakcji polifenoli z wywaru, ale wydajność i skład polifenoli, szybkość ekstrakcji i aktywność antyoksydacyjna jako miara jakości ekstraktu zależały od rodzaju i stężenia rozpuszczalnika oraz metody i warunków ekstrakcji (stosunek cząstek stałych do rozpuszczalnika, czas, temperatura). Ze względu na bardziej efektywny odzysk polifenoli, wyższą aktywność antyoksydacyjną ekstraktów i znacznie krótszy czas ekstrakcji, MAE i UAE okazały się "zielonymi" alternatywami dla konwencjonalnej ekstrakcji. Niezależnie od techniki, etanol był najskuteczniejszym rozpuszczalnikiem w ekstrakcji polifenoli. Zastosowanie SWE skutkowało wysoką zawartością polifenol w ekstraktach, przy jednoczesnej eliminacji rozpuszczalników organicznych z procesu ekstrakcji. Biomasa pozostałą po SWE można uznać za cenny produkt – hydrowęgiel. Aktywność antyoksydacyjna ekstraktów

uzyskanych w SWE była jednak kilkakrotnie niższa niż ekstraktów otrzymywanych w ekstrakcji z etanolem. Ekstrakty o najwyższej aktywności antyoksydacyjnej pochodziły z MAE z wykorzystaniem 80% etanolu, 80% metanolu i 70% octanu etylu. Dodanie wody do wszystkich rozpuszczalników organicznych zwiększyło zawartość polifenoli i aktywność antyoksydacyjną ekstraktów.

Synergiczne przetwarzanie różnych strumieni odpadów z przetwórstwa zbóż może być obiecującym kierunkiem w gospodarowaniu tymi odpadami. Wykazano, że nie tylko komercyjne rozpuszczalniki, ale także produkowane z odpadów THFA i biowęgiel mogą być wykorzystywane do odzyskiwania kwasów fenolowych z wywaru gorzelniczego. Skuteczność odzysku zależała od stężenia THFA, dawki biowęglu i temperatury desorpcji. Zawartość kwasów fenolowych w ekstraktach z THFA była wyższa niż w ekstraktach otrzymywanych podczas ekstrakcji z acetonem, octanem etylu i wodą, podobna do uzyskiwanej podczas ekstrakcji z metanolem i niższa o około 7% od otrzymywanej w ekstrakcji z etanolem. Adsorpcja/desorpcja kwasów fenolowych z ekstraktów pozwoliła na utrzymanie ~95% aktywności antyoksydacyjnej.

Niezależnie od warunków ekstrakcji, uzyskane polifenole, które były skuteczne w usuwaniu rodników, przeważały nad tymi o mocy redukcyjnej. Kwasy fenolowe występowały w ekstraktach głównie w postaci wolnej, co pozwala uniknąć hydrolizy wywaru przed ekstrakcjami. Wśród wyekstrahowanych kwasów przeważały kwasy ferulowy i *p*-kumarowy (oba należące do kwasów hydroksycynamonowych). Taka charakterystyka ekstraktów otwiera różne możliwości przemysłowych zastosowań uzyskanych związków fenolowych.

Negatywny wpływ kwasów fenolowych na potencjał metanowy wywaru gorzelniczego silnie zależał od rodzaju i stężenia kwasu. Obecność kwasów fenolowych zmniejszała liczebność metanogenów acetoklastycznych i wodorotroficznych podczas fermentacji wywaru. Wyniki dotyczące stałych inhibicji produkcji metanu w obecności poszczególnych kwasów fenolowych mogą być wykorzystywane do poprawy produkcji biogazu z odpadów o różnym składzie i stężeniu związków bioaktywnych.