

**WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNE I BIOLOGICZNE
GRANULATÓW PASZOWYCH
WYTWORZONYCH Z ODPADÓW
Z PRZETWÓRSTWA ROLNO-SPOŻYWCZEGO**

Małgorzata Kowczyk-Sadowy

Małgorzata Kowczyk-Sadowy

**WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I BIOLOGICZNE
GRANULATÓW PASZOWYCH
WYTWORZONYCH Z ODPADÓW
Z PRZETWÓRSTWA ROLNO-SPOŻYWCZEGO**



OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ
BIAŁYSTOK 2021

Recenzenci:

dr hab. inż. Joanna Szyszlak-Bargłowicz, prof. UP

dr hab. inż. Jakub Sikora, prof. URK

Redaktor naukowy dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka:

dr hab. inż. Izabela Anna Tałałaj, prof. PB

Redakcja i korekta językowa:

Edyta Chrzanowska

Skład, grafika:

Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Okładka:

Marcin Dominów

Zdjęcie na okładce: jplenio

<https://pixabay.com/pl/photos/%c5%82%c4%85ka-bokeh-natura-rosa-kropla-rosy-4485609/>

© Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2021

ISBN 978-83-66391-73-4

ISBN 978-83-66391-74-1 (eBook)

DOI: 10.24427/978-83-66391-74-1



Publikacja jest udostępniona na licencji
Creative Commons Uznanie autorstwa-Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 4.0
(CC BY-NC-ND 4.0).

Pełną treść licencji udostępniono na stronie
creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.pl.
Publikacja jest dostępna w Internecie na stronie Oficyny Wydawniczej PB.

Druk: Agencja Reklamowa TOP Agnieszka Łuczak

Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej

ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok

e-mail: oficina.wydawnicza@pb.edu.pl

www.pb.edu.pl

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW	5
WSTĘP	7
PRZEGLĄD LITERATURY	11
1. Związki fenolowe – podział, występowanie i znaczenie	11
1.1. Kwasy fenolowe	15
1.2. Flawonoidy	19
1.3. Stilbeny	21
1.4. Lignany	22
2. Produkty uboczne i odpadowe będące źródłem polifenoli	23
2.1. Odpady warzywne	25
2.2. Odpady owocowe	30
2.3. Odpady zbożowe	34
2.4. Odpady zielarskie	35
3. Pasze i wymogi jakościowe dotyczące ich produkcji	40
3.1. Podstawowe składniki pasz	42
3.2. Jakość pasz objętościowych	46
3.3. Pasy lecznicze	47
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	51
4. Stosowane metody	51
4.1. Oznaczanie związków fenolowych w odpadach metodą chromatografii GC/MS	52
4.2. Przebieg wytwarzania granulatu paszowego	54
4.2.1. Określenie wytrzymałości kinetycznej granulatu	56
4.2.2. Określenie gęstości granulatu	57
4.3. Określenie właściwości fizykochemicznych	58
4.3.1. Określenie wilgotności	58
4.3.2. Określenie aktywności wody	58
4.3.3. Określenie wartości kalorycznej granulatu	59
4.3.4. Określenie zawartości białka	60
4.3.5. Określenie zawartości włókna surowego i tłuszczu	60

4.3.6. Określenie zawartości metali.....	61
4.3.7. Określenie ogólnej zawartości polifenoli.....	61
4.3.8. Określenie zawartości kwasów kumarowych.....	62
4.4. Określenie właściwości mikrobiologicznych	62
4.5. Opracowanie statystyczne wyników badań.....	63
4.5.1. Statystyki opisowe.....	63
4.5.2. Jedno- i dwuczynnikowa analiza wariancji ANOVA.....	63
5. Wyniki badań i dyskusja nad nimi.....	65
5.1. Zawartość kwasów fenolowych w wybranych odpadach z przemysłu rolno-spożywczego	65
5.2. Właściwości fizyczne (mechaniczne) granulatów	68
5.2.1. Wytrzymałość kinetyczna.....	69
5.2.1. Gęstość fizyczna i nasypowa granulatu.....	70
5.3. Właściwości fizykochemiczne surowców i granulatów	71
5.3.1. Wilgotność i aktywność wody.....	71
5.3.2. Wartość kaloryczna	73
5.3.3. Zawartość białka, włókna surowego i tłuszczu	76
5.3.4. Zawartość pierwiastków (makro- i mikroelementów)	79
5.3.5. Ogólna zawartość polifenoli.....	82
5.3.6. Zawartość kwasów fenolowych w mieszankach i granulatach	84
5.4. Właściwości mikrobiologiczne surowców i granulatów.....	86
PODSUMOWANIE	93
WNIOSKI.....	97
LITERATURA	99
STRESZCZENIE.....	121
SUMMARY	123
SPIS TABEL.....	125
SPIS RYSUNKÓW.....	127

WYKAZ SKRÓTÓW

A	– absorbancja
BS	– <i>Bacillus subtilis</i>
BSTFA	– N,O-di (trimetylosilo)trifluoroacetamide
BTJ	– zawartość białka paszy trawionego jelitowo
BTJME	– zawartość białka mikrobiologicznego ze względu na dostępność energii w żwaczu
BTJMN	– zawartość białka mikrobiologicznego ze względu na dostępność azotu w żwaczu
CA	– <i>Candida albicans</i>
EC	– <i>Escherichia coli</i>
EN	– zawartość energii netto laktacji i energii netto żywca
GAE	– równoważnik kwasu galusowego
GC/MS	– chromatografia gazowa ze spektrometrią mas
$g_{s.m.}$	– gram suchej masy
JWB, JWO	– wartość wypełnieniowa
m_a	– masa naczynia pomiarowego wraz z próbką granulatu [g]
m_n	– masa naczynia pomiarowego [g]
m_p	– masa próby [g]
m_1	– masa próbki świeżych odpadów [g]
m_2	– masa odpadów po wysuszeniu [g]
MAE	– ekstrakcja wspomagana mikrofalami
NDF, ADF	– polisacharydy ścian komórkowych
P_x	– wytrzymałość kinetyczna granulatu
PA	– <i>Pseudomonas aeruginosa</i>
PV	– <i>Proteus vulgaris</i>
Q	– wartość kaloryczna (energetyczna) [MJ/kg]
Q_{kp}	– wartość kaloryczna (energetyczna) kłaczy perzu [MJ/kg]
Q_o	– wartość kaloryczna (energetyczna) otrębów żytnich [MJ/kg]
Q_{op}	– wartość kaloryczna (energetyczna) odpadów z liści pokrzywy [MJ/kg]
Q_w	– wartość kaloryczna (energetyczna) wyłoków jabłkowych [MJ/kg]
ρ_n	– gęstość nasypowa [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
SA	– <i>Staphylococcus aureus</i>
s.m., SM	– sucha masa
TMR i PMR	– struktura fizyczna (w przypadku paszy)

<i>TN</i>	– zawartość azotu ogólnego
<i>USDA</i>	– Departament Rolnictwa Stanów Zjednoczonych
<i>UV</i>	– absorpcyjna spektroskopia elektronowa w zakresie ultrafioletowym
V_n	– objętość cylindra [m ³]
w	– zawartość wilgoci w próbce analitycznej, wilgotność [%]
w_{kp}	– wilgotność kłaczy perzu [%]
w_o	– wilgotność otrębów żytnich [%]
w_{op}	– wilgotność odpadów z liści pokrzywy [%]
w_w	– wilgotność wytlóków jabłkowych [%]
W_1	– masa próbki [kg]
W_2	– masa tygla + masa osadu [kg]
W_3	– masa tygla + masa popiołu [kg]
X	– wilgotność całkowita [%]

WSTĘP

Przez wiele lat stosowano intensywne metody hodowli zwierząt. Do pasz dodawano antybiotyki, które przechodziły do mleka i mięsa, co w konsekwencji wywierało szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka spożywającego ww. produkty (Balcerkiewicz i Bartz 2016; Mersch-Sundermann i Stein 2016). Przypadająca na lata 60. i 70. ubiegłego wieku „złota era” antybiotyków, ich szerokie i nadmierne używanie, często nieuzasadnione, a także nieodpowiednie stosowanie oraz dawkowanie w celach pozaterapeutycznych stało się przyczyną wielu nieoczekiwanych problemów. Najpoważniejszym z nich jest zjawisko lekooporności i stale rosnąca ilość i różnorodność drobnoustrojów (Przeniosło-Siwczyńska i Kwiatek 2013). W związku z tym w 2006 r. w Unii Europejskiej wprowadzono zakaz dodawania antybiotyków, a w szczególności antybiotykowych stymulatorów wzrostu do pasz dla zwierząt (Balcerkiewicz i Bartz 2016; Mersch-Sundermann i Stein 2016), i zaczęto zastępować je ziołami i ziołowymi (fitogenicznymi) dodatkami, które działają korzystnie na odporność zwierząt, tym samym zmniejszając ich zachorowalność.

Inny powód stosowania ziół w paszach, według Mirowskiego (2019), wynika z oczekiwań konsumentów, którzy chcieliby spożywać produkty pochodzące od zwierząt żywionych w sposób najbardziej zbliżony do naturalnego. Coraz częściej zwracają oni uwagę na pochodzenie i jakość żywności.

W ostatnich latach rośnie świadomość zagrożeń wynikających ze stosowania środków chemicznych w rolnictwie oraz ich szkodliwych pozostałości w produktach spożywczych. Wzrasta także popyt na produkty ekologiczne i tradycyjnie wytwarzane. Czynniki te spowodowały większe zainteresowanie alternatywnymi stymulatorami wzrostu oraz wykorzystaniem ziół w profilaktyce i leczeniu zwierząt (Windisch i in. 2008).

Zioła wzmagają apetyt, pobudzają produkcję mleka, zwiększają przyswajanie składników pokarmowych, wspomagają też detoksykację ustroju. Zawierają różnego rodzaju olejki eteryczne, barwniki (karotenoidy, antocyjany), alkaloidy, glikozydy, fenolokwasy, fitosterole, flawonoidy, które hamują rozwój mikroorganizmów chorobotwórczych, stymulują układ immunologiczny i rozrodczy, pobudzają krążenie krwi, hamują stany zapalne oraz sprzyjają odnowie nabłonków i kosmków jelitowych (Róžański i Drymel 2009).

Te właśnie zalety ziół spowodowały znaczny wzrost zainteresowania fitogenicznymi dodatkami paszowymi (fitobiotykami). Tych związków pochodzenia roślinnego używa się jako dodatków w żywieniu zwierząt zarówno w celu poprawy ich produktywności, poprzez zmianę właściwości paszy, jak i jakości produktów pochodzenia

zwierzęcego. Fitobiotyki dodaje się do pasz dla zdrowych zwierząt przez cały okres produkcyjny, w przeciwieństwie do leków, które można podawać tylko w przypadku zdiagnozowania problemów zdrowotnych (Radkowska 2013). Potwierdzają to Wójtowski i współpracownicy (Wójtowski i in. 2019), według których zakaz stosowania antybiotyków w żywieniu zwierząt spowodował coraz częstsze wykorzystywanie naturalnych preparatów leczniczych, czyli tych o szczególnie szerokim spektrum działania, produkowanych z roślin i ziół zawierających substancje biologicznie czynne. Zgodnie z Rozporządzeniem nr 1831/2003 Parlamentu Europejskiego fitobiotyki są substancjami klasyfikowanymi jako dodatki sensoryczne, mającymi na celu polepszenie aromatu lub smaku paszy.

Jako dodatki paszowe mogą być też wykorzystane odpady poprodukcyjne z przemysłu zielarskiego, pod warunkiem jednak, że wykazują one jeszcze odpowiednią zawartość substancji czynnych (Szczucińska i in. 2006). Zagospodarowanie surowców odpadowych i ubocznych to również w ostatnich latach ogólnościowa tendencja, związana z wypełnianiem Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady Europy tzw. dyrektywy ramowej o odpadach (Dz.Urz. UE L 312 z 22 listopada 2008 r.). Potwierdzają to dane Głównego Urzędu Statystycznego (GUS 2016), według którego całkowita ilość odpadów wytwarzanych w Polsce od 2013 r. sukcesywnie spada.

Zdaniem Kopik (2019) coraz większego znaczenia nabiera poznanie i wdrożenie zasady 3R: „Reduce – Reuse – Recycle”. W Polsce często pokazuje się ją w wersji spolszczonej, jako zasadę 3U: Unikaj – Użyj – Utylizuj.

Według wielu naukowców odpady w biogospodarce należy traktować jako potencjalne źródło do produkcji pełnowartościowych surowców (Luhova 2015; Czernyszewicz 2016). Takimi pełnowartościowymi dodatkami przy produkcji pasz, w tym pasz leczniczych, mogą być odpady przemysłu zielarskiego.

Mirowski (2019) utrzymuje, że na efekty stosowania dodatków paszowych wpływa wiele czynników. Dotyczy to zwłaszcza preparatów ziołowych, których właściwości zależą m.in. od użytych surowców, procesu produkcji i przechowywania. Czynniki te mają wpływ na zawartość substancji biologicznie czynnych w gotowym produkcie.

Wójtowski i współpracownicy (Wójtowski i in. 2019) twierdzą, że rozwój fitochemii (chemii substancji naturalnych pochodzenia roślinnego) umożliwił identyfikację składników i substancji biologicznie czynnych występujących w surowcach zielarskich. Liczba znanych dotychczas metabolitów wtórnych wynosi ok. 30 000, nie wszystkie jednak zostały do tej pory zidentyfikowane. Nieznane jest również w większości ich działanie na organizmy zwierząt, stąd też wynika potrzeba dalszych badań w tym kierunku. Niektóre surowce zielarskie wykazują działania anaboliczne, antystresowe, wzmacniające, niwelujące negatywne oddziaływanie substancji przeciwdrożdżyczych w paszach. Fitobiotyki swój dobroczynny wpływ zawdzięczają głównie związkom fenolowym – kwasom fenolowym i flawonoidom mającym właściwości antyoksydacyjne, przeciwbakteryjne, antyalergiczne oraz ograniczające stany zapalne (Sosin-Bzducha i Strzetelski 2012; Kobylińska i Janas 2015).

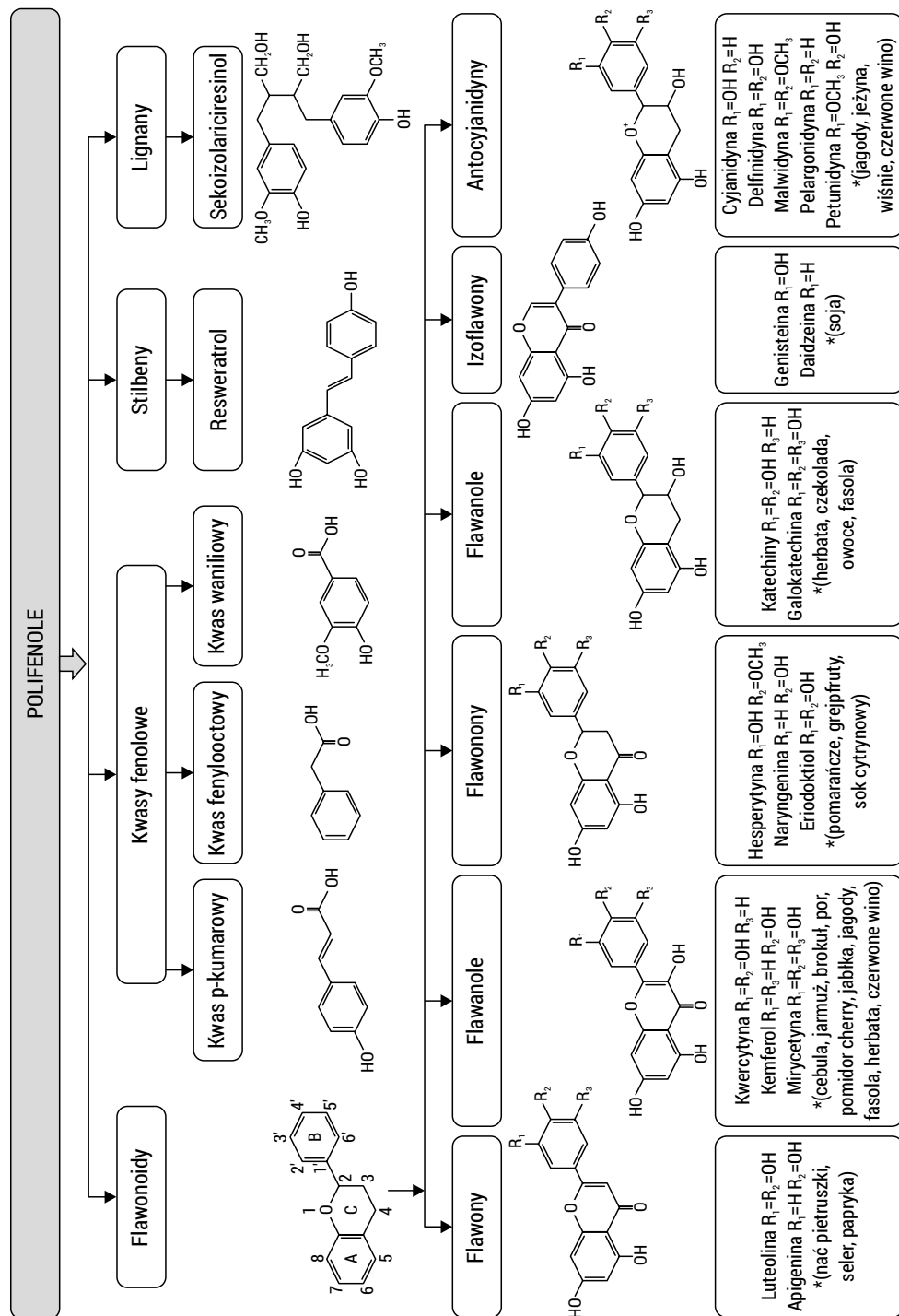
Celem pracy było określenie możliwości zagospodarowania odpadów z przetwórstwa rolno-spożywczego bogatych w związki fenolowe, w tym kwasy kumarowe, pod kątem ich wykorzystania jako naturalnych, tanich dodatków do pasz poprawiających ich właściwości prozdrowotne, przeciwutleniające i przeciwdrobnoustrojowe.

PRZEGLĄD LITERATURY

1. Związki fenolowe – podział, występowanie i znaczenie

Od wielu lat producenci żywności zarówno dla ludzi, jak i dla zwierząt przywiązują coraz większą wagę do obecności w niej substancji bioaktywnych korzystnie oddziałujących na organizm. Do takich związków można zaliczyć polifenole (związki fenolowe), które są jedną z głównych grup metabolitów wtórnych roślin, bardzo zróżnicowanych pod względem budowy (masy cząsteczkowej, struktury), ale także właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych (Sikorski 2000). Wspólną cechą budowy ich cząsteczki jest obecność pierścieni (bądź pierścienia) aromatycznych oraz przyłączonych do nich grup hydroksylowych. Występują prawie w każdej roślinie, we wszystkich jej częściach, tj. owocach, bulwach, kwiatach, nasionach, liściach, korzeniach, korze, najczęściej w postaci glikozydów i estrów. Polifenole odpowiadają za barwę, tworzą naturalną ochronę przed patogenami, chronią przed szkodliwym promieniowaniem UV, jak również nadają charakterystyczny gorzki i cierpki smak. Oprócz tego pełnią funkcje regulacyjne, sygnalizacyjne, antyoksydacyjne, przeciwdrobnoustrojowe, przeciwzapalne, przeciwalergiczne oraz przeciwnowotworowe (Kędzia 2008; Salameh i in. 2008; Sadowska i in. 2011; Świsłocka 2011; Guaâdaoui i in. 2014; Watson 2014; Samsonowicz i in. 2017; Samsonowicz i Regulska 2017).

W tkankach roślin związki fenolowe występują głównie jako glikozydy lub cząsteczki związane z kwasami organicznymi, a także jako kompleksy polimerów o dużej masie cząsteczkowej (Daglia 2012). Związki te wymagają obróbki metabolicznej warunkowanej przez naturalną mikroflorę przewodu pokarmowego. O biodostępności polifenoli decydują w znacznej mierze zarówno liczebność, jak i bioróżnorodność gatunków drobnoustrojów występujących w organizmie człowieka oraz zwierząt (Denev i in. 2014; Marín i in. 2015).



RYS. 1.1. Ogólny podział związków fenolowych

ŹRÓDŁO: opracowanie własne na podstawie Kim i in. 2016.

Polifenole pochodzenia naturalnego są bardzo liczne. Ze względu na różnice w strukturze można je podzielić na cztery grupy (rys. 1.1): kwasy fenolowe, flawonoidy, stilbeny i lignany (Pietta 2000; Pandey i Rizvi 2009; Kim i in. 2016; Efenberger-Szmechtyk i Nowak 2018).

Najważniejszymi źródłami związków polifenolowych dla człowieka są owoce i warzywa, będące także ogromnym magazynem witamin, składników mineralnych czy błonnika. Według Gheribi (2011) w owocach znajduje się zarówno mnóstwo kwasów fenolowych, jak i flawonoidów. Szczególnie bogate w te związki są owoce jagodowe, takie jak: aronie, truskawki, poziomki, maliny, jagody, borówki, jeżyny itp. Aronie zawierają ok. 4210 mg w 100 g suchego ekstraktu z owoców (Wawer 2006).

Związki fenolowe są również zawarte w sokach i winach owocowych. Niestety konieczny w technologii soków zagęszczonych zabieg klarowania usuwa część biologicznie aktywnych antyoksydantów związanych z tkanką owocową surowca. Dlatego największą zawartość polifenoli mają soki ze świeżych owoców. Na przykład sok ze świeżych winogron może zawierać ok. 1700 mg związków fenolowych w litrze, w tym najwięcej flawonoidów, ok. 1100 mg/l. Soki przetwarzane i produkowane z soków zagęszczanych będą miały znacznie mniej tych składników niż soki ze świeżych owoców, nie tylko ze względu na proces klarowania, lecz także z powodu długiego czasu przechowywania, podczas którego polifenole ulegają degradacyjnym przemianom (Żukiewicz-Sobczak i in. 2009). Ogólna zawartość związków polifenolowych w soku pomarańczowym wynosi 370–7100 mg/l, a w jabłkowym 23–250 mg/l. Znaczne ilości polifenoli znajdują się też w odpadach owocowych po odcisnięciu soków.

Zawartość związków polifenolowych z podziałem na grupy w sokach owocowych przedstawiono w tabeli 1.1.

TABELA 1.1. Zawartość związków fenolowych w wybranych sokach owocowych

Sok	Zawartość polifenoli (mg · l ⁻¹)					
	kwasy fenolowe		flawonoidy			
	pochodne kwasu benzoowego	pochodne kwasu cynamonowego	antocyjany	flawonole	flawanole	flawonony
Pomarańczowy	–	15–20	–	–	–	215–685
Jabłkowy	–	–	–	6–52	8	–
Grejpfrutowy	–	15–24	–	–	–	100–650
Cytrynowy	–	–	–	–	–	50–300
Z czerwonych winogron	79	–	–	–	–	–
Z białych winogron	110	–	–	–	–	–

Sok	Zawartość polifenoli (mg · l ⁻¹)					
	kwasy fenolowe		flawonoidy			
	pochodne kwasu benzoowego	pochodne kwasu cynamonowego	antocyjany	flawonole	flawanole	flawonony
Wiśniowy	–	124	–	–	–	–
Porzeczkowy (czarna porzeczka)	–	–	130–400	–	–	–

ŹRÓDŁO: Gheribi 2011.

Warzywa zawierają nieco mniejsze ilości związków polifenolowych niż owoce (tab. 1.2). Ze względu na całkowitą zawartość polifenoli najlepszymi ich źródłami są warzywa (Gheribi 2011):

- kapustne (kapusta czerwona, brokuły);
- cebulowe (cebula, czosnek);
- korzeniowe (buraki ćwikłowe);
- psiankowate (czerwona papryka).

TABELA 1.2. Zawartość polifenoli wyrażona jako równoważnik kwasu galusowego na gram suchej masy w warzywach świeżych i suszonych

Lp.	Rodzaj warzywa	Średnia zawartość polifenoli [mg GAE · g _{s.m.} ⁻¹]	
		warzywa świeże	warzywa suszone
1.	szpinak	0,539	1,472
2.	pomidor	1,939	0,426
3.	ziemniak	0,535	0,316
4.	marchew	0,998	0,166
5.	korzeń selera	0,869	0,220
6.	korzeń pietruszki	0,277	0,308
7.	cebula	1,075	0,439

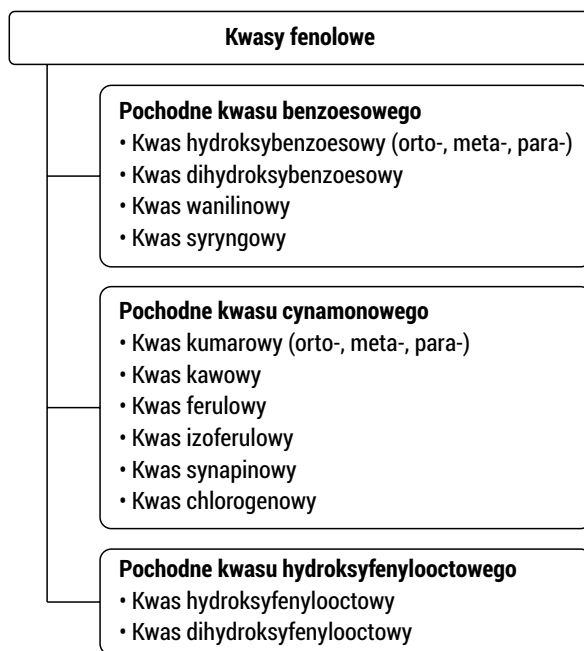
ŹRÓDŁO: Kowczyk-Sadowy i in. 2016.

Związki fenolowe mają pozytywny wpływ na zdrowie człowieka i zwierząt. Poprawiają wykorzystanie składników pokarmowych, utrzymują równowagę mikroflory jelitowej, zapobiegają uszkodzeniom żołądka i wątroby, zmniejszają skurcze żołądkowo-jelitowe, chronią białka dawki pokarmowej przed rozkładem mikrobiologicznym w żwacu zwierząt przeżuujących, oprócz tego przeciwdziałają biegunkom, zaparciom, wzdęciom, kwasicy oraz kontrolują populację patogenów jelitowych.

Polifenole stosowane w żywieniu zwierząt zapobiegają również stresowi oksydacyjnemu i w konsekwencji stabilizują potencjał antyoksydacyjny produktów pochodzenia zwierzęcego, takich jak mięso czy jaja (Kuźnicki i in. 2018).

1.1. Kwasy fenolowe

Kwasy fenolowe, tuż po flawonoidach, stanowią drugą najliczniejszą grupę związków fenolowych wyróżniających się właściwościami prozdrowotnymi. Zbudowane są z dwóch (lub więcej) grup funkcyjnych, karboksylowej (COOH) i hydroksylowej (OH), przyłączonych do pierścienia aromatycznego. Należą do nich pochodne kwasów: benzoesowego (C_6-C_1), fenylooctowego (C_6-C_2) i cynamonowego (C_6-C_3) [rys. 1.2], które różnią się liczbą atomów węgla w łańcuchu bocznym pierścienia benzenowego (Hernández-Carlos i in. 2019).



RYS. 1.2. Podział kwasów fenolowych

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Fenolokwasy wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną w organizmie ludzkim. Ze względu na aktywność oksydacyjną i antyrodnikową związki fenolowe zaliczane są do naturalnych składników żywieniowych o charakterze przeciwutleniaczy. Ich właściwości antyoksydacyjne polegają na eliminowaniu reaktywnych form tlenu,

zmianianiu wolnych rodników, hamowaniu aktywności enzymów z grupy oksydaz oraz na chelatowaniu jonów metali (Makarska i Michalak 2005). Poziom aktywności przeciwutleniającej kwasów fenolowych jest związany z ich strukturą chemiczną – zależy od liczby grup hydroksylowych w cząsteczce (np. kwas ferulowy wykazuje niższą aktywność przeciwutleniającą niż kwas kawowy, mający dwie grupy hydroksylowe w pozycji meta i para, oraz synapinowy, który ma dwie grupy metoksyłowe w pozycji meta i para) i jest wyższy, gdy są one zestryfikowane (Gawlik-Dziki 2004).

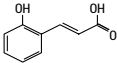
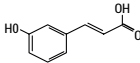
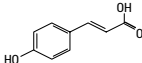
Najbardziej rozpowszechnione w tkankach roślinnych są kwasy hydroksycynamonowe, do których zaliczamy kwasy: kumarowe, ferulowy, synapinowy, kawowy i chlorogenowy (ester kwasu kawowego i chinowego). Związki te występują głównie w formie związanej, jako składniki ligniny i taniny w postaci estrów i glikozydów (Herrmann i Nagel 1989; Kalinowska i in. 2007; Salameh i in. 2008). Prekursorami większości fenolokwasów są tyrozyna i fenyloalanina, z których w wyniku deaminacji powstaje kwas cynamonowy oraz jego hydroksypochodne (Gawlik-Dziki 2004). Wśród tych związków są kwasy kumarowe, które w niewielkim stopniu, zwłaszcza izomery orto i meta, zostały dotychczas przebadane.

Kwasy kumarowe (hydroksybenzoesowe) to związki aromatyczne, pochodne kwasu cynamonowego. Zbudowane są z pierścienia benzenowego połączonego wiązaniem podwójnym z grupą karboksylową (COOH) oraz grupą hydroksylową (OH) bezpośrednio związaną z pierścieniem aromatycznym. Ze względu na położenie grupy hydroksylowej wyróżnia się trzy izomery: orto, meta i para, w przyrodzie jednak najbardziej rozpowszechniony jest izomer para. W tabeli 1.3 przedstawiono niektóre właściwości fizyczne ww. kwasów. Kwas p-kumarowy charakteryzuje się najwyższą temperaturą topnienia i najniższą temperaturą wrzenia, w przeciwieństwie do kwasu m-kumarowego mającego najwyższą temperaturę wrzenia (373°C) i najniższą topnienia. Związki te różnią się też wyglądem: izomer orto jest białym proszkiem, meta – białym, krystalicznym, z kolei para ma kolor beżowy, pudrowy.

Kwas para-kumarowy występuje w wielu gatunkach roślin, np. lucernie, pomidorach, marchwi, czosnku, a także w propolisie, herbacie, kawie, czekoladzie, winie oraz piwie (Shahidi i Chandrasekara 2010). Ponieważ ma tylko jedną grupę hydroksylową, wykazuje on niższą aktywność przeciwutleniającą niż kwas ferulowy. W celu podniesienia aktywności przeciwutleniającej w stosunku do frakcji lipoprotein o niskiej gęstości należy poddać go estryfikacji kwasem winowym. Kwas p-kumarowy ma właściwości przeciwutleniające, przeciwnowotworowe – w stosunku do ludzkiego gruczolaka okrężnicy, raka jelita grubego, raka piersi (Kalinowska 2018) – i przeciwwzapalne (Świsłocka i in. 2012).

Znalezione w trędownikach (*Scrophularia frutescens* i *Scrophularia sambucifolia*) fenolokwasy: ferulowy, izowanilinowy, p-kumarowy, syringowy oraz kawowy, wykazują właściwości antybakteryjne, szczególnie przeciwko bakteriom Gram-dodatnim (*Bacillus sp.*). Dorantes i współpracownicy (Dorantes i in. 2000) stwierdzili, iż kwas m-kumarowy hamuje namnażanie bakterii *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* i *Bacillus cereus*, kwas o-kumarowy natomiast jest w stosunku do nich nieaktywny.

TABELA 1.3. Właściwości fizyczne kwasów kumarowych

Nazwa związku	Kwas o-kumarowy (2-hydroksycynamonowy)	Kwas m-kumarowy (3-hydroksycynamonowy)	Kwas p-kumarowy (4-hydroksycynamonowy)
Nomenklatura systematyczna IUPAC	kwas 3-(2-hydroksyfenylo)-prop-2-enowy	kwas 3-(3-hydroksyfenylo)-prop-2-enowy	kwas 3-(4-hydroksyfenylo)-prop-2-enowy
Wzór sumaryczny	$C_9H_8O_3$		
Masa molowa	164,16 g/mol		
Wzór strukturalny			
Wygląd	biały proszek	biały, krystaliczny proszek	beżowy proszek
Gęstość	1,33 g/cm ³		
Temperatura topnienia	210°C	192–195°C	215–220°C
Temperatura wrzenia	348°C	373°C	346°C

ŹRÓDŁO: *Royal Society of Chemistry*, strona internetowa, www.rsc.org/ [dostęp: 19.02.2020]; *Sigma-Aldrich*, strona internetowa, www.sigmaaldrich.com [dostęp: 19.02.2020].

Kwasy p-kumarowy, kawowy, ferulowy oraz protokatechowy wykazują dużą aktywność grzybobójczą. Spośród przetestowanych grzybów: *Verticillium sp.*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizopus sp.*, *Penicillium italicum*, *Rhizoctonia solani*, *Stemphylium solani*, *Cladosporium sp.*, *Mucor sp.*, *Colletotrichum sp.*, *Pythium sp.*, *Alternaria sp.*, najsilniejsze działanie grzybobójcze badane związki miały w stosunku do *Fusarium oxysporum* i *Verticillium sp.* (IC₅₀ odpowiednio 576 i 360 µg · ml⁻¹), nie zaobserwowano zaś aktywności w stosunku do *Alternaria sp.* (Al-Mughrabi i in. 2001; Zabka i Pavela 2013). W przypadku pozostałych mikroorganizmów badane substancje wykazywały tylko niewielką aktywność przeciwdrobnoustrojową.

Jak podają Stachelska i współpracownicy (Stachelska i in. 2012), sole kwasów fenolowych mają bardzo zróżnicowane właściwości hamowania wzrostu pałeczek *Yersinia enterocolitica*. Sole kwasu m-kumarowego działały skuteczniej w porównaniu z solami kwasu o-kumarowego, podczas gdy sole kwasu p-kumarowego wykazały praktycznie całkowity brak aktywności wobec badanego drobnoustroju. O-kumarynian litu miał najsilniejsze działanie przeciwbakteryjne. Nieco słabszą aktywność przejawiała sól potasu, a kumarynian sodu najslabiej hamował wzrost badanej bakterii. Wśród soli kwasu m-kumarowego najaktywniejsza była sól potasowa. Sole litu i potasu kwasu o-kumarowego oraz roztwory soli litu kwasu m-kumarowego wykazały aktywność przeciwbakteryjną przy 3-procentowym stężeniu substancji czynnej, podczas gdy ich roztwory wodne 1% i 2% były całkowicie nieaktywne. Wśród 3-procentowych roztworów

wodnych największą siłę hamowania wzrostu drobnoustrojów miał o-kumarynian litu, nieco słabiej działała sól potasowa tego kwasu, a najmniej skuteczna była sól litu kwasu m-kumarowego.

Kwasy fenolowe są kolejnymi fitozwiązkami, które odgrywają istotną rolę jako czynnik przeciwdziałający uszkodzeniom serca wskutek stresu oksydacyjnego wywołanego przez DOX (doksorubicyna). Zdolność tych kwasów do ochrony komórek przed uszkodzeniami przez nadtlarki azotu (ONOO) przedstawia się następująco: kwas kawowy $\approx$ kwas chlorogenowy $\approx$ kwas ferulowy $>$ kwas p-kumarowy $>$ kwas o-kumarowy $>$ kwas m-kumarowy (Kończal i Zieliński 2008).

Kwasy fenolowe (głównie p-kumarowy) hamują pobieranie mikro- i makroelementów przez rośliny poprzez zmianę przewodzenia błony komórkowej. Kwasy hydroksycynamonowe w połączeniach z polisacharydami usztywniają ściany komórkowe roślin i są jednym z głównych budulców lignocelulozy. Kwasy kumarowe wraz z flawonoidami występują w roślinach, spełniając funkcję barwników, przeciwutleniaczy oraz naturalnych insektycydów i fungicydów chroniących przed atakiem ze strony owadów i grzybów (Kowczyk-Sadowy i in. 2015). Ograniczają powstawanie nitrozamin, dzięki czemu przypisuje im się właściwości wpływające na zmniejszanie ryzyka wystąpienia raka żołądka (Shahidi i Chandrasekara 2010).

Kwas syringowy (4-hydroksy-3,5-dimetoksybenzoowy) w środowisku naturalnym występuje w ziarnach zbóż, głównie w zewnętrznych warstwach, które podczas produkcji mąki przechodzą do frakcji otrębów. Kwas ten również zawierają rośliny przyprawowe, takie jak cynamon, bazylia, rozmaryn, goździk, tymianek. Kwas syringowy stosowany jest jako środek uspokajający i miejscowo znieczulający, a ze względu na właściwości wykrztuśne często znajduje się też w preparatach przeciwkaszlowych (Świsłocka 2012; Świsłocka i in. 2012).

Kwas kawowy (kwas 3,4-dihydroksycynamonowy) w roślinach występuje w niewielkich ilościach w formie wolnej, w formie związanej natomiast we flawonoidach jako glikozydy i estry. Jego stężenie w dużej mierze zależy od gatunku i stopnia dojrzałości rośliny. W środowisku naturalnym kwas kawowy wytwarzany jest przede wszystkim przez owoce kawowca (*Coffea canephora*) i jemioly pospolitej (*Viscum album* L.). Znajduje się on również m.in. w gruszkach, jabłkach, śliwkach, kawie, ziemiakach, szpinaku, sałacie, kapuście, liściach *Ginkgo biloba*, oliwie z oliwek, bazylii, tymianku, werbenie, bylicy, oregano, bukwicy lekarskiej, kurkumie, mniszku lekarskim, krwawniku, skrzypie polnym, rozmarynie, szaławii, głogu czy też winie. Kwas kawowy oprócz działania przeciwutleniającego i antynowotworowego łagodzi zaburzenia neurologiczne i chroni przed skutkami niedokrwienia mózgu, prawdopodobnie częściowo poprzez hamowanie 5-lipooksygenazy, wykazuje także właściwości przeciwcukrzycowe (Espíndola i in. 2019).

Kwas ferulowy (kwas 4-hydroksy-5-metoksycynamonowy) w stanie wolnym można znaleźć w ziarnach takich zbóż, jak ryż, kukurydza, owies, pszenica i żyto. Powstaje również podczas utleniania ligniny przez bakterie, grzyby i drożdże, np. *Pseudomonas fluorescens*, *Corynebacterium glutamicum* czy *Polyporus versicolor* (Kohlmünzer 2007). Ze względu na obecność grupy hydroksylowej w położeniu

para oraz metoksylowej w położeniu meta w pierścieniu fenolowym kwas 4-hydroksy-5-metoksycynamonowy wykazuje wysoką aktywność przeciwutleniającą, jak też właściwości żółciopędne, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybiczne. W medycynie tradycyjnej wykorzystuje się go jako środek przeciwzapalny, zwalczający różne dermatozy, np. świerzb, martwicę tkanek oraz raka (Chmielewska i in. 2011).

Kwas synapinowy (kwas 3,5-dimetoksy-4-hydroksycynamonowy) w roślinach najczęściej występuje w połączeniu z choliną w postaci synapiny. Odkryty m.in. w korzeniu żeń-szenia, uznano go za środek o działaniu przeciwstresowym, tonizującym, immunostymulującym i adaptogennym. Obecność kwasu synapinowego w rumianku czy tymianku nadaje tym roślinom właściwości antyseptyczne, dzięki którym można je wykorzystać jako produkt kosmetyczny o działaniu przeciwzapalnym, oczyszczającym, stymulującym metabolizm komórkowy. Doskonale się też sprawdza w preparatach do pielęgnacji skóry głowy, wzmacniając słabe cebulki włosowe (Chmielewska i in. 2011).

Kwas chlorogenowy (kwas 5-kawoilochinowy) występuje głównie w zielonych liściach i owocach kawowca, głogu, karczocha, a także w popularnych warzywach, takich jak sałata, pomidory, ziemniaki, seler. Ma charakter deksydu i jest zbudowany z kwasu kawowego połączonego przez grupę karboksylową z grupą fenolową kwasu chinowego. Ma wiele właściwości biologicznych korzystnych dla zdrowia: antyoksydacyjne, przeciwdrobnoustrojowe, neuroprotektoryjne, przeciwnowotworowe i przeciwzapalne (Bajko i in. 2016).

1.2. Flawonoidy

Do flawonoidów należą związki zbudowane z dwóch pierścieni benzenowych połączonych łańcuchem trójwęglowym lub pierścieniem heterocyklicznym. Ze względu na duże zróżnicowanie w budowie i właściwościach można podzielić je na następujące podklasy (Duda-Chodak i Wojdyło 2007):

- flawony (apigenina, hesperydyna, luteolina);
- flawonony (naryngenina, hesperytyna, taksifolina);
- flawonole (kwercetyna, kemferol, mirycetyna, rutyna);
- flawanole (katechina, epikatechina, epigalokatechina);
- izoflawony (daidzeina, genisteina, glicyteina);
- antocyjany (cyjanidyna, malwidyna, delfinidyna).

Bogatym źródłem flawonoidów są owoce, szczególnie jagodowe, takie jak: aronia, truskawki, poziomki, maliny, jagody, borówki, jeżyny itp. W tabeli 1.4 przedstawiono średnią zawartość flawonoidów w wybranych owocach na podstawie danych Departamentu Rolnictwa Stanów Zjednoczonych (Wawer 2006; Gheribi 2011; Bhagwat i in. 2017). Mniej flawonoidów zawierają warzywa i są to głównie kwercetyna, kemferol i luteolina. Szczególnie wysoką zawartość mają nać pietruszki (ok. 13 600 mg · 100 g⁻¹), kapary (ok. 310 mg · 100 g⁻¹) i korzeń pietruszki (ok. 310 mg · 100 g⁻¹) [Wawer 2006; Gheribi 2011].

TABELA 1.4. Zawartość flawonoidów w wybranych owocach

Produkt	Podgrupa	Flawonoid	Średnia zawartość w mg/100 g produktu
Aronia mitschurinii Viking	antocyjanidyny flawonole	cyjanidyna kwercetyna	1041,00 79,00
Bez czarny – jagody	antocyjanidyny flawonole	cyjanidyna kwercetyna	749,24 42,00
Borówka czarna	antocyjanidyny flawanole flawonole	cyjanidyna malwidyna epikatechina kwercetyna	15,02 49,21 1,11 3,11
Grejpfrut świeży	flawonole flawonony	kemferol kwercetyna hesperydyna naryngenina	0,40 0,50 1,50 53,00
Jabłko świeże ze skórką	flawanole flawonole	epikatechina katechina kwercetyna	8,14 0,95 4,42
Sok jabłkowy	flawanole flawonole	epikatechina katechina kwercetyna	0,62 0,12 0,34
Jeżyna	flawanole flawonole	epikatechina katechina kwercetyna	18,08 0,66 1,03
Morela świeża	flawanole flawonole	epikatechina katechina kwercetyna	6,06 4,95 2,55
Pomarańcza świeża	flawonony	hesperydyna naryngenina	32,73 11,15
Porzeczka czarna świeża	flawonole	mirycetyna kwercetyna	7,81 5,69
Truskawki	flawanole flawonole	katechina kemferol kwercetyna	4,47 0,79 0,65
Winogrona ciemne	flawanole flawonole	katechina epikatechina kwercetyna	8,94 8,64 2,54

Produkt	Podgrupa	Flawonoid	Średnia zawartość w mg/100 g produktu
Wiśnia świeża	antocyjanidyny flawanole flawonole	cyjanidyna	111,43
		epikatechina	9,53
		katechina	2,17
		kwercetyna	1,25
Żurawina świeża	flawanole flawonole	epikatechina	4,20
		kwercetyna	14,02

ŹRÓDŁO: Wawer 2006; Gheribi 2011; Bhagwat i in. 2017.

Flawonoidy to również aktywne składniki roślin leczniczych, stosowane od dawna w medycynie ludowej w leczeniu m.in. stanów zapalnych, chorób układu krążenia czy cukrzycy. Liczne badania nad flawonoidami udowodniły ich właściwości immunomodulacyjne, antynowotworowe, przeciwutleniające, hipoglikemiczne, a nawet przeciwalergiczne. Surowce roślinne zawierające kwercetynę, rutynę, apigeninę, mirycetynę, bajkalinę i bajkaleinę znalazły zastosowanie w produkcji preparatów wspomagających leczenie alergii. Kwiaty bławatka, liście i owoce czarnej porzeczki, owoce aronii, z uwagi na wysoką zawartość antocyjanów, wykorzystywane są w łagodzeniu objawów alergicznych (Panche i in. 2016).

1.3. Stilbeny

Stilbeny to związki aromatyczne zawierające dwie cząsteczki fenylowe połączone mostkiem dwuwęglowym – etylenowym ($C_6-C_2-C_6$). Głównym ich źródłem są: orzechy ziemne, owoce morwy, owoce jagodowe (zwłaszcza borówki), sosna pospolita i czerwone wino. Stilbeny syntetyzują rośliny w wyniku infekcji grzybiczych lub pod wpływem silnego czynnika stresogenego, np. uszkodzenia tkanki, narażenia na promieniowanie ultrafioletowe, ozonu, jonów glinu czy też niedoboru wody. Związki te pełnią w roślinach wiele funkcji, np. odstraszające względem roślinożerców, allelopatyczne i antyoksydacyjne, a także mają silne właściwości antymikrobowe, stąd zaliczane są do fitoaleksyn (Makowska-Wąs i Janeczko 2008; Kozłowska i Czeakała 2017). Najpowszechniej występujący w przyrodzie i szeroko opisywany w literaturze jest resweratrol (3,5,4'-trihydroksy-trans-stilben), który po raz pierwszy został wyizolowany z korzenia ciemieżycy. Wykazuje on silne działanie przeciwzapalne i antymutagenne, neuroprotektoryjne, antynowotworowe, jak też zapobiega chorobom sercowo-naczyniowym i układu krążenia. Większą aktywność wykazuje forma trans- niż cis-resweratrol (Makowska-Wąs i Janeczko 2008; Kozłowska i Czeakała 2017).

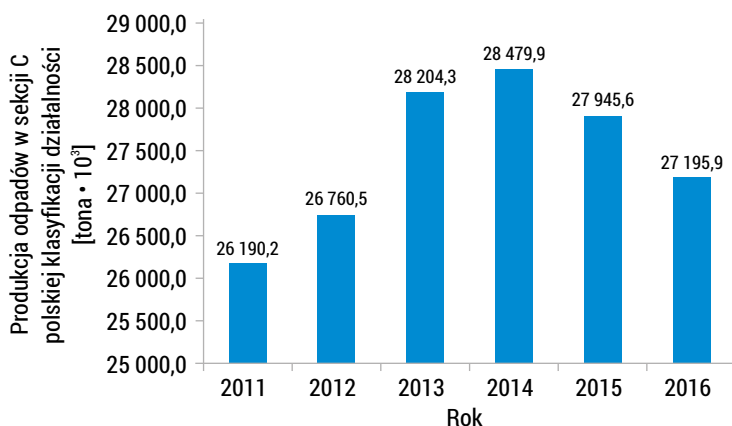
1.4. Lignany

Lignany tworzą strukturalne bloki lignin w ścianach komórkowych lub występują w roślinach jako diglikozydy z dwoma resztami glukozowymi, przyłączonymi do grup hydroksylowych pierścienia fenolowego albo łańcuchów bocznych, które po spożyciu przez człowieka, na skutek działania bakterii jelitowych, mogą być uwolnione. Ich źródłem są głównie rośliny zbożowe (od $< 0,1$ do $1 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), nasiona lnu (średnia zawartość $80 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), również orzechy, nasiona sezamu, słonecznika, oliwa, niektóre warzywa (czosnek, szczypior, marchew) i owoce (jagody, truskawki) oraz kawa i herbata (Prescha i Biernat 2008).

2. Produkty uboczne i odpadowe będące źródłem polifenoli

Zgodnie z definicją podaną w ustawie z 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21) jako odpady rozumie się każdą substancję lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć albo do których pozbycia się jest zobowiązany. Za wytwórcę odpadów przyjmuje się każdą jednostkę, przez której działalność bądź bytowanie powstają odpady (tzw. pierwotny wytwórca odpadów). Poza tym wytwórcą odpadów jest również każda jednostka przeprowadzająca czynności wstępnej obróbki, mieszania lub inne działania, których efektem jest zmiana charakteru albo składu odpadów.

Wśród odpadów można wyróżnić odpady organiczne z przemysłu rolno-spożywczego. Według danych publikowanych przez GUS (rys. 2.1) od 2014 r. ilość odpadów pochodzących z przetwórstwa spożywczego sukcesywnie spada. Powodem może być dostosowywanie technologii produkcyjnych istniejących w przedsiębiorstwach do dyrektyw UE poprzez minimalizację wytwarzania odpadów.



RYS. 2.1. Ilość odpadów wytworzonych ogółem w przetwórstwie spożywczym, wg GUS, w latach 2011–2016

ŹRÓDŁO: Dołżyńska 2019.

Po działalności rolniczej i przemysłu rolno-spożywczego powstają głównie pozostałości organiczne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego o określonych właściwościach nawozowych, energetycznych i paszowych (odżywczych) [Czyżyk i Strzelczyk 2015]. W 2016 r. Unia Europejska wykazała, że 88 mln t (± 14 Mt) odpadów żywnościowych jest wytwarzanych wzdłuż łańcucha produkcji spożywczej, co daje 173 kg

(± 27 kg) na rok na mieszkańca (Stenmarck i in. 2016). Trudności w zagospodarowaniu ww. odpadów są głównie spowodowane: ich szerokim rozprzestrzenieniem w całym kraju, w różnych skupieniach zależnych przede wszystkim od warunków naturalnych, w większości okresowym występowaniem (tylko w okresie zbiorów), niską trwałością, uciążliwymi i szkodliwymi produktami ich rozkładu, niejednorodnością składu chemicznego i cech fizycznych (Kumider i Zielnica 2006).

Produkty odpadowe i uboczne pochodzące z przemysłu rolno-spożywczego, np. z cukrowni, gorzelnii, olejarni, młynów, rzeźni i przetwórnictwa rybnych, można również wykorzystywać w żywieniu zwierząt (Roszkowski 1997). Potwierdza to Zawiadomienie Komisji Europejskiej dotyczące wytycznych w sprawie stosowania jako paszy żywności, która nie jest już przeznaczona do spożycia przez ludzi (Dz.U. UE C z 16 kwietnia 2018 r.). W dokumencie tym znajdują się następujące zapisy:

1. Produkty uboczne przemysłu spożywczego niepochodzące od zwierząt nie powinny być automatycznie uznawane za odpady i mogą podlegać bezpośrednio prawodawstwu dotyczącemu pasz.
2. Udowodnienie, że produkt uboczny niepochodzący od zwierząt nie jest odpadem, leży w gestii podmiotów prowadzących przedsiębiorstwa spożywcze, wprowadzających taki produkt na rynek jako paszę. Ogólny wymóg dotyczący posiadania certyfikatu świadczącego, że dany produkt nie jest odpadem, powinien jednak być zbędny, biorąc pod uwagę fakt, że przedsiębiorstwa spożywcze, które wprowadzają takie wyroby na rynek jako pasze, są również rejestrowane jako podmioty działające na rynku pasz.
3. Z zastrzeżeniem przyszłego wyłączenia materiałów niepochodzących od zwierząt przeznaczonych na pasze, dozwolone będzie bezpośrednie wykorzystanie jako paszy końcowych produktów spożywczych, bez uprzedniego podlegania prawodawstwu dotyczącemu odpadów.
4. Do czasu przyjęcia i wdrożenia zmienionej dyrektywy ramowej w sprawie odpadów końcowe produkty spożywcze nieprzeznaczone już do spożycia przez ludzi mogą podlegać przepisom Unii i przepisom krajowym dotyczącym odpadów, zanim zostaną wykorzystane jako pasza.

W ostatnich latach coraz częściej podejmuje się badania nad możliwością wykorzystania surowców odpadowych w procesach biotechnologicznych. Istnieje możliwość utylizacji kłopotliwych odpadów przemysłowych, z jednoczesną produkcją biomasy drożdżowej ukierunkowaną na biosyntezę wartościowych składników odżywczych, takich jak białko, tłuszcz, glukany, witaminy oraz metalobiałka (Kurcz i in. 2016).

Przetwórstwo owoców i warzyw powoduje powstawanie ogromnej ilości odpadów bogatych w związki bioaktywne, które mogą być dalej stosowane jako naturalny barwnik, przeciwutleniacz, środek konserwujący oraz środki przeciwdrobnoustrojowe w różnych branżach. Owoce, warzywa i odpady roślinne składają się zwykle ze skórki, łodyg, nasion, resztki ziaren, łupin, otrębów i okrawków będących obiecującym źródłem związków funkcjonalnych ze względu na ich korzystne właściwości odżywcze i reologiczne. Najważniejsze bioaktywne związki występujące w tego typu

odpadach to włókna, związki fenolowe, witaminy E i C, karotenoidy i inne przeciwutleniacze, które mają korzystne działanie na zdrowie człowieka i zwierząt. Starając się zaspokoić popyt konsumentów na zdrowsze produkty, nowoczesny przemysł spożywczy koncentruje się obecnie z jednej strony na projektowaniu i wytwarzaniu produktów spożywczych ze składnikami bioaktywnymi, tzw. żywności funkcjonalnej i superżywności, dla której przygotowywane są oświadczenia zdrowotne. Z drugiej zaś strony poszukuje odpowiednich naturalnych związków, które mogą zastąpić syntetyczne dodatki do żywności, takie jak konserwanty, przeciwutleniacze, barwniki, aromaty (Martins i Ferreira 2017).

2.1. Odpady warzywne

Odpady, takie jak skórki, nasiona z przetwórci owoców i warzyw, mogą być z powodzeniem stosowane jako źródło fitozwiązków i przeciwutleniaczy. Jak podają Goulas i Manganaris (2012), więcej związków fenolowych i kwasu askorbinowego odnotowano w skórce niż w miąższu owoców oraz w zielonej formie niż w przypadku owoców dojrzałych. Według Guo i współpracowników (Guo i in. 2003) w większości owoców skórki mają od 2- do 27-krotnie wyższą aktywność przeciwutleniającą niż miąższ.

W tabeli 2.1 przedstawiono związki bioaktywne występujące w wybranych odpadach warzywnych.

Wytłoki z marchwi to odpad poprodukcyjny powstający przy ekstrakcji soku, stanowiący około jednej trzeciej masy marchwi. Charakteryzuje się on dużą zawartością cukrów, białek (albuminy, gluteliny, globuliny, prolaminy), makro- i mikroelementów oraz kwasów fenolowych: p-kumarowego, ferulowego, galusowego i chlorogenowego (Bakshi i in. 2016; Di Donato i in. 2018). Dodatkowo wytłoki z czarnej marchewki zawierają znaczne ilości antocyjanów (Kamiloglu i in. 2017). Jak podają Sharma i współpracownicy (Sharma i in. 2012), pomimo iż skórki marchwi stanowią tylko 11% całkowitej świeżej masy marchwi, mogą dostarczyć 54,1% ilości wszystkich polifenoli, podczas gdy tkanka łyka 39,5%, a tkanka ksylemowa tylko 6,4%. Bardzo często wytłoki z marchwi są stosowane jako pasza dla przeżuwaczy w postaci zakiszanej z innymi składnikami (Wadhwa i Bakshi 2013; Bakshi i in. 2016) lub w postaci suszonej, jako pasza, np. dla królików (El-Medany i in. 2008).

Odpady pomidorowe w postaci mieszanki skórek, rdzenia i nasion pozostałych po ekstrakcji pulpy w przetwórstwie pomidorów stanowią 20% przetwarzanych pomidorów (Ajila i in. 2012). Głównym składnikiem skórki pomidorów jest likopen, nasiona zaś są bogate w białka i kwasy tłuszczowe (Gharbi i in. 2017). Tranfić Bakić i współpracownicy (Tranfić Bakić i in. 2019) w swoich badaniach ocenili wpływ ekstrakcji wspomaganej mikrofalami (MAE), jako innowacyjnej techniki izolacji polifenoli z odpadów skórki pomidora. Wykazali, że wyciągi z niej zawierają duże ilości 3-O-rutynozydu kemferolu (od 8,5 do 142,5 mg · kg⁻¹), kwasu p-kumarowego (od 3 do 111,5 mg · kg⁻¹) oraz pochodne kwasu chlorogenowego (od 10,5 do 109 mg · kg⁻¹).

TABELA 2.1. Związki bioaktywne występujące w odpadach warzywnych

Związki/metabolity	Źródła	Bibliografia
Związki fenolowe, głównie flawonoidy	odpady z ogórków	Abou-Zaid i in. 2012
Związki fenolowe, głównie flawonoidy	skórki z ogórków	Agarwal i in. 2012
Związki fenolowe, chlorofil, fenofityna, phellandrene, kariofilen	skórki z ogórków	Zeyeda i in. 2008
Związki fenolowe	skórki z ziemniaków	Nara i in. 2006
Kwas galusowy, kwas chlorogenowy, kwas kawowy, kwas protokatechowy, kwas syringowy, kwas p-hydroksybenzoesowy, kwas ferulowy i kwas kumarowy	skórki z ziemniaków	Singh i Saldaña 2011
Kwas chlorogenowy, kwas kawowy, kwas ferulowy	skórki z ziemniaków	Nara i in. 2006
Kwas chlorogenowy, kwas kawowy, kwas galusowy i kwas protokatechowy	skórki z ziemniaków	Habeebullah i in. 2012, Robles-Ramírez i in. 2016
Kwas chlorogenowy, kwas p-kumarowy, kwas ferulowy, kwas hydroksybenzoesowy, kwas galusowy, kwas kauczukowy	odpady z marchwi	Di Donato i in. 2018
Polifenole, w szczególności antocyjany	wytłoki z czarnej marchewki	Kamiloglu i in. 2017
Związki fenolowe, głównie związki hydroksycynamonowe i ich pochodne (kwas dikawoilochinowy, kwas chlorogenowy)	skórki z marchwi	Sharma i in. 2012
Kwasy tłuszczowe (palmitynowy, stearynowy, oleinowy i linolowy)	olej z pestek dyni	Stevenson i in. 2007
Polifenole	skórki z dyni	Saavedra i in. 2015
Kwas dihydroksybenzoesowy, p-hydroksybenzaldehyd, kwas kawowy, kwas trans-p-kumarowy, kwas p-hydroksybenzoesowy, kwas hydroksybenzaldehydowy	nasiona dyni	Peričin i in. 2009, Saavedra i in. 2015
Luteina, kwas galusowy, kwas protokatechowy, kwas 4-hydroksybenzoesowy, kwas wanilinowy, kwas chlorogenowy, kwas kawowy, rutyna, alfa- i gamma-tokoferol	pulpa dyniowa	Kulczyński i Gramza-Michałowska 2019
Sterole, tokoferole, karoteny, terpeny i polifenole	pomidorowe produkty uboczne	Kalogeropoulos i in. 2012
3-o-rutynozyd kemferolu, kwas p-kumarowy, pochodne kwasu chlorogenowego	skórki pomidorów	Tranfić Bakić i in. 2019
Likopen	skórki pomidorów	Gharbi i in. 2017
Białka i kwasy tłuszczowe	nasiona pomidorów	Gharbi i in. 2017

Związki/metabolity	Źródła	Bibliografia
Rutynozyd, kwercetyny, rutynozyd kemferolu	odpady pomidora	Di Donato i in. 2018
Karotenoidy, fosfolipidy, tokoferole, oleuropeina	produkty uboczne z oliwek	Ghanbari i in. 2012
Związki fenolowe	wytłoki z oliwek	Ciriminna i in. 2016
Oleuropeina, kwas kawowy, kwas wanilinowy, kwas elagowy, kwas p-kumarowy, katechol i rutyna	wytłoki z oliwek	Obied i in. 2005
Palmitynian metylu, oleinian metylu, oleinian, karwakrol, tymol, eugenol, tlenek kariofilenu izopalmitynian metylu	wytłoki z oliwek	Mahmoud i in. 2018, Simitzis 2018
Kwercetyny	łuska cebuli	Downes i in. 2009
Związki fenolowe	łuska cebuli	Benitez i in. 2011
Kwercetyna i inne flawonoidy	brązowa skóra cebulowa	Downes i in. 2009
Związki fenolowe, głównie flawonoidy i antocyjany	skórki czerwonej cebuli	Viera i in. 2017
Kwas kawowy, kwas p-kumarowy, kwas ferulowy	łuski czosnku	Kallel i in. 2014, Jędraszczyk i in. 2019
Polifenole	łodygi czosnku	Shiga i in. 2015
Kwas p-kumarowy, kwas ferulowy, kwas kauczukowy, kwas chlorogenowy i kwercetyna	odpady kopru włoskiego	Di Donato i in. 2018
Kwas p-kumarowy, kwas ferulowy, kwas kauczukowy, kwas chlorogenowy, kwercetyna, kwas 3-kawoilochinowy, kwas 4-kawoilochinowy, kwas 1,5-O-dikawoilochinowy, kwas rozmarynowy	odpady kopru włoskiego	Parejo i in. 2004

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Zauważyli również, iż rodzaj rozpuszczalnika oraz temperatura procesu, w przeciwieństwie do czasu ekstrakcji, znacznie wpływają na całkowitą zawartość polifenoli i flawonoidów oraz kwasów fenolowych w badanym materiale. Odpady pomidorowe mają wiele zastosowań: suszone są bezpośrednio dodawane do różnych produktów spożywczych, takich jak mięso, chleb i ciastka, w celu polepszenia smaku, a wyizolowany z nich likopen wykorzystywany jest jako barwnik spożywczy, naturalny przeciwutleniacz do nadawania cech funkcjonalnych żywności lub jako dodatek do produktów spożywczych w celu przedłużenia ich trwałości (Kalogeropoulos i in. 2012; Fritsch i in. 2017; Tranfić Bakić i in. 2019).

Odpady pomidorowe są też wykorzystywane do skarmiania przeżuwaczy – miesza się je z innymi komponentami w postaci świeżej lub konserwowanej przez suszenie bądź zakiszanie (Barroso i in. 2008; Ziaei i Molaei 2010). Ze względu na wysoką zawartość likopenu, czyli karotenoidu o właściwościach prozdrowotnych, odpady pomidorowe są również często wykorzystywane jako pasza dla drobiu (Skiepko i in. 2015). Według Liry i współpracowników (Lira i in. 2010) pasza z udziałem odpadów

pomidorowych była lepiej pobierana przez kurczęta brojlery, ale przyrost masy ich ciała był niekorzystny. Najprawdopodobniej przyczynił się do tego zbyt duży udział witaminy E w mieszance paszowej. Sahin i współpracownicy (Sahin i in. 2006) stwierdzili zwiększone spożycie paszy z użyciem odpadów pomidorowych przez przepiórki japońskie. Tedesco i współpracownicy (Tedesco i in. 2005) nie zaobserwowali negatywnego wpływu karotenu pochodzącego z odpadów pomidorowych na spożycie i przyswajalność paszy, wskaźniki wydajności oraz masę ciała królików ją spożywających. Peiretti i współpracownicy (Peiretti i in. 2013) potwierdzają możliwość stosowania 6-procentowego dodatku odpadowej pasty pomidorowej w diecie królików, bez negatywnych skutków na właściwości tuszki i jakość mięsa.

Zdaniem Soto i współpracowników (Soto i in. 2015) w żywieniu przeżuwaczy można stosować **odpady ogórkowe** (w postaci skórek oraz uszkodzonych ogórków), bez żadnego negatywnego wpływu na strawność produkcji. Potwierdzają to badania Romera-Huelvy i Moliny-Alcaide (2014).

Kolejnym odpadem przemysłu warzywnego są **odpady dyni** (miąższ, pulpa oraz nasiona), bogate źródło węglowodanów, kwasów tłuszczowych (palmitynowy, stearynowy, oleinowy i linolowy), składników odżywczych oraz związków fenolowych, przez co pozytywnie wpływają zarówno na zdrowie człowieka, jak i zwierząt (Stevenson i in. 2007; Datt i in. 2008; Bakshi i in. 2016). Ekstrakt z nasion dyni ma szereg właściwości leczniczych: przeciwcukrzycowych, przeciwnowotworowych, przeciwbakteryjnych, antymutagennych, przeciwutleniających oraz obniżających poziom cholesterolu (Fu i in. 2006). Również Saavedra i współpracownicy (Saavedra i in. 2015) zauważyli, że skorupy dyni i nasiona są źródłem wielu związków bioaktywnych, korzystnych dla zdrowia człowieka. Do znalezionych w nasionach dyni głównych związków polifenolowych i ich pochodnych zaliczamy kwas p-hydroksybenzoesowy i trans-p-kumarowy oraz p-hydroksybenzaldehyd (o zawartości odpowiednio 0,02; 0,001 i 0,0012 mg · g_{s.m.}⁻¹). Potwierdzają to również badania przeprowadzone przez Peričin i współpracowników (Peričin i in. 2009). Z kolei Kulczyński i Gramza-Michałowska (2019) wykazali, że pulpa dyniowa charakteryzuje się dużą zawartością karotenoidów (luteina), kwasów fenolowych (galusowy, protokatechowy, 4-hydroksybenzoesowy, p-kumarowy, kwas wanilinowy, kwas chlorogenowy, kwas kawowy), rutyny oraz alfa- i gamma-tokoferoli, a profil związków bioaktywnych jest w niej znacznie zróżnicowany i zależy od gatunku i odmiany.

Badania prowadzone przez Narę i współpracowników (Nara i in. 2006) wykazały, że **odpady z ziemniaków**, miąższ i skórka, zawierają zarówno wolne kwasy fenolowe (chlorogenowy, kawowy), jak i związane (ferulowy), a dodatkowo skórka ma dużo wyższą aktywność przeciwutleniającą niż miąższ. Singh i Saldaña (2011) wyodrębnili osiem kwasów fenolowych (galusowy, chlorogenowy, kawowy, protokatechowy, syryngowy, p-hydroksybenzoesowy, ferulowy i kumarowy) ze skórki ziemniaka za pomocą ekstrakcji nadkrytycznej. Najwyższą zawartość związków fenolowych (81,83 mg · 100 g⁻¹ świeżej masy) uzyskali przy temperaturze 180°C i czasie 30 min. Po ekstrakcji skrobi z ziemniaków pozostaje odpad nazywany pulpą ziemniaczaną

(Serena i Bach Knudsen 2007; Sugimoto i in. 2007), która w postaci kiszonki może być stosowana w żywieniu bydła mlecznego bez niekorzystnego wpływu na wydajność mleka i jego skład (Zunong i in. 2009).

Badanie Kotenkovej i Kupaevej (2019) wykazało, że **łuska cebuli** jest źródłem wielu przeciwutleniaczy, a jej całkowita zdolność przeciwutleniająca jest porównywalna z wartościami dla takich ziół i przypraw, jak szalwia, pietruszka, bazylia i rozmaryn. Głównymi flawonoidami występującymi w miąższu cebuli są 4'-glukozyd kwercetyny i 3,4'-diglukozyd kwercetyny (Roldán-Marín i in. 2009; Downes i in. 2010), podczas gdy jej łuska zawiera aglikon kwercetyny (Downes i in. 2009). Według Benitez i współpracowników (Benitez i in. 2011) łuska cebuli może być potencjalnie wykorzystywana jako funkcjonalny składnik, bogaty w błonnik pokarmowy oraz związki fenolowe o wysokiej aktywności przeciwutleniającej. Zdaniem Jin i współpracowników (Jin i in. 2006) kwercetyna i jej pochodne występujące w odpadach z cebuli należą do ważnej klasy naturalnych związków, które są szeroko stosowane w leczeniu wielu chorób, takich jak rak prostaty, piersi, jajników, okrężnicy, otyłości i nerek.

Kallel i współpracownicy (Kallel i in. 2014) w badaniach nad ekstraktami z przemysłowo usuwanej **łuski czosnku**, przy użyciu różnych rozpuszczalników (woda, metanol, etanol i 50-procentowe wodne roztwory metanolu i etanolu), zidentyfikowali takie kwasy fenolowe, jak kawowy, p-kumarowy i ferulowy. Zawartość tych związków w odpadach czosnku potwierdzają również badania Jędrszczyk i współpracowników (Jędrszczyk i in. 2019). Wartość odżywcza łodyg czosnku jest porównywalna do cebuli, a poziom związków bioaktywnych i ich aktywność przeciwutleniająca jest jeszcze wyższa (Shiga i in. 2015), stąd zielone liście i łodygi czosnku mogą być też stosowane jako pasza dla zwierząt (Kamruzzaman i in. 2011).

Odpady kapusty w postaci zewnętrznych liści pozostawianych na polu oraz pozostałych zewnętrznych liści i rdzeni usuwanych w zakładzie przetwórstwa spożywczego to kolejny rodzaj odpadów, które mogą być stosowane w żywieniu zwierząt. Są preferowane jako pasza dla przeżuwaczy w postaci świeżej, jako mączka (po wysuszeniu i zmieleniu) lub jako kiszonka (po zwiędnięciu) [Bakshi i in. 2016]. Odpady kapusty są potencjalną paszą dla królików (Tam i in. 2009). Ze względu na wysoką zawartość białka mogą być również używane do karmienia drobiu (Singh i Saraswat 2000).

Odpady grochu w postaci pustych strąków, winorośli i słomy grochowej bądź jako odpady powstałe przy przetwarzaniu grochu w zakładach przetwórczych (niedojrzałe, połamane lub niewymiarowe nasiona oraz nasiona przegrzane podczas procesu konserwowania albo odwodnienia) są bogate w skrobię i mogą być wykorzystywane jako pasza dla przeżuwaczy (Weiss 1992; Corbett i in. 1995; Ajila i in. 2012). Mogą być włączone do koncentratów dla krów karmiących (Barnes i in. 2002), jak również do pożywienia drobiu, bez wpływu na wzrost i wydajność paszową (Khirwar i in. 1980).

2.2. Odpady owocowe

Kolejnym odpadem poprodukcyjnym z przemysłu owocowego są wyłoki owocowe, będące tanim oraz łatwo dostępnym materiałem odpadowym wykorzystywanym do różnych celów (Tarko i in. 2012). W tabeli 2.2 zestawiono wybrane odpady owocowe i zawarte w nich związki bioaktywne.

TABELA 2.2. Związki bioaktywne występujące w odpadach owocowych

Związki/metabolity	Źródła	Bibliografia
Antocyjany	wyłoki z aronii	Oszmiański 2002, Zawirska 2007
Kwas α -linolenowy (omega-3), kwas linolowy (omega-6), tokoferole, polifenole, sterole i karotenoidy	wyłoki i nasiona jeżyn	Radočaj i in. 2014
Kwas chlorogenowy, kwas galusowy, florydzydina, katechina, kwercetyna	wyłoki z jabłek	Grigoras i in. 2013
Polifenole	wyłoki z jabłek	Kowczyk-Sadowy i in. 2018
Polifenole, antocyjany	wyłoki żurawiny	Oszmiański i in. 2016
Związki fenolowe	osady czerwonego wina	Matos i in. 2019
Galusan-3-O-epikatechiny, epikatechina, katechina, antocyjany, proantocyjanidyny, resweratrol	wyłoki z winogron	McCullough i in. 2012, Georgiev i in. 2014
Antocyjany, kwercetyny, kwas kumarowy	skórki borówki czarnej	Riihinen i in. 2008
Antocyjany, flawonole	skórki borówki czarnej	Fidaleo i in. 2016
Kwas galusowy, kwas p-kumarowy, hesperytyna, naringenina, glikozylowane formy hesperytyny i naringeniny, kwas benzoesowy, kwercetyna w glikozylowanej postaci rutynosydu kwercetyny	wyłoki z cytryny i skórki z cytryny	Di Donato i in. 2018
Polifenole	skórki z cytryny	Singh i Immanuel 2014, Pagliara i in. 2019
Polifenole	skórki z granatu	Singh i Immanuel 2014
Polifenole	skórki z pomarańczy	Singh i Immanuel 2014
Polifenole	pulpa z bananów	Someya i in. 2002, Sonia i in. 2016
Polifenole, galokatechina, dopamina	skórki bananów	Someya i in. 2002, Nguyen i in. 2003, Sonia i in. 2016
Polifenole	łuski kawy	Bondesson 2015

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Najpowszechniejszą metodą wykorzystania wytlóków jest ich użycie jako paszy, ze względu na wysoką zawartość takich składników, jak: kwasy organiczne, sacharydy, białka, związki mineralne, lipidy oraz witaminy (Świątkiewicz i Koreleski 2003; Misiura 2008). Efektem ich zastosowania jest zmniejszenie kosztów żywienia zwierząt. Dodatek wytlóków owocowych podnosi walory dietetyczne mieszanek paszowych poprzez wzrost ilości monomerów antocyjanowych oraz zdolności sorpcyjnych. Według Ajili i współpracowników (Ajila i in. 2015) sfermentowane wytloki jabłkowe włączone do diety świń są produktem odżywczym i poprawiają wydajność wzrostu zwierząt.

Suszone wytloki owocowe zwiększają wartość żywieniową mieszanki paszowej dla zwierząt monogastrycznych, wpływając korzystnie na wyniki produkcyjne (Suárez i in. 2010; Sehm i in. 2011; Fotschki i in. 2014; Pieszka i in. 2015; Pieszka i in. 2017). Wytloki z owoców bądź otrzymane z nich ekstrakty mogą stanowić alternatywę dla syntetycznych antyutleniaczy, skutecznie chroniąc przewód pokarmowy oraz tkanki przed szkodliwym działaniem procesów oksydacji, jak również mogą działać stymulująco na rozwój prawidłowej mikroflory jelit (Juśkiewicz i in. 2015; Pieszka i in. 2017).

Obecnie odnotowuje się coraz większe zainteresowanie odzyskiwaniem polifenoli i antocyjanów z **wytlóków czarnej porzeczki, aronii, wiśni, maliny, truskawki, żurawiny, czarnej jagody i czerwonych winogron** (Oszmiański 2002; Zawirska 2007). Podczas tłoczenia większość związków barwnych pozostaje w wytlókach, np. wytloki z aronii są doskonałym surowcem do produkcji barwników antocyjanowych. Stwierdzono, że sok z aronii zawiera 34–40% całkowitej ilości antocyjanów znajdujących się w owocach, tak więc większość z nich (aż 60–66%) pozostaje w wytlókach (Zawirska 2007). Wyniki badań prowadzonych przez Oszmiańskiego (2002) wykazały, że średnia zawartość związków fenolowych w soku z aronii po pasteryzacji wynosi $3729,1 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, podczas gdy w wytlókach aż $10\,583,3 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Odpady w postaci wytlóków, nasion jeżyn (*Rubus fruticosus* L.) i malin (*Rubus idaeus* L.) oprócz kwasów linolowych (omega-6) i α -linolenowych (omega-3) są również bogate w związki bioaktywne, takie jak tokoferole, fenole, sterole i karotenoidy, które są znane z właściwości przeciwutleniających (Radočaj i in. 2014).

Wytloki są jednym z odpadów powstających w zakładach przetwórstwa owocowo-warzywnego, który stanowi 20–25% przerabianego surowca (Król i Nawirska 2003; Zawirska 2007), a według Kumidera (1996) aż 10–35% masy przetworzonego surowca. Każdego roku produkuje się około 70 mln t jabłek (Massias i in. 2015). Według danych GUS w Polsce w 2019 r. zebrano ok. 3 mln t tych owoców, wykorzystywanych w znacznej mierze do produkcji soku jabłkowego, cydru, dżemu, octu itp., w wyniku czego powstają olbrzymie ilości wytlóków. Przykładowo, jak podają Kammerer i współpracownicy (Kammerer i in. 2014), w Niemczech rokrocznie powstaje od 200 do 250 t mokrych wytlóków jabłkowych, a w 2010 r. przewidywano, że ich ogólna globalna produkcja przekroczy 3600 t (Kammerer i in. 2014). Wytloki są materiałem nietrwałym

i niestabilnym ze względu na wysoką zawartość wody (nawet do 73%) i cukrów, co może prowadzić do szybkiego wzrostu zanieczyszczeń mikrobiologicznych w czasie przechowywania (Kumider 1996; Kołodziejczyk i in. 2007).

Wytłoki jabłkowe składają się głównie ze skóry i mięszu (95%), nasion (2–4%) i łądy (1%). Według O'Shea i współpracowników (O'Shea i in. 2015) przy wilgotności 9,0% zawierają one 2,27% tłuszczu, 2,37% białka, 1,6% popiołu, 84,7% węglowodanów, 5,6% skrobi, 54,2% cukru ogółem, a także duże ilości wapnia, potasu i magnezu. Dhillon i współpracownicy (Dhillon i in. 2013) podają, że w składzie chemicznym wytłoków znajdują się: azot całkowity ($6,8 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$), węgiel ogólny ($6,8 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$), celuloza ($127,9 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$), hemiceluloza (od 7,2 do $43,6 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$), lignina (od 15,3 do $23,5 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$), pektyny (3,5–14,3%), węglowodany (48,0–83,8%), błonnik (4,7–51,1%), białko (2,9–5,1%), lipidy (1,2–3,9%), cukry redukujące (10,8–15,0%), w tym glukoza (22,7%), fruktoza (23,6%), sacharoza (1,8%), arabinoza (14–23%), galaktoza (6–15%) i ksyloza (1,1%). Dodatkowo zawierają wiele składników mineralnych, w tym wapń (0,06–0,1%), żelazo (od 31,8 do $38,3 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$), magnez (0,02–0,36%) i fosfor (0,07–0,076%) [Dhillon i in. 2013].

Skład wytłoków zależy jednak od odmiany jabłek oraz stopnia ich dojrzałości (Kosmala i Kołodziejczyk 2006; Perussello i in. 2017). W jabłkach występują polifenole, które w ponad 50% składają się z procyanidyn należących do flawonoli. Resztę stanowią natomiast glikozydy kwercetyny, kwasy fenolowe oraz chalkony, takie jak florydzyina i florentyna (Kołodziejczyk i in. 2007). Procyanidyny występują głównie jako trzy dimery: procyanidyna B1, B2 i B5, a także jako trimer C1. Zawartość tych związków zależy od odmiany jabłoni i warunków uprawy owoców oraz części jabłka. W skórce występuje więcej procyanidyn czy glikozydów kwercetyny niż w mięszu (Kosmala i Kołodziejczyk 2006).

Zawartość wielu cennych składników, takich jak węglowodany, białka, substancje mineralne, związki pektynowe, błonnik i tłuszcze, sprawia, że są one doskonałym materiałem na paszę dla zwierząt (Kumider 1996; Świątkiewicz i Koreleski 2003; Oszmiański i Wojdyło 2005; Zawirska 2007), np. w połączeniu z innymi odpadami poprodukcyjnymi, jak otręby owsiane (Bakier i in. 2015).

Ze względu na dużą zawartość związków węgla i azotu, a także śladową ilość metali ciężkich wytłoki jabłkowe na niewielką skalę są wykorzystywane jako substrat do produkcji biogazu (Krajewska i Miłek 1988; Jewell i Cummings 1994). Nawet 80% materii organicznej wytłoków może się przekształcić w substytut naturalnego gazu o wartości energii $10\text{--}30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (Jewell i Cummings 1994). Są wykorzystywane także jako pożywki dla bakterii produkujących kwas mlekowy (Kumider 1996; Gullón i in. 2007). Z uwagi na wysoką zawartość cukrów fermentacyjnych (7,7%) używa się ich jako surowca do produkcji etanolu (Rycerska 1985; Chatanta i in. 2007; Raganati i in. 2015). Według Rycerskiej (1985) ze 100 kg wytłoków możliwe jest uzyskanie ok. 4,4 l czystego, 100-procentowego spirytusu.

Wytłoki jabłkowe mogą być również wykorzystywane jako surowiec do pozyskiwania błonnika (Borycka i Górecka 2001; Nawirska i Uklańska 2008; Kumar i Chauhan 2010; Tarko i in. 2012; Rana i in. 2015), pektyn (Krajewska i Miłek 1988;

Fronc i Nawirska 1994; Borycka 1999; Świetlikowska 2008; Hromádková i in. 2008; Kumar i Chauhan 2010; Rana i in. 2015), jak też jako dodatek przy wypieku ciast i wyrobów cukierniczych, który wyraźnie zwiększa wodochłonność ciasta surowego, a także gęstość gotowego wypieku (Kołodziejczyk i in. 2007). Wytłoki są również źródłem prozdrowotnych polifenoli i antocyjanów (Fronc i Nawirska 1994; Velioglu i in. 1998; Borycka 1999; Oszmiański i Wojdyło 2005; Zawirska 2007; Kumar i Chauhan 2010; Kalinowska i in. 2014; Rana i in. 2015) oraz cennych produktów biotechnologicznych, które mogą być np. stosowane w produkcji biopolimerów (Stredansky i Conti 1999; Vendruscolo i Ninow 2014).

Po ich przetworzeniu, np. do postaci kompostu, mogą być wykorzystywane jako nawóz do nawożenia użytków rolnych (Krajewska i Miłek 1988; Oszmiański i Wojdyło 2005; Zawirska 2007; Daniel i in. 2010). Bezpośrednie zastosowanie w formie nawozu może być szkodliwe ze względu na zawartość metali ciężkich, toksycznych związków organicznych oraz mikroorganizmów chorobotwórczych (Daniel i in. 2010).

Kompozycje błonnikowe z wytlóków jabłkowych mogą być używane jako sorbenty metali ciężkich, służące poprawie jakości zdrowej żywności (Larrauri 1999; Borycka i Górecka 2001; Zawirska i Kwaśniewska 2004; Tarko i in. 2012). Korzysta się z nich również przy produkcji peletu opałowego (Wojdalski i in. 2016) lub komponentu peletu opałowego w mieszaniu z wysortem zbożowym oraz trocinami dębowymi (Stolarski 2006) albo z otrębami owsianymi (Obidziński i in. 2016).

Proces produkcji wina generuje duże ilości odpadów pozwalających na odzyskiwanie z nich związków bioaktywnych z możliwością wykorzystania ich do produkcji kosmetyków. Ekstrakty z osadów czerwonego wina mają wysoką zawartość związków fenolowych (trzy–sześciokrotnie wyższą niż ekstrakty z wytlóków z winogron) i wykazują najwyższą zdolność przeciwutleniającą, są też najsukutekniejszymi inhibitorami elastazy i tyrozynazy (Matos i in. 2019).

Wytłoki z winogron stanowią około 20% masy winogron i zawierają głównie flawonoidy (epikatechinę, katechiny, antocyjany i proantocyjanidyny) i stilbeny w postaci resweratrolu. Mają szereg właściwości biologicznych: przeciwnowotworowych, przeciwwirusowych, przeciwdrobnoustrojowych, kardioprotekcyjnych, neuroprotekcyjnych, hepatoprotekcyjnych, przeciwzapalnych i przeciwutleniających (McCullough i in. 2012; Georgiev i in. 2014).

Według Fidalea i współpracowników (Fidaleo i in. 2016) bioaktywne polifenole (zwłaszcza antocyjany i flawonole) wyekstrahowane z frakcji skórki **odpadów po przeróbce borówki czarnej**, z zastosowaniem wodnego roztworu etanolu jako rozpuszczalnika, można z powodzeniem wykorzystać jako cenne składniki funkcjonalne w farmacji, jako nutraceutyki i produkty kosmetyczne. Riihinen i współpracownicy (Riihinen i in. 2008) stwierdzili, że zawartość antocyjaniny, kwercetyny i kwasów hydroksycynamonowych w skórce owoców borówki czarnej jest ponad 20 razy wyższa niż w miąższu.

2.3. Odpady zbożowe

W tabeli 2.3 zestawiono wybrane odpady zbożowe i zawarte w nich bioaktywne związki.

TABELA 2.3. Związki bioaktywne występujące w odpadach zbożowych

Związki/metabolity	Źródła	Bibliografia
Związki fenolowe	łuska jęczmienna	Färcaş i in. 2013
Związki fenolowe	otręby pszenne	Klepacka i Fornal 2008
Flawonoidy, kwasy fenolowe, skondensowane taniny, fitosterole, fagopiryny i tokoferole	łuska gryki	Sun i Ho 2005, Dziedzic i in. 2009
Rutyna, kwercetyna, orientyna, izoorientyna i witeksyna	łuska gryki	Chłopicka 2008, Van Hung i Morita 2008
Związki fenolowe: rutyna, kwercetyna, orientyna, izoorientyna, witeksyna, izowiteksyna, taniny, fitosterole i fagopiryny	łuska gryki	Dietrych-Szóstak 2006, Jiang i in. 2007, Christa i Soral-Śmietana 2008, Gąsiorowski 2008

ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

Wytłoki rzepakowe (tzw. makuchy) są bogatym źródłem białka i aminokwasów siarkowych (Hanczakowska 2006). W zależności od wilgotności ziarna poddanego tłoczeniu oraz rodzaju zastosowanej aparatury mogą zawierać od 9% do 21% tłuszczu, przy równoczesnej zawartości białka 25–35% (Smulikowska 2004). Jak wynika z badań Pastuszeńskiej (1992), na wartość pokarmową makuchów wpływa przede wszystkim zawartość glukozyolanów. Według Polskich Norm w nasionach powinna ona być niższa niż 25 $\mu\text{M/g}$ suchej masy beztłuszczowej. Należy jednak pamiętać, że po wyciśnięciu oleju na zimno ich koncentracja w wytlókach się zwiększa. Obniżeniu strawności białka przez obecne w makuchach włókno można częściowo zapobiec, dodając odpowiednie enzymy (Meng i in. 2002). W paszy zawierającej srutę sojową i rzepakową z dodatkiem fitazy Liao i współpracownicy (Liao i in. 2005) stwierdzili tendencję wzrostową pozornej jelitowej strawności białka i aminokwasów. Innym roślinnym produktem ubocznym powstającym przy produkcji biopaliw z rzepaku jest glicerol. Ze 100 kg oleju rzepakowego powstaje ok. 1 kg gliceryny (Kijora i in. 1995). Pomimo stosunkowo niskiej kaloryczności glicerol można stosować jako dodatek paszowy dla zwierząt gospodarskich. Ze względu na swój słodki smak poprawia on spożycie paszy i jest chętnie jedzony zwłaszcza przez zwierzęta młode (Simon i in. 1997).

Produktami ubocznymi powstającymi przy zbiorze ziarna kukurydzy są pozbiorowe **odpady kukurydzy** w postaci łuski i jedwabiu ($5,56 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$), łodyg i liści ($30 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$) oraz męskich pąków ($3,13 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$) [Bakshi i in. 2016]. Wykorzystanie tych odpadów jako paszy dla przeżuwaczy powoduje dodatnią retencję składników odżywczych i średni dzienny przyrost masy mięśniowej, co sugeruje wysoką wartość odżywczą paszy (Akinbamijo i in. 2003; Wadhwa i in. 2018).

Żyto (*Secale cereale* L.) i jego pełnoziarniste przetwory (szczególnie w postaci chleba razowego), zawierające m.in. różne składniki pokarmowe, błonnik, witaminy i minerały, odgrywają ważną rolę w żywieniu człowieka, dietetyce oraz profilaktyce niektórych chorób cywilizacyjnych, ponieważ pozytywnie wpływają na efekty fizjologiczne szczególnie związane z metabolizmem glukozy i zapaleniami przewodu pokarmowego (Pihlav i in. 2015). Jak twierdzą naukowcy (Michalska i in. 2007; Nyström i in. 2007; Heiniö i in. 2008; Landberg i in. 2008), wiele cennych składników, w które obfituje żyto (kwas fenolowy, alkilorezorcynole i lignany), jest skoncentrowanych głównie we frakcji otrębowej jego ziarna. Ziarno żyta zawiera ogółem ok. 17% błonnika (Shewry i Bechtel 2001), a w otrębach żytnich jest go aż do 39% (Wójtowicz i in. 2014).

Otręby żytnie pod względem morfologicznym składają się z okrywy owocowej i warstwy aleuronowej z okrywą nasienną, z domieszką rozdrobnionego zarodka i bielma (Harasym 2011). Wyróżnia się otręby chude, charakteryzujące się niską zawartością cząstek bielma wraz z wysokim udziałem okrywy owocowo-nasiennej, oraz otręby pełne, ze znaczną ilością bielma i z niską zawartością okrywy nasiennej (Harasym 2011). Otręby żytnie stanowią 10% ziarna żyta i w procesach mielenia ziarna na mąkę są oddzielane jako pozostałość (Bushuk 2004; Arendt i Zannini 2013).

Według Kamal-Eldin i współpracowników (Kamal-Eldin i in. 2009) zawartość błonnika pokarmowego w otrębach żytnich waha się od 41% do 48% suchej masy, a zawartość skrobi od 13% do 28%. Około 50% tego błonnika to arabinoksylany (AX), reszta to mieszanina β -glukanu, ligniny, celulozy i fruktanu. Zawartość popiołu w otrębach żytnich jest nie wyższa niż 2,8%. Są one również bogate w białko, którego zawartość wynosi 14–18%, podczas gdy w mące żytniej jest go znacznie mniej – od 5% do 16% (Delcour i Poutanen 2013). Otręby żytnie są stosunkowo bogate w związki fenolowe o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak lignany i kwasy fenolowe (Liukkonen i in. 2003), jak też są dobrym źródłem steroli roślinnych (Nyström i in. 2007).

Z uwagi na dużą zawartość błonnika pokarmowego otręby żytnie znalazły zastosowanie jako dodatek do żywności wspomagający perystaltykę jelit oraz obniżający gęstość energetyczną pożywienia, dający dłuższe uczucie sytości (Śmiechowska i Jurasz 2014). Dzięki właściwościom wiążącym (lepiszczowym) otręby żytnie są wykorzystywane w procesach granulacji ciśnieniowej, w produkcji granulatu, jako dodatek zmniejszający nakłady energetyczne na jego wytworzenie i poprawiający jego jakość (Szyszlak-Bargłowicz i in. 2011; Zajac i Szyszlak-Bargłowicz 2011; Obidziński i in. 2019b).

2.4. Odpady zielarskie

Odpady zielarskie powstają w przedsiębiorstwach zielarskich podczas procesu przetwarzania ziół, ich pakowania i produkcji z nich preparatów spożywczych, leczniczych i kosmetycznych, ale także przy obróbce tych roślin, np. przy uszlachetnianiu

i ostatecznym sortowaniu przed suszeniem oraz podczas rozdzielania i pakowania wysuszonych ziół. Mogą być również wykorzystywane jako nawóz naturalny do użytkowania gleby. Najpopularniejsze są odpady z pokrzywy.

Na rys. 2.2 przedstawiono kwiatostan pokrzywy zwyczajnej oraz jej szczytową część.



RYŚ. 2.2. Pokrzywa zwyczajna: a) kwiatostan, b) szczytowa część pędu rośliny

ŹRÓDŁO: *Wikipedia*, strona internetowa, pl.wikipedia.org/wiki/Pokrzywa_zwyczajna (fot. autorstwa Frank Vincentz – Praca własna, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2513952>) [dostęp: 8.08.2019]; b) fot. klimkin z Pixabay.

Ze znanych dotychczas doniesień literatury (Činčura i in. 1990; Ożarowski i Rumińska 1990; Akbay i in. 2003; Guil-Guerrero i in. 2003; Kavtaradze i Alaniya 2003; Nowak 2004; Chrubasik i in. 2007; Nartowska 2007; Różański 2007; HMPC 2009; Pieszak i Mikołajczak 2010; Uluata i Özdemir 2012; Mihaljev i in. 2014; Orčić i in. 2014; Kregiel i in. 2018) wynika, że zarówno w ziele pokrzywy, jej nasionach, korzeniach, jak i liściach znajduje się wiele związków biologicznie czynnych, witamin oraz biopierwiastków. Zawiera też ona inne związki organiczne, m.in. acetylofenon, acetylocholinę, aglutyninę, alkaloidy, kwasy: masłowy, kawowy, kumarowy, mrówkowy, bursztynowy, palmitynowy, pantotenowy, neochlorogenowy, octowy, szczawiowy, fosforowy, kawoilojabłkowy, glikolowy, linolowy i linolenowy, chlorofil, cholinę, folacynę, histaminę, kemferol, astragalinę, koproporfirynę, lektynę (0,05–0,6%), lecytynę, lignany, kwercetynę, skopoletynę (0,0001–0,01%), serotoninę, sterole: β -sitosterol (0,2–1%), stigmasterol, kampesterol oraz terpeny, wiolaksantynę, ksantofil, witaminy A, C (do 600 mg%), E i K, antocyjany, fruktozę, galaktozę, glukozę, mio-inozytol, maltozę czy rafinozę.

Pokrzywa zawiera 9–21% włókna surowego (86,5% włókna uzyskanego z tej rośliny stanowi celuloza) i 21–23% białka surowego (ogólnego). Nasiona pokrzywy zwyczajnej to bogate źródło oleju – jego ilość określono na poziomie 30,68%. Składa się on z wielonienasyconych, jednonienasyconych i nasyconych kwasów tłuszczowych

z przewagą kwasów linolowego i oleinowego (Uluata i Özdemir 2012). Substancje obecne w pokrzywie zwyczajnej mogą uzupełniać składniki niedoborowe w organizmie ludzkim, niezbędne w wielu szlakach metabolicznych (Pieszak i Mikołajczak 2010).

W liściach pokrzywy zwyczajnej występują: chlorofil, karoten, taniny, witamina B₂, kwas pantotenowy oraz garbniki i flawonoidy, a także składniki lotne (2-metyloheptanon), kwasy organiczne i znaczne ilości minerałów, głównie wapń, magnez, żelazo i krzem (Pieszak i Mikołajczak 2010). Z kolei w korzeniach pokrzywy znajdują się: skopoletyna, sterole, kwasy tłuszczowe, polisacharydy – ok. 0,85% (arabinogalak-tany, glukan, glukogalakturnoniany), przyswajalna krzemionka, garbniki, ceramidy, sfingozyna, monoterpeneole i ich glikozydy, lignany oraz izoletkiny. We włoskach pokrywających pokrzywę występują: kwas mrówkowy, histamina, serotonina, leukotrieny oraz acetylocholina, które wywołują pieczenie po ich dotknięciu (Schöttner i in. 1997; Różański 2007; Pieszak i Mikołajczak 2010).

Pokrzywę bardzo często wykorzystuje się w ziołolecznictwie, kuchni, kosmetyce, a także w przemyśle (Pieszak i Mikołajczak 2010). Zalicza się ją do roślinnych akwaryetyków, czyli leków wzmagających diurezę wodną, jak również środków stosowanych w leczeniu stanów zapalnych i zakażeń bakteryjnych układu moczowego (Lutomski i Hasik 2000). Liści pokrzywy używa się jako pożywnego suplementu diety, środka wspomagającego odchudzanie (Ji i in. 2009). Może być też spożywana w postaci gotowanej, dodawana, podobnie jak świeże warzywa, do zup lub do sałatek warzywnych (Adhikari i in. 2016). Dojrzałe liście są wykorzystywane do produkcji półtwardego sera kornwalijskiego oraz sera świeżego (Fiol i in. 2016).

Wysoka zawartość związków o silnych właściwościach przeciwutleniających, głównie polifenoli (Krauze-Baranowska 2005), sprawia, że ekstrakty z pokrzywy działają przeciwnowotworowo, obniżają ryzyko zachorowania na choroby serca oraz hamują tempo niekorzystnych zmian związanych ze starzeniem się organizmu (Sroka i in. 2005; Uluata i Özdemir 2012). Ekstrakt z pokrzywy, ze względu na zawartość związków czynnych, m.in. pochodnych tyrozyny, wykazuje działanie przeciwhistaminowe, hamując aktywność enzymów kilku kluczowych reakcji zapalnych powodujących objawy alergii sezonowej (Roschek i in. 2009; Bisht i in. 2012). Dzięki zawartości inhibitorów elastazy leukocytowej, cyklooksygenazy oraz 5-lipooksygenazy pokrzywa działa przeciwbólowo i przeciwzapalnie (Gutowska i in. 2014; Jakubczyk i in. 2015), przynosi ulgę w bólach reumatycznych (Hajhashemi i Klooshani 2013; Jakubczyk i in. 2015), znalazła też zastosowanie przy leczeniu zaburzeń oddawania moczu, towarzyszących przerostowi gruczołu krokowego (Jakubczyk i in. 2015). Ma korzystny wpływ na niektóre czynniki ryzyka sercowo-naczyniowego. Preparaty z kłączy i korzeni pokrzywy obniżają poziom cholesterolu, lipidów i glukozy we krwi (Ahangarpour i in. 2012; Mobaseri i in. 2012; Jakubczyk i in. 2015).

Wyciągi z pokrzywy są stosowane jako naturalny środek antyseptyczny i przeciwbakteryjny (Singh i in. 2013), przy niewydolności wątroby oraz w zapobieganiu uszkodzeniom jej struktury (Oguz i in. 2013; Yilmaz i in. 2014). Można je również przyjmować w celu zmniejszenia utleniania lipidów i wzmocnienia funkcjonalności

produktów mięsnych (Ahmadi i in. 2014; Aksu i in. 2015). Aktywne związki zawarte w pokrzywie mogą działać jako środek wykrztuśny (przy dolegliwym kaszlu) oraz mają właściwości przeciwwirusowe (AlShuwayeb i Al-Khatib 2013).

Ruń łąkowa z udziałem pokrzywy charakteryzuje się niską zawartością włókna, a wysoką białka i wapnia, co sprawia, że jest ona wartościowym materiałem paszowym, wykorzystywanym w żywieniu drobiu i trzody chlewnej (Trąba 1994). Upreti i współpracownicy (Upreti i in. 2012) twierdzą, że aminokwasy zawarte w suszonej pokrzywie są lepsze odżywczo w porównaniu z analogicznymi występującymi w lucernie.

Perz właściwy (*Agropyron repens* [L.] syn. *Elymus repens* [L.] Gould, *Triticum repens* [L.]) to bylina należąca do rodziny wiechlinowatych (*Poaceae*), dawniej trawy (*Gramineae*) [Czapska-Pietrzak i in. 2017]. Jest pospolitą rośliną zielną występującą na całej półkuli północnej (Widy-Tyszkiewicz 2011; Czapska-Pietrzak i in. 2017), znaną również jako perz pełzający. Można go spotkać w Europie i Azji, na obszarach o klimacie kontynentalnym i subkontynentalnym. W Polsce jest to roślina bardzo pospolita na całym niżu i w niższych położeniach górskich (*Atlas roślin*, strona internetowa, <https://atlas.roslin.pl/plant/8453> [dostęp: 7.08.2019]), gdzie często traktowana jest jako uciążliwy chwast (Martyniuk i in. 2017).

Kłącza perzu właściwego (*Graminis rhizoma* – kłącze perzu [FP X], syn. *Agropyri repentis rhizoma*) zbierane są wiosną lub jesienią, zwykle podczas prac agrotechnicznych przy oczyszczaniu pól z tego uciążliwego, trudnego do wyłupienia chwastu. Jak podają Matławska (2006) i Kohlmünzer (2007), kłącze perzu jest walcowate, jasnożółte, lśniące, o grubości do 3 mm i długości nawet do 1 m, puste w międzywęźlach i pełne w węźlach. Ma słodkawy smak i jest pozbawione zapachu. Na powierzchni kłączy znajdują się resztki korzeni przybyszowych, a czasem łuskowate liście, usuwane przed dopuszczeniem surowca do obrotu farmaceutycznego.

Kłącza perzu zawierają: sacharydy (fruktozę 3%, glukozę, alkohole cukrowe – 2–3% mannitolu i inozytolu), substancje śluzowe (10%), pektynę, trytycynę (3–10%), glikozydy cyjanogenne, flawonoidy, saponiny, olejki eteryczne i substancje lotne (0,01–0,05%), 25% monoterpénów (m.in. karwakrol, karwon, trans-anetol, tymol i mentol) i 0,85% seskwiterpénów. Inne składniki to: glikozyd wanilinowy, żelazo ($3,78\text{--}6,84\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), cynk ($7,12\text{--}10,80\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) i różne minerały oraz duże ilości krzemionki (Buckley i in. 1995; Decker i in. 2000; Wichtl 2004; Arceusz i in. 2009; Al-Snafi 2015; Piekut 2018). W kłączach perzu występują głównie hydroksylowe pochodne kwasów benzoowego, fenylooctowego i fenylopropionowego (np. kwas p-hydroksybenzoowy, wanilinowy, p-kumarowy, chlorogenowy) oraz estry kwasu p-kumarowego (najczęściej ester heksadecylowy kwasu p-kumarowego) [Whitehead i in. 1982; Koetter i in. 1993; Koetter i in. 1994; Petrova i in. 2009; Piekut 2018].

Nasiona i część nadziemna perzu zawierają: 12% oleju, 10% śluzu, saponiny, alkohole cukrowe (mannitol, inozytol – od 2% do 3%), olejek eteryczny z poliacetylami lub karwonem (od 0,01% do 0,05%), niewielkie ilości glikozydu wanilinowego, wanilinę, kwasy fenolowe, kwas krzemowy i krzemiany (Deane 2017). Wartość odżywczą

perzu stanowią: sucha masa – 95%, materia organiczna – 88,7%, białko – 8,9%, błonnik – 34,3%, ekstrakt eterowy – 1,44%, popiół – 11,2% i węglowodany – 8,96%. Wartość energetyczna zaś wynosi $4285,1 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Maheri-Sis i in. 2008).

Według Barnes i współpracowników (Barnes i in. 2002) do celów leczniczych wykorzystywany jest występujący w perzu olejek eteryczny (0,01–0,05%), składający się głównie z monoterpenów (karwakrol, karwon, trans-anetol, tymol, mentol), seskwiterpenów, bezwodnika kwasu 2-heksylo-3-metylomaleinowego oraz kapilenu (agropyren).

Wyciąg z kłącza perzu ma potwierdzone działanie przeciwcukrzycowe, obniża poziom cukru we krwi (Eddouks i in. 2005). Jest również skuteczny przy schorzeniach dróg moczowych, głównie jako środek diuretyczny, m.in. w chorobach układu moczowego (Ballabh i in. 2008; Beydokthi i in. 2017). Wodny ekstrakt kłącza dzięki zawartości inozytolu zmniejsza poziom cholesterolu i trójglicerydów w osoczu krwi (Maghrani i in. 2004). Krem zawierający wyciąg z perzu działa przeciwzapalnie i przyspiesza odnowę skóry (Petrova i in. 2009). Ze względu na obecność fruktanów kłącze perzu może być stosowane jako substancja prebiotyczna oraz jako źródło fruktozy dla diabetyków (Matławska 2006). Napary z kłącza perzu, dzięki zawartości manitolu i polisacharydów, wpływają na regulację wypróżnień (PDR 2000), a obecność śluzu łagodzi podrażnienia górnych dróg oddechowych (Widy-Tyszkiewicz 2011; Czapska-Pietrzak 2017). Nie są znane efekty uboczne działania ekstraktów z kłącza perzu, jak też interakcje z innymi lekami (German Commission E Monograph 1990; Czapska-Pietrzak i in. 2017).

Kłącze perzu, ze względu na swoje właściwości, może być stosowane jako dodatek do pasz leczniczych.

3. Pasze i wymogi jakościowe dotyczące ich produkcji

Pasza (karma) to produkt pochodzenia roślinnego, zwierzęcego oraz mineralnego, a także substancje otrzymywane w wyniku przemian chemicznych (mocznik) lub biologicznych (drożdże paszowe), bogate w składniki pokarmowe, będące pożywieniem dla zwierząt hodowlanych. Warunkiem uznania danego produktu za paszę jest odpowiednia zawartość w nim składników pokarmowych – białek, węglowodanów, tłuszczów, związków mineralnych i witamin – w formie przyswajalnej dla zwierząt (Brzóska i Podkówa 2004).

Ustawa z 23 sierpnia 2001 r. o środkach żywienia zwierząt (Dz.U. z 2001 r., nr 123, poz. 1350) wprowadziła pojęcie środków żywienia zwierząt, do których zaliczono pasze, dodatki paszowe i premiksy. Do grupy pasz zakwalifikowano materiały paszowe i mieszanki paszowe. Powyższą ustawę zastąpiono ustawą z 22 lipca 2006 r. o paszach (Dz.U. z 2006 r., nr 144, poz. 1045), mającą liczne odwołania do rozporządzeń Parlamentu Europejskiego (z 22 sierpnia 2003 r., nr 1831/2003, oraz z 28 stycznia 2002 r., nr 178/2002).

Poniżej przywołano najważniejsze pojęcia i definicje zawarte we wcześniej wymienionych przepisach prawnych:

- pasza – „oznacza substancje lub produkty, w tym dodatki, przetworzone, częściowo przetworzone lub nieprzetworzone, przeznaczone do karmienia zwierząt” (Rozporządzenie [WE] nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z 28 stycznia 2002 r.);
- materiały paszowe – „produkty pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego występujące w stanie naturalnym, świeże lub konserwowane albo przetworzone, substancje organiczne inne niż wymienione w grupie dodatki paszowe, substancje nieorganiczne przeznaczone w formie nieprzetworzonej lub przetworzonej do żywienia zwierząt albo do sporządzania mieszanek paszowych zawierających dodatki paszowe lub niezawierających tych dodatków, albo jako nośniki premiksów” (Ustawa o paszach, Dz.U. z 2006 r., nr 144, poz. 1045);
- dodatki paszowe – „substancje, drobnoustroje lub preparaty, inne niż materiał paszowy i premiksy, które są celowo dodawane do paszy lub wody w celu pełnienia w szczególności jednej lub więcej funkcji, takich jak: a) korzystnie wpływać na cechy paszy, b) korzystnie wpływać na cechy środków spożywczych pochodzenia zwierzęcego, c) korzystnie wpływać na ubarwienie ozdobnych ryb lub ptaków, d) zaspokajać potrzeby żywieniowe zwierząt, e) mieć korzystne skutki dla środowiska w wyniku produkcji zwierzęcej, f) korzystnie wpływać na hodowlę, cechy użytkowe lub dobrostan zwierząt, szczególnie wskutek wpływu na florę

żołądkowo-jelitową lub na strawność paszy, lub g) mieć działanie kokcydiostatyczne lub histomonostatyczne” (Rozporządzenie [WE] nr 1831/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 22 sierpnia 2003 r.);

- premiksy – „mieszanki dodatków paszowych lub mieszanki jednego lub więcej dodatków paszowych z materiałami paszowymi lub wodą, stosowanymi jako nośniki, nieprzeznaczone do bezpośredniego żywienia zwierząt” (Rozporządzenie [WE] nr 1831/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 22 sierpnia 2003 r.).

Sobczak (2013) zauważył, że uzyskanie dobrych efektów produkcji zwierzęcej jest związane przede wszystkim z ich optymalnym i racjonalnym żywieniem. Intensyfikacja produkcji mleka i mięsa wiąże się głównie z produkcją pasz. Proces żywienia poszczególnych zwierząt warunkuje ich zdrowy rozwój i płodność. Kierując świadomie żywieniem, można osiągnąć określoną użytkowość zwierząt. Pokarm przez nie spożyty podlega przemianom, których wynikiem jest przekształcenie składników paszy na składniki ciała zwierzęcia lub na energię.

Racjonalne żywienie polega na dostarczeniu w paszy wszystkich składników pokarmowych i optymalnym pokryciu zapotrzebowania zwierząt w zależności od kierunku prowadzonej produkcji zwierzęcej. W tym celu można stosować pasze pochodzenia gospodarskiego, odpadki przemysłu rolno-spożywczego oraz pasze przemysłowe. Do pierwszej grupy należą wszystkie pasze wytwarzane w gospodarstwie rolnym (jako produkcja celowa lub jako odpadki), m.in. siano, zielonki i kiszonki z upraw polowych oraz zboża i nasiona roślin strączkowych (Sobczak 2013).

W ostatnich latach hodowcy nastawieni na intensywny chów, m.in. bydła, coraz częściej zwracają uwagę na jakość pasz objętościowych, będących głównym składnikiem dawek pokarmowych (Bilik i Strzetelski 2014). Stosowanie pasz o małej wartości pokarmowej wydłuża czas opasania, skutkiem czego jest większe zużycie składników pokarmowych na potrzeby bytowe zwierząt, pogorszenie jakości kulinarnej mięsa, a w efekcie wzrost kosztów żywienia wynikający z większego zużycia pasz treściwych (Bilik i in. 2009; Litwińczuk i in. 2013).

Przepisy prawne nie podają jednoznacznych kryteriów podziału pasz, poza wcześniej opisanymi mieszankami. W praktyce istnieje jednak kilka sposobów klasyfikacji pasz, opierających się na takich kryteriach jak miejsce wytworzenia, pochodzenie, wartość pokarmowa, wilgotność, zawartość głównego składnika czy szczególne właściwości paszy. Grochowicz (1996), ze względu na miejsce wytworzenia, dzieli pasze na:

- gospodarskie – wytwarzane i skarmiane w gospodarstwie, do których zalicza się zarówno te produkowane celowo (zielonki, siano, słoma, rośliny pastewne), jak i odpadki poprodukcyjne (wszelka odpadowa masa roślinna lub zwierzęca),
- przemysłowe – wieloskładnikowe mieszaniny rozdrobnionych surowców w formie sypkiej bądź aglomerowanej.

Od dawna stosowany jest także podział pasz ze względu na ich wartość pokarmową (energetyczną). Według Jerocha i Lipca (2012) wyróżnia się **pasze objętościowe**, odznaczające się niską koncentracją składników pokarmowych w masie naturalnej, oraz **pasze treściwe**, charakteryzujące się dużą koncentracją energii i/lub białka w masie naturalnej.

Podstawowym parametrem uznawanym za wyróżniający pasze treściwe od objętościowych jest wartość energii metabolicznej. Dla pasz treściwych wynosi ona powyżej $4,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, dla objętościowych zaś poniżej $4,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ (Brzóska i Śliwiński 2011a).

Ze względu na zawartość wody pasze objętościowe można podzielić na **pasze objętościowe soczyste**, o dużej zawartości wody, ok. 70–95%, do których można zaliczyć: zielonki, kiszonki, rośliny okopowe oraz niektóre uboczne produkty przemysłu rolnospożywczego, np. świeże wysłodki buraczane, pulpę ziemniaczaną, oraz **pasze objętościowe suche**, do których należą m.in. słoma, siano i plewy (Jamroz 2015). Innymi kryteriami klasyfikacji pasz są: ilość najbardziej charakterystycznego składnika, wartość kaloryczna lub funkcje spełniane w organizmie zwierzęcym (mlekoopędne, zmiękczone albo utwardzające tkankę tłuszczową) czy posiadany skład (węglowodanowe, witaminowe) [Jeroch i Lipiec 2012; Jamroz 2015].

3.1. Podstawowe składniki pasz

Pasze, jak również same zwierzęta i produkty od nich otrzymywane (jaja, mleko, mięso), składają się z analogicznych grup substancji chemicznych: woda, popiół, węglowodany, tłuszcze i białka. Trzy ostatnie określa się jako główne składniki odżywcze. W zależności od pochodzenia, gatunku czy rodzaju produktu występują różnice w proporcjach lub stężeniu poszczególnych składników (Jeroch i Lipiec 2012). Na rysunku 3.1 przedstawiono podział składników pasz.



RYS. 3.1. Podział składników pasz

ŹRÓDŁO: Chachułowa 1997.

Woda nie jest zaliczana do składników odżywczych, pomimo że jest niezbędna do życia roślinom i zwierzętom. Chociaż nie ma żadnych właściwości budulcowych, energetycznych czy bioregulacyjnych, to tworzy środowisko, w którym zachodzą konieczne dla życia procesy chemiczne (Jeroch i Lipiec 2012). Woda jest rozpuszczalnikiem i transporterem wielu substancji odżywczych, te szkodliwe natomiast są usuwane z organizmu wraz z wodą w moczu. Poprzez pocenie się lub ziajanie razem z wodą usuwany jest nadmiar ciepła z organizmu (funkcja termoregulacyjna). Utrata 10% wody może spowodować śmierć zwierzęcia (Chachułowa 1997).

Pasze objętościowe soczyste mogą w znacznym stopniu pokrywać zapotrzebowanie zwierząt na wodę. Przeciętna zawartość wody w paszach roślinnych kształtuje się następująco (Jeroch i Lipiec 2012):

- buraki pastewne: 85–90%;
- kiszonka z kukurydzy: 65–70%;
- pasze zielone: 80–85%;
- siano: 10–14%;
- sianokiszonka: 55–65%;
- ziarna zbóż: 10–14%;
- ziemniaki: 75–80%.

Według Lipca i Pisarskiego (2010) sumę składników mineralnych znajdujących się w paszy określa się mianem **popiołu surowego**. Jest to pozostałość po spaleniu (w temperaturze 550–600°C) składników organicznych paszy, obejmująca zarówno jej mineralne składniki, jak i zanieczyszczenia, które dostały się do niej przypadkowo, np. podczas zbioru czy magazynowania.

Składniki mineralne pełnią w organizmie wiele ważnych funkcji, m.in. (Litwińczuk i Szulc 2005):

- są budulcem ciała (wapń, fosfor);
- wchodzi w skład ważnych związków organicznych: białek, hormonów, witamin, enzymów;
- regulują odczyn płynów ustrojowych i tkanek (węglany, fosforan sodu i potasu i in.);
- utrzymują właściwe ciśnienie osmotyczne w komórkach i płynach ustrojowych (głównie potas, sód, chlor);
- regulują przewodnictwo mięśniowe (wapń, magnez, sód, potas);
- aktywują niektóre związki organiczne.

Jak podają Jeroch i Lipiec (2012), składniki mineralne w żywieniu zwierząt klasyfikowane są najczęściej pod względem zawartości danego składnika (kationu lub anionu) w organizmie bądź w pokarmie. Wyróżnia się makroskładniki mineralne (średnia zawartość w organizmie przekracza 0,1 g/kg masy ciała) oraz mikroskładniki mineralne, zwane też śladowymi (o zawartości nieprzekraczającej 0,1 g/kg masy ciała). Wśród mikroskładników, dla podkreślenia krańcowo małej zawartości, wyróżnia się jeszcze ultramikroskładniki, których funkcje często są nierozpoznane i kontrowersyjne.

Do makroskładników zaliczamy: wapń, fosfor, magnez, potas, sód, chlor i siarkę. Mikroskładniki zaś to: żelazo, mangan, miedź, kobalt, jod, mangan, cynk i selen (Jeroch i Lipiec 2012).

Do **białka ogólnego** zalicza się wszystkie składniki zawierające azot, zarówno będące białkiem, jak i związki azotowe niebiałkowe. Dlatego białko ogólne dzieli się na białko właściwe (proste i złożone) oraz związki azotowe niebiałkowe (Chachułowa 1997). Do białek prostych należą te składające się wyłącznie z aminokwasów połączonych wiązaniami peptydowymi: albuminy, globuliny, protaminy, prolaminy, gluteliny i histony (Jamroz 2015). Białkami złożonymi natomiast są białka funkcjonalne, biorące udział w metabolizmie roślin i zwierząt: nukleoproteiny, fosfoproteiny, glikoproteiny, chromoproteiny i metaloproteiny. Oprócz aminokwasów zawierają grupę prostetyczną, od której przyjmują nazwę (Jamroz 2015).

Białko jest podstawą procesów życiowych i w organizmie zwierząt spełnia wiele funkcji, m.in. (Jamroz 2001):

- tworzy strukturę ciała i tkanek organizmu, wiążąc szkielet kostny, tkankę łączną, buduje mięśnie, skórę, włosy, kopyta;
- umożliwia ruch ciała i jego narządów dzięki kurczliwości włókienek białkowych w mięśniach, a także zapłodnienie, wprowadzając w ruch plemniki;
- wszystkie znane enzymy są białkami, a więc białko i specyficzność budowy cząstki białkowej decydują o charakterze i przebiegu procesów życiowych;
- białko jest transporterem wielu cząsteczek i jonów w organizmie, jak np. hemoglobina w krwinkach czerwonych przenosząca tlen;
- tworzy ochronę immunologiczną organizmu przed obcymi ciałami i cząsteczkami, np. bakteriami i wirusami.

Według Chachułowej (1997) związki azotowe niebiałkowe to proste związki zawierające azot, rozpuszczalne w wodzie. W organizmie zwierząt jest ich stosunkowo mało, więcej jest w roślinach. Zaliczane są do nich: wolne aminokwasy, proste peptydy, amidy kwasowe (np. mocznik), aminy, puryny, alkaloidy i inne. Występują one przede wszystkim w młodych roślinach, w których zachodzi intensywny proces syntezy białek. Mniej związków azotowych niebiałkowych jest w nasionach i ziarnach.

Do **węglowodanów** należą łatwo strawne związki komórek roślin (bezażotowe wyciągowe) oraz układy strukturalne określane jako włókno. Do pierwszej grupy zalicza się (Litwińczuk i Szulc 2005):

- monosacharydy (np. glukoza, fruktoza, galaktoza, mannoza);
- oligosacharydy (np. sacharoza, maltoza, laktoza);
- polisacharydy (np. skrobia, glikogen, inulina).

Związki bezażotowe wyciągowe rozkładane są w dwunastnicy przez enzymy trzustkowe, enzymy nabłonka jelit i soku jelitowego do cukrów prostych. Cukry te dostarczają zwierzęciu energii, ale mogą też służyć do syntezy tłuszczu lub glikogenu (Litwińczuk i Szulc 2005).

Zawartość włókna surowego w paszach jest tym większa, im późniejszy jest okres wegetacji roślin. W skład włókna wchodzi przede wszystkim: celuloza, hemicelulozy, pektyny oraz niebędąca węglowodanem lignina. Do frakcji tej zaliczamy również gumy, śluzy i kutynę (Dymnicka i Sokół 2001).

Zdaniem Chachułowej (1997) włókno surowe ujemnie wpływa na strawność pasz, ponieważ organizmy zwierzęce nie wydzielają enzymów mogących strawić jego składniki. Wyjątek stanowią przeżuwacze, które mogą korzystać z włókna jako źródła energii dzięki występowaniu w ich przedżołądkach bakterii trawiących celulozę. Lignina jest jednak niestrawna nawet dla tych mikroorganizmów.

Zawartość procentowa włókna surowego w przykładowych paszach (Chachułowa 1997):

- w słomach: ponad 40%;
- w sianach: 25–30%;
- w zielonkach: 3–7%;
- w okopowych: 1–2%;
- w ziarnach zbóż: 3–10%;
- w nasionach strączkowych: 6–13%.

Niewielka ilość włókna surowego w dawkach pokarmowych zwierząt jest potrzebna ze względu na funkcje regulujące pracę przewodu pokarmowego (Chachułowa 1997).

Według Lipca i Pisarskiego (2010) **tłuszcz** surowy to grupa różnorodnych składników, które nie rozpuszczają się w wodzie, ale w rozpuszczalnikach organicznych, np. benzenie, eterze, chloroformie czy benzynie. Podstawą zaliczenia związku do tłuszczu surowego jest wyłącznie ta właściwość, a nie jego budowa czy funkcja.

Tłuszcze można podzielić na (Jeroch i Lipiec 2012):

- tłuszcze proste (estry kwasów tłuszczowych i różnych alkoholi):
 - tłuszcze właściwe (estry kwasów tłuszczowych i glicerolu);
 - woski (estry kwasów tłuszczowych alkoholu mono-hydroksylowego);
- tłuszcze złożone (estry kwasów tłuszczowych i różnych alkoholi, zawierające dodatkową grupę);
- fosfolipidy (występuje w nich reszta kwasu fosforowego);
- pochodne tłuszczów (np. witamina D, cholesterol, karoteny).

Tłuszcze pełnią funkcje zarówno energetyczne, jak i strukturalne. Ich wartość energetyczna jest przeszło dwukrotnie wyższa od węglowodanów, przez co są one bardzo wydajnym źródłem energii dla zwierząt. Tłuszcze są rozpuszczalnikami witamin A, D, E i K, które dzięki nim mogą być wchłaniane i przyswajane przez zwierzęta (Chachułowa 1997).

Według Jamroz (2013) rozmieszczenie tłuszczów w różnych częściach roślin i organizmów zwierzęcych nie jest jednakowe. Najwięcej ich, jako materiału zapasowego, znajduje się w nasionach roślin oleistych (np. rzepak) i niektórych roślin strączkowych (np. soja). W ciele zwierząt najwięcej tłuszczu gromadzi się pod skórą i powłokami brzuszными.

Bardzo szkodliwe dla zwierząt (i ludzi) są tłuszcze zjełczałe. Mogą one powodować schorzenia serca oraz zmiany miażdżycowe. Jęłczeniu tłuszczów zapobiega obecność witaminy E, która ma silne właściwości przeciwutleniające (Chachułowa 1997).

3.2. Jakość pasz objętościowych

Jakość pasz objętościowych można rozpatrywać w kilku aspektach – jakości pokarmowej, odżywczej i higienicznej, w której mieści się jakość mikrobiologiczna (Brzóska i Śliwiński 2011a).

Przez jakość pokarmową rozumie się skład chemiczny i zawartość składników pokarmowych, takich jak sucha masa, białko ogólne, tłuszcz surowy, włókno surowe, włókno neutralne detergentowe, włókno kwaśne detergentowe, cukry proste i skrobia, a także składników mineralnych, w tym wapnia, fosforu, potasu, magnezu, cynku, miedzi, jodu i seleniu (Brzóska i Śliwiński 2011a). Jakość odżywcza natomiast związana jest z wartością wypełnieniową pasz oraz ze składnikami strawnymi, jak energia strawna JWB, a także białko i aminokwasy trawione jelitowo (Brzóska i Śliwiński 2011a). Z kolei jakość higieniczna dotyczy obecności lub braku w paszy chorobotwórczych bakterii z rodzaju *Salmonella* i *Listeria*, jak również toksyn pleśniowych i substancji niedozwolonych w paszach (np. dioksan), zapisanych w ustawie paszowej (Brzóska i Śliwiński 2011a).

Ogólne wymagania i procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności i pasz są normowane w krajach członkowskich Unii Europejskiej m.in. rozporządzeniem WE nr 178/2002, które definiuje pasze lub materiały paszowe jako substancje i produkty, w tym dodatki przetworzone, częściowo przetworzone bądź nieprzetworzone przeznaczone do żywienia zwierząt. W rozporządzeniu WE nr 767/2009 stwierdzono natomiast, że pasze mogą występować w formie materiałów paszowych i mieszanek paszowych, które dzielą się na pełnoporcjowe, uzupełniające i mineralne (Patyra i Kwiatek 2016).

W Polsce obowiązującym aktem prawa paszowego jest ustawa o paszach z 22 lipca 2006 r. Reguluje ona kwestie wytwarzania mieszanek paszowych, wymagania jakościowe odnośnie do materiałów i mieszanek paszowych, poziom substancji niepożądanych w paszach, zasady wprowadzania do obrotu i transportu, oznakowanie pasz luzem i pakowanych, zasady kontroli i nadzoru nad paszami oraz ich stosowanie. Ponadto ustawa określa substancje i materiały, które nie mogą być używane w żywieniu zwierząt (Patyra i Kwiatek 2016).

Zgodnie z obowiązującym prawem paszowym w Unii Europejskiej niedozwolone jest wykorzystywanie w żywieniu zwierząt w celach zootechnicznych hormonalnych stymulatorów wzrostu, związków β -agonistycznych i antybiotyków. Dodatkowo zakazano stosowania pasz uzyskiwanych w drodze modyfikacji genetycznej. Materiały paszowe muszą też odpowiadać ustalonym wymaganiom, szczególnie w zakresie maksymalnej dopuszczalnej zawartości substancji niepożądanych (np. mikotoksyn,

pestycydów, metali ciężkich, pozostałości środków ochrony roślin). Przepisy prawa paszowego nie ustalają obowiązku stosowania odpowiednich receptur mieszanek paszowych, określają natomiast ich wymagania jakościowe, które dotyczą sposobu oznakowania i treści etykiet, a także dopuszczalnej zawartości substancji niepożądanych (Jamroz 2015).

Jakość pasz objętościowych dla przeżuwaczy, w tym bydła, charakteryzują takie wskaźniki, jak (Brzóska i Śliwiński 2011b):

- zawartość suchej masy (SM);
- wartość wypełnieniowa (JWB, JWO);
- zawartość energii netto laktacji (EN) i energii netto żywca (EN);
- zawartość azotu ogólnego (TN);
- zawartość białka paszy trawionego jelitowo (BTJ);
- zawartość białka mikrobiologicznego ze względu na dostępność azotu w żwacu (BTJMN);
- zawartość białka mikrobiologicznego ze względu na dostępność energii w żwacu (BTJME);
- polisacharydy ścian komórkowych (NDF, ADF);
- cukry proste i polisacharydy skrobiowe (NFC);
- struktura fizyczna (w przypadku paszy TMR i PMR).

3.3. Pasze lecznicze

Zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1831/2003 Parlamentu Europejskiego od 1 stycznia 2006 r. antybiotyki inne niż kokcydiostatyki i histomonostatyki nie mogą być wprowadzane do obrotu i dodawane do pasz. Według obowiązujących przepisów mogą one być stosowane u zwierząt rzeźnych wyłącznie w postaci pasz leczniczych (ang. *medicated feedingstuffs*) [Patyra i Kwiatek 2016]. Ustawa – Prawo farmaceutyczne definiuje paszę leczniczą jako mieszaninę jednego lub kilku premiksów leczniczych weterynaryjnych z jedną bądź kilkoma paszami, przeznaczoną ze względu na swoje właściwości profilaktyczne albo lecznicze do podawania zwierzętom w formie niezmienionej (Dz.U. nr 144, poz. 1045 z późn. zm.).

Pasze lecznicze z antybiotykami (Przeniosło-Siwczyńska i Kwiatek 2013; Patyra i Kwiatek 2016), sulfonamidami i lekami przeciwróżyczki (Przeniosło-Siwczyńska i Kwiatek 2013) stały się jednym z nielicznych sposobów leczenia zwierząt gospodarskich i mogą być wytwarzane tylko i wyłącznie w zakładach zatwierdzonych przez Wojewódzkiego Lekarza Weterynarii (Dz.U. nr 144, poz. 1045 z późn. zm.). Mogą być produkowane i wprowadzone do obrotu jeżeli ich wytwórca wytwarza je w sposób wykluczający powstawanie niepożądanych interakcji pomiędzy premiksem, dodatkami paszowymi i innymi składnikami danej paszy. Zawartość premiksu leczniczego w produkcie pośrednim powinna być taka, aby udział tego produktu wynosił

nie mniej niż 5% i zapewniał odpowiednią dawkę substancji czynnej w paszy leczniczej, która została określona przez lekarza weterynarii w wystawionym zleceniu (Patyra i in. 2012; Patyra i Kwiatek 2016).

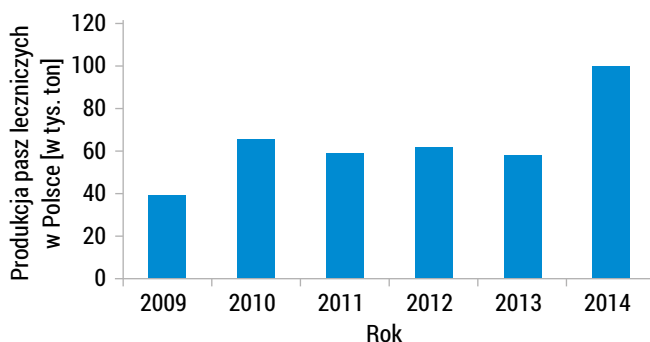
Ustawa o paszach nakazuje wyrabianie pasz leczniczych w taki sposób, aby było możliwe zachowanie homogeniczności i utrzymanie stałej zawartości substancji czynnej w 1 g tej paszy. Ponadto ich wytwarzanie musi być prowadzone przy użyciu urządzeń, których parametry, konstrukcja i rozmieszczenie umożliwiają ich czyszczenie po zakończeniu produkcji każdego asortymentu oraz uniemożliwiają zanieczyszczenie pasz i zmianę kolejności lub pominięcie określonego etapu cyklu produkcyjnego (Stulich 2007).

Zgodnie z obowiązującymi przepisami (Dz.U. nr 144, poz. 1045 z późn. zm.) pasza lecznicza jest wytwarzana na zlecenie lekarza weterynarii, który podaje jej skład ze szczególnym uwzględnieniem poziomu substancji czynnej, sposobu dawkowania i okresu karencji. Jednocześnie zapewnia jej podawanie pod swym nadzorem. Do ograniczeń używania pasz leczniczych zaliczyć można obniżone łaknienie chorych zwierząt, co w konsekwencji może prowadzić do tego, że ilość pobranej paszy, a z nią leku, będzie niedostateczna i nie przyniesie oczekiwanego efektu terapeutycznego (Pejsak i Markowska-Daniel 2009; Truszczyński i Pejsak 2011).

Stosowanie pasz leczniczych na wielkoprzemysłowych fermach, w przypadku braku ścisłego przestrzegania okresów karencji, może spowodować przekroczenie maksymalnych poziomów pozostałości substancji przeciwbakteryjnych w tkankach i produktach pochodzenia zwierzęcego. Innym ważnym aspektem podawania tego rodzaju pasz jest możliwość skażenia środowiska wydalinami i wydzielinami zwierzęcymi zawierającymi substancje czynne i produkty ich metabolizmu. Ponadto produkcja tych pasz może się przyczyniać do powstawania zanieczyszczeń krzyżowych. Dochodzi do tego w momencie, gdy linie technologiczne po produkcji pasz leczniczych czyszczone są tzw. mieszkankami czyszczącymi. Wprowadzenie do obrotu takich pasz wiąże się z możliwością nieświadomego skarmiania zwierząt dodatkami zawierającymi dawki subterapeutyczne substancji przeciwbakteryjnych (Kowalski 2008).

W Polsce pasze lecznicze są stosowane w niewielkim zakresie w porównaniu z przodującymi w tym obszarze krajami UE. Z danych zebranych przez Główny Inspektorat Weterynarii wynika, że ilość pasz leczniczych wyprodukowanych w latach 2009–2014 wzrastała – w 2009 r. produkcja wyniosła ok. 40 000 t, w 2014 r. natomiast ok. 101 000 t (rys. 3.2) [Patyra i in. 2012; Patyra i Kwiatek 2016].

Produkcja pasz leczniczych w poszczególnych województwach jest bardzo zróżnicowana. Wynika to głównie z lokalizacji ferm wielkotowarowych, których najwięcej znajduje się w województwie wielkopolskim. Tam też obserwuje się najwyższą produkcję pasz leczniczych w Polsce. Ich znaczne ilości są wytwarzane również w województwach zachodniopomorskim i warmińsko-mazurskim. Z kolei w województwach opolskim i małopolskim w 2014 r. nie odnotowano takiej produkcji.



RYS. 3.2. Produkcja pasz leczniczych w Polsce w latach 2009–2014

ŹRÓDŁO: Patyra i Kwiatek 2016.

Premiksy dopuszczone do stosowania w Polsce zawierają różne rodzaje leków, a mianowicie antybiotyki i sulfonamidy oraz leki przeciworobacze. Wśród premiksów leczniczych z antybiotykami można wyróżnić produkty z amoksycyliną, tiamuliną, tylozyną, doksycykliną, kolistyną, linkomycyną, tylomikozyną, florfenikolem, chlortetracykliną i tiamfenikolem (Patyra i Kwiatek 2016).

W celu zastąpienia przemysłowych pasz leczniczych możliwe jest wykorzystanie odpadów z przemysłu rolno-spożywczego i odpadów zielarskich, zawierających substancje czynne pochodzenia naturalnego, w tym polifenole.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Podjęte i zaprezentowane w ramach niniejszej pracy badania polegały na ocenie wybranych odpadów i produktów ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego oraz zielarskiego, zawierających kwasy kumarowe, pod kątem możliwości ich zastosowania do produkcji pasz leczniczych.

4. Stosowane metody

Badaniom poddano odpady z przemysłu rolno-spożywczego i zielarskiego, tj.: kłącza perzu, odpady z liści maliny, odpady z liści melisy, odpady z liści pokrzywy, otręby żytnie, odpady z rumianku, odpady senesu, odpady z topinamburu, wytloki jabłkowe, które są łatwo dostępne w województwie podlaskim i powstają w dużych ilościach. Większość odpadów pochodziła z Herbapolu w Białymstoku, wyjątek stanowiły wytloki jabłkowe otrzymane z firmy Podlaski Sad w Łyskach oraz otręby żytnie pozyskane z Młynu Romaszówka k. Korycina.

Oznaczenie zawartości wybranych kwasów fenolowych w powyższych odpadach wykonano metodą chromatografii gazowej GC/MS w Wydziałowym Laboratorium Chemicznym Politechniki Białostockiej. W celu wytypowania odpadów charakteryzujących się dużą zawartością kwasów kumarowych przeanalizowano kwasy: fenoksyoctowy, o-hydroksyfenylooctowy, m-hydroksyfenylooctowy, p-hydroksyfenylooctowy, o-nitrobenzoesowy, m-nitrobenzoesowy, p-nitrobenzoesowy, salicylowy, galusowy, o-anyżowy, wanilinowy, syryngowy, cis o-metoksycynamonowy, o-metoksycynamonowy, m-metoksycynamonowy, p-metoksycynamonowy, cynamonowy, o-kumarowy, m-kumarowy, p-kumarowy, izoferulowy, ferulowy, kawowy, synapinowy, chlorogenowy.

4.1. Oznaczanie związków fenolowych w odpadach metodą chromatografii GC/MS

Próby do oznaczeń zawartości związków fenolowych w wymienionych wyżej odpadach przygotowano, homogenizując 3 g badanego materiału, który ekstrahowano na mieszadło magnetycznym trzema porcjami 30 ml eteru dietylowego. Pozostałość następnie ekstrahowano trzema 30 ml porcjami metanolu. Każdy z cykli prowadzono przez godzinę. W kolejnym etapie ekstrakty odparowano do sucha i 4–10 mg suchej pozostałości po ekstrakcji poddano procesowi derywatyzacji (dodano 220 μ l pirydyny i 80 μ l BSTFA), następnie mieszaninę przez 50 min ogrzewano w temp. 80°C. Tak przygotowane roztwory analizowano przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas Agilent GC/MS Triple Quad 7000C, wyposażonego w dozownik typu split/splitless i kolumnę kapilarną HP-5MS o wymiarach 30 $\times$ 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μ m. Analizę przeprowadzono w następujących warunkach: temperatura dozownika – 260°C, gaz nośny – hel o czystości 6.0, szybkość przepływu gazu nośnego – 1 ml/min (split 1 : 20), objętość nastrzykiwanej próbki – 1 μ l, temperatura początkowa pieca – 40°C, przyrost temperatury – 3°C/min, temperatura końcowa pieca – 300°C (izoterma 15 min), skanowania – pełne skanowanie w zakresie 40–700 m/z. Badanie wykonano dwukrotnie.

Na podstawie uzyskanych wyników dotyczących zawartości kwasów fenolowych w analizowanym materiale odpadowym do dalszych etapów wybrano cztery odpady: otręby żytnie, wyłoki jabłkowe, odpady z liści pokrzywy, kłącza perzu (rys. 4.1–4.4), które charakteryzowały się dużą ilością kwasów orto-, meta- i para-kumarowych.

a)



b)



RYS. 4.1. Otręby żytnie pochodzące z Młyna Romaszówka k. Korycina: a) luzem, b) w opakowaniu

ŹRÓDŁO: fotografie własne.

a)



b)



RYS. 4.2. Wytłoki jabłkowe w postaci: a) zamrożonej, b) wysuszonej

ŹRÓDŁO: fotografie własne.

a)



b)



RYS. 4.3. Odpady z liści pokrzywy w postaci a) sypek, b) granulatu otrzymanego bezciśnieniowo

ŹRÓDŁO: fotografie własne.

a)



b)



RYS. 4.4. Kłącza perzu: a) w postaci rozdrobnionej, b) w postaci granulatu

ŹRÓDŁO: fotografie własne.

Kolejnym krokiem było opracowanie kompozycji mieszanek paszowych z wybranych surowców odpadowych z przetwórstwa rolno-spożywczego i zielarskiego, które następnie poddano procesowi granulowania w celu otrzymania granulatu paszowego o zadowalających parametrach jakościowych. Przygotowano sześć mieszanek (po ok. 3 kg) składających się ze stałej ilości wytlóków jablkowych oraz różnej zawartości otrębów żytnich, odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu (tab. 4.1). Mieszanki przed procesem granulowania dokładnie wymieszano w mieszalniku, aby ujednolicić ich skład, a później, by wyrównać wilgotność w całej objętości, pozostawiono szczelnie zamknięte w plastikowych pojemnikach na 24 godziny.

TABELA 4.1. Skład procentowy badanych mieszanek z udziałem odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu (oznaczenia mieszanki paszowej)

Rodzaj dodatku zielarskiego	Zawartość dodatku [%]	Zawartość wytlóków jablkowych [%]	Zawartość otrębów żytnich [%]
Odpady z liści pokrzywy	10	15	75
	15	15	70
	20	15	65
Kłącza perzu	10	15	75
	15	15	70
	20	15	65

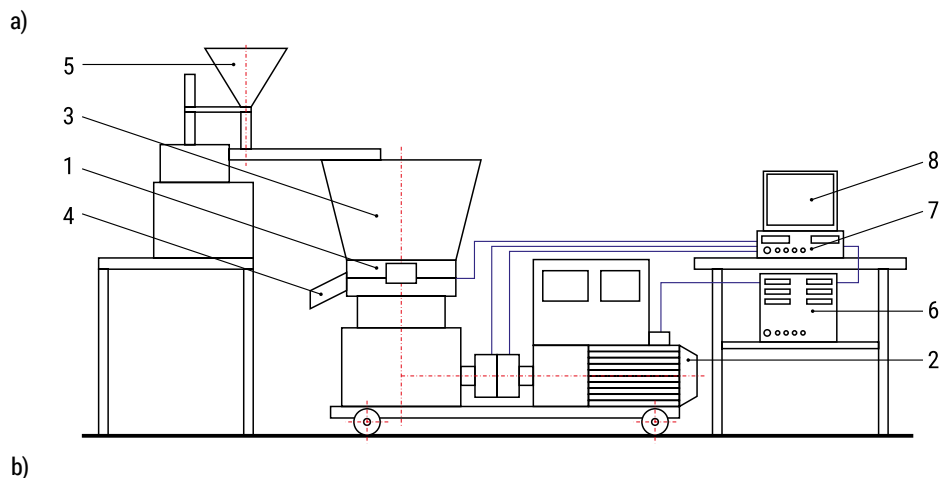
ŹRÓDŁO: opracowanie własne.

4.2. Przebieg wytwarzania granulatu paszowego

W etapie drugim oceniono również wpływ procesu granulowania odpowiednio skomponowanych mieszanek paszowych na właściwości fizykochemiczne i mikrobiologiczne otrzymanych granulatów paszowych.

Do wytworzenia granulatu wykorzystano stanowisko badawcze SS-4 (rys. 4.5) znajdujące się w laboratorium Katedry Inżynierii Rolno-Spożywczej i Kształtowania Środowiska Politechniki Białostockiej. Ma ono układ roboczy „płaska matryca – rolki zagęszczające”, zostało też opisane w kilku pracach (Dołżyńska i in. 2019; Obidziński i in. 2019a, 2019b).

Granulator (1) napędza silnik elektryczny (2). Następnie za pomocą przekładni zębatej stożkowej moment obrotowy przekazywany jest na wał, na którym osadzona jest płaska obrotowa matryca. Współpracuje ona z nieruchomym układem dwóch łożyskowanych rolek zagęszczających, wtłaczających zagęszczony materiał w jej otwory. Równomierne doprowadzenie surowca do układu roboczego uzyskano poprzez zastosowanie dozownika wibracyjnego (5) [Dołżyńska i in. 2019; Obidziński i in. 2019a, 2019b].



RYS. 4.5. Stanowisko SS-4: a) schemat stanowiska: 1 – układ roboczy granulatora ze stałą matrycą płaską, 2 – silnik elektryczny napędzający granulator (Y132M, 7,5 kW, 1440 obr./min), 3 – zasyp surowca, 4 – wysyp granulatu, 5 – dozownik wibracyjny (FRITSCH LABORETTE 24), 6 – uniwersalny miernik do pomiaru zapotrzebowania na moc (METROL KWS 1083, max. 20 kW), 7 – rejestrator Spider 8, 8 – komputer PC, b) widok stanowiska

ŹRÓDŁO: Dołżyńska i in. 2019; Obidziński i in. 2019b.

Proces granulowania przeprowadzono przy masowym natężeniu podawania mieszanki do układu roboczego granulatora wynoszącym ok. 40 kg/h, przy prędkości obrotowej matrycy 276 obr./min oraz przy szczelinie roboczej pomiędzy matrycą a rolkami zagęszczającymi wynoszącej 0,4 mm. W trakcie badań wykorzystano matrycę o średnicy otworów 6 mm (średnica uzyskanego granulatu) i długości otworów 28 mm.

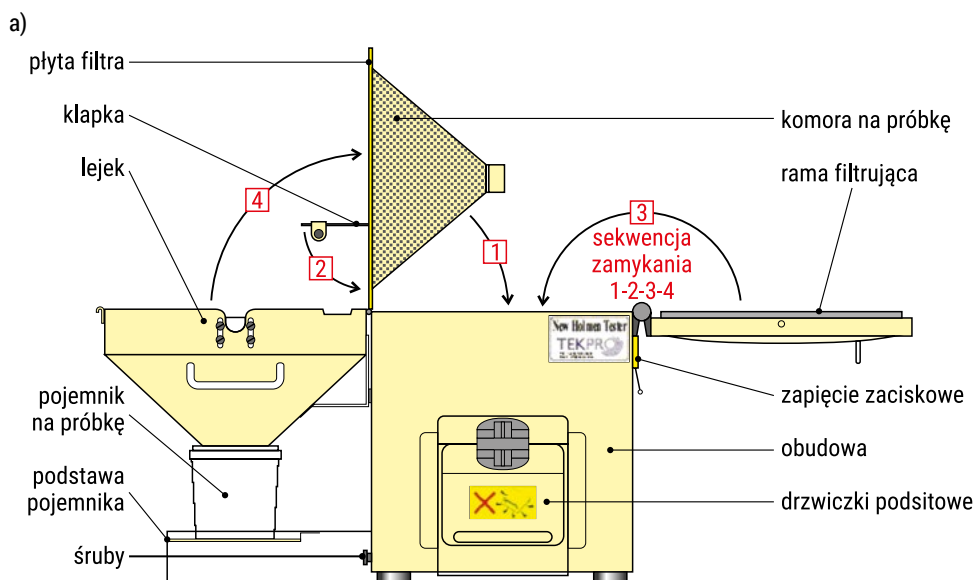
Wszystkie granulaty zostały wytworzone przy tych samych ww. parametrach procesowo-konstrukcyjnych, w trzech powtórzeniach. W celu sprawdzenia ich odporności na czynniki zewnętrzne związane z ich przechowywaniem i magazynowaniem określono ich właściwości fizyczne (mechaniczne): wytrzymałość kinetyczną, gęstość fizyczną i nasypową.

4.2.1. Określenie wytrzymałości kinetycznej granulatu

Badania wytrzymałości kinetycznej próbek granulatu paszowego (z różnym udziałem dodatków paszowych) przeprowadzono metodą Holmena, 24 godziny po jego wytworzeniu, na stanowisku przedstawionym na rys. 4.6, zgodnie z normą PN-R-64834:1998 oraz z metodyką opisaną w literaturze (Obidziński 2014a, 2014b).

Po wstępnym przesianiu granulatu na sicie o średnicy oczek 5 mm próbkę granulatu o masie 100 g umieszczono w komorze testera, którą zamknięto i zabezpieczono ramą filtrującą w celu zapobiegania nadmiernemu pyleniu próbki. Następnie urządzenie uruchomiono na 60 s. Na skutek wytworzonego przez wentylator testera strumienia powietrza granulat został wprowadzony w ruch i uderzał w ściany perforowanej komory (Obidziński 2014a, 2014b).

Po upływie 60 s pozostałość granulatu z komory testera przesypano na sito o średnicy oczek 5 mm. Po przesianiu próbkę zważono i obliczono wytrzymałość kinetyczną granulatu (P_x), wyrażoną jako stosunek masy granulatu po teście do jego masy przed testem. Dla każdego z rodzajów granulatu oznaczenie wykonano pięciokrotnie, a jako wartość końcową przyjęto średnią arytmetyczną z tych oznaczeń.



b)



RYS. 4.6. Tester do badania wytrzymałości kinetycznej granulatu NEW HOLMEN PORTABLE NHP100: a) schemat stanowiska, b) widok stanowiska

ŹRÓDŁO: Obidziński 2014a, 2014b.

4.2.2. Określenie gęstości granulatu

Po 24 godzinach od wytworzenia granulatu masę dziesięciu losowo wybranych granul z każdej z wytworzonych partii granulatu zważono z dokładnością do 0,0001 g. Przed zważeniem oszlifowano ich brzegi, aby możliwie zbliżyć ich kształt do walca. Następnie za pomocą suwmiarki konwencjonalnej o dokładności 0,05 mm zmierzono wysokość każdej z granul. Gęstość fizyczną granulatu obliczono jako stosunek masy dziesięciu losowo wybranych granul do ich objętości.

Gęstość nasypową wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 17828:2016. Do cylindra o znanej objętości nasypało granulatu ponad jego krawędzie, po czym powierzchnię granulatu wyrównano do krawędzi cylindra, a następnie całość zważono. Pomiar został powtórzony pięciokrotnie. Gęstość nasypową obliczono ze wzoru:

$$\rho_n = \frac{m_a - m_n}{V_n} = \frac{m_p}{V_n} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (4.1)$$

gdzie:

- m_a – masa naczynia pomiarowego wraz z próbką granulatu [kg],
- m_n – masa naczynia pomiarowego [kg],
- m_p – masa próby [kg],
- V_n – objętość cylindra [m^3].

4.3. Określenie właściwości fizykochemicznych

Właściwości fizykochemiczne, takie jak: wilgotność, aktywność wody, wartość kaloryczna, zawartość białka, włókna surowego, tłuszczu, makro- i mikroelementów oraz związków fenolowych, zostały oznaczone dla surowców, tj. wyłoków z jabłek, otrębów żytnich, odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu, a także wytworzonych z nich sześciu rodzajów granulatów.

Oprócz tego zbadano zawartość kwasów fenolowych w przygotowanych mieszaninach i wytworzonych z nich aglomeratach w celu określenia wpływu procesu granulacji na zawartość tych związków.

4.3.1. Określenie wilgotności

Oznaczenie wilgotności przeprowadzono metodą suszarkową z zastosowaniem suszarki laboratoryjnej Venticell 55 Standard. Odważoną próbę, $5\text{ g} \pm 0,001\text{ g}$ rozdrobnionych odpadów, rozłożono równomiernie na powierzchni szalki i suszono w temperaturze 105°C do stałej masy, tzn. do momentu, gdy trzy kolejne pomiary nie różniły się od siebie więcej niż $0,001\text{ g}$.

Zawartość wody obliczono z zależności:

$$x = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

gdzie:

- X – wilgotność całkowita [%],
- m_1 – masa próbki świeżych odpadów [g],
- m_2 – masa odpadów po wysuszeniu [g].

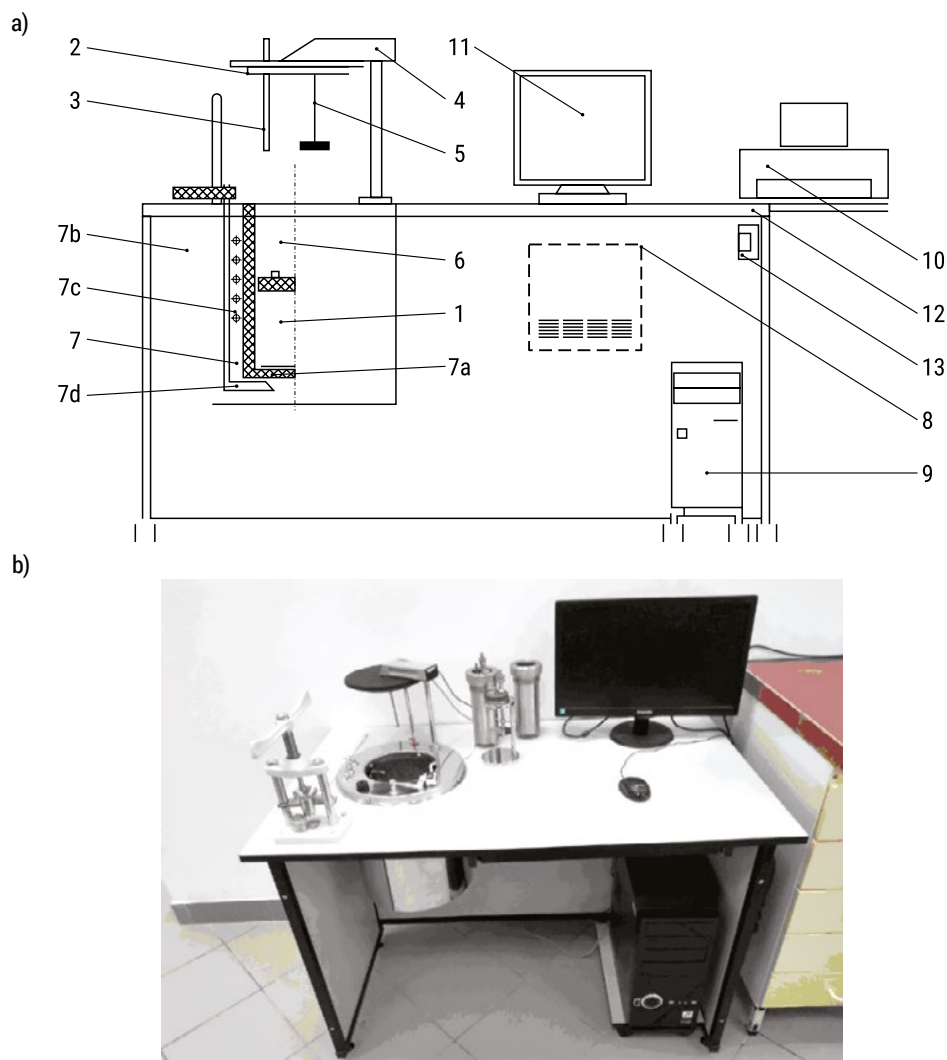
Za wynik końcowy oznaczenia zawartości wody przyjęto wartość średnią z pięciu powtórzeń.

4.3.2. Określenie aktywności wody

Aktywność wody oznaczono przy użyciu aparatu AQUA LAB, który wykorzystuje metodę wykrywania punktu rosy. Do plastikowego naczynka włożono ok. $1\text{ g} \pm 0,001\text{ g}$ rozdrobnionej próbki, a następnie umieszczono je w komorze aparatu (miernika). Po upływie kilku minut wynik został wyświetlony na ekranie miernika. Jako wynik końcowy aktywności wody przyjęto wartość średnią z pięciu powtórzeń.

4.3.3. Określenie wartości kalorycznej granulatu

Badania wartości kalorycznej granulatu wykonano na stanowisku badawczym przedstawionym na rys. 4.7, opisanym m.in. w literaturze (Obidziński 2010a, 2010b), którego głównym elementem jest kalorymetr KL-12Mn wykonany przez firmę Precyzja-Bit.



RYS. 4.7. Stanowisko KL-12Mn do wyznaczania ciepła spalania i wartości opałowej: a) schemat stanowiska: 1 – bomba kalorymetryczna, 2 – pokrywa kalorymetru, 3 – czujnik temperatury, 4 – uchwyt pokrywy z umieszczonym w nim napędem mieszadła, 5 – mieszadło mechaniczne, 6 – naczynie kalorymetryczne, 7 – płaszcz kalorymetru, 7a – ścianka wewnętrzna, 7b – ścianka zewnętrzna, 7c – węzownica, 7d – mieszadło ręczne, 8 – zespół sterujący kalorymetru, 9 – komputer, 10 – drukarka, 11 – monitor, 12 – stół kalorymetru, 13 – listwa zasilająca, b) widok stanowiska

ŹRÓDŁO: Instrukcja obsługi kalorymetru KL-12Mn.

Podstawowym elementem kalorymetru KL-12Mn, pozwalającym na bezpieczne spalanie próbek paliw, jest specjalistyczne naczynie wykonane ze stali kwasoodpornej, tzw. bomba kalorymetryczna.

Ciepło spalania określono zgodnie z normą PN-ISO 1928:2002 oraz z metodyką opisaną w pracach (Kordylewski 2005; Obidziński 2010a, 2010b).

Wartość kaloryczna została obliczona na podstawie wyznaczonego laboratoryjnie ciepła spalania Q_s^a . Po wprowadzeniu do programu kalorymetru zawartości części lotnych, wilgoci, popiołu i siarki w próbce skorzystano z następującego wzoru (Instrukcja obsługi kalorymetru KL-12Mn):

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,43 \cdot (w + 8,94H^a) \quad [\text{KJ} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (4.3)$$

gdzie:

w – zawartość wilgoci w próbce analitycznej [%],

H^a – zawartość wodoru w próbce analitycznej [%],

24,43 – współczynnik uwzględniający wielkość ciepła parowania wody w temperaturze 25°C odpowiadający 1% wody w próbce,

8,94 – współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji spalania wodoru (występujących przemian ilościowych).

4.3.4. Określenie zawartości białka

Zawartość azotu w odpadach, surowcach oraz granulatach (dziesięciu próbach) oznaczono metodą Kjeldahla z wykorzystaniem z automatycznej destylarki Vapodest i mineralizatora Kjeldatherm. Metoda polega na mineralizacji związków białkowych i oddestylowaniu amoniaku powstałego z połączeń azotowych w białku. Do przeliczenia zawartości azotu na białko użyto przeliczników zawartych w normie PN-75/A-04018.

4.3.5. Określenie zawartości włókna surowego i tłuszczu

Oznaczenie włókna surowego wykonano w Centralnym Laboratorium Badawczym w Lublinie, wykorzystując analizator włókna FIBERTEC 2010 firmy FOSS. Badaną próbkę poddano sekwencyjnej ekstrakcji gorącym kwasem siarkowym (VI) i gorącym wodorotlenkiem sodu o stężeniu procentowym 1,25%. Po przepłukaniu gorącą wodą, odsączeniu i przemyciu acetonem tygłe z pozostałością wysuszono, a następnie umieszczono w piecu muflowym w celu spopielenia substancji pozostałej, po wystudzeniu zaś zważono.

Procentową zawartość włókna surowego w próbce obliczono według wzoru:

$$\% \text{włókna} = \frac{W_2 - W_3}{W_1} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

gdzie:

W_1 – masa próbki [g],

W_2 – masa tygla + masa osadu [g],

W_3 – masa tygla + masa popiołu [g].

Metoda oznaczenia tłuszczu polega na ekstrakcji rozpuszczalnikowej cieczy-ciała stałe. W analizowanych próbkach na początku przeprowadzono ich hydrolizę za pomocą kwasu chlorowodorowego, by uwolnić znajdujący się w nich tłuszcz i oddzielić go od hydrolizatu. W tym celu próbki umieszczono w jednostce ekstrakcyjnej – Soxtec Avanti (Tecator). Naczynia ekstrakcyjne napełniono rozpuszczalnikiem, a materiał rozpuszczalny został wyekstrahowany w procesie dwustopniowym, po którym nastąpiła faza odzysku rozpuszczalnika. Zawartość tłuszczu wyrażana jest w procentach na podstawie masy tłuszczu i naważki próbki.

4.3.6. Określenie zawartości metali

Badane odpady oraz wytworzone z nich granulaty zhomogenizowano w młynku miksującym wykonanym z tlenku cyrkonu MM 400 (Retsch GmbH, Haan, Germany). Do próbki odważono 10 mg próbki, dodano 900 μ l roztworu składającego się z 1-procentowego odczynnika detergentowego Triton X-100 i 0,2-procentowego alkoholu poliwinylowego oraz dolano 100 μ l wzorca wewnętrznego (selen o stężeniu 10 mg $\cdot$ l⁻¹). Tak przygotowane roztwory nanoszono na kwarcowe szkiełka pomiarowe i suszono w temperaturze 50°C. Następnie próbki analizowano, wykorzystując aparat TXRF (Total X-Ray Reflection Fluorescence) S2 PICOFOX (Bruker, Berlin, Germany).

4.3.7. Określenie ogólnej zawartości polifenoli

Ogólną zawartość polifenoli w badanych próbkach oznaczono, stosując metodę Folina-Ciocalteu [F-C] (Singleton i Rossi 1965; Cheung i in. 2003). Jej podstawą jest odwracalna reakcja redukcji molibdenu (VI) do molibdenu (V) zawartego w odczynniku F-C przez fenole w środowisku alkalicznym, co prowadzi do powstania niebieskiej barwy.

W celu przygotowania próbek do analizy odważono po ok. 1 g $\pm$ 0,0001 g badanych prób i dwukrotnie ekstrahowano 20 ml 70-procentowego roztworu metanolu. Po zakończeniu ekstrakcji otrzymane wyciągi połączono i przesączono. Każdą próbę uzupełniono do 50 ml roztworem metanolu. Z otrzymanego ekstraktu pobrano 0,25 ml roztworu, dodano 1,25 ml odczynnika F-C i wymieszano. Następnie dodano 1 ml roztworu Na₂CO₃, wymieszano i inkubowano w temperaturze pokojowej przez dwie godziny. Po tym czasie zmierzono absorbancję przy długości fali 760 nm. Wyniki, po sporządzeniu krzywej kalibracyjnej, podano jako równoważnik kwasu galusowego: ilość mg kwasu galusowego (GAE) w 100 g suchej masy badanego produktu.

Wyznaczona krzywa kalibracyjna przedstawiająca zależność absorbancji od stężenia kwasu galusowego miała równanie: $y = 44,702 x - 0,0279$ ($R = 0,998$). Analizy wykonano w pięciu powtórzeniach.

4.3.8. Określenie zawartości kwasów kumarowych

Zawartość kwasów kumarowych w mieszankach z surowców przyjętych do badań (otręby żytnie, wytloki jabłkowe, odpady z liści pokrzywy i kłącza perzu) oraz w wytworzonych z nich granulatach oznaczono opisaną powyżej metodą chromatograficzną GC/MS, określając zawartość kwasów fenolowych w odpadach.

4.4. Określenie właściwości mikrobiologicznych

W ramach badań zbadano również aktywność mikrobiologiczną wytlóków jabłkowych, otrębów żytnich, kłączy perzu i odpadów z liści pokrzywy oraz wytworzonych z nich sześciu granulatów na następujących szczepach bakterii testowych: *Bacillus subtilis* (PCM 2021), *Escherichia coli* (PCM 2268), *Pseudomonas aeruginosa* (PCM 2270), *Proteus vulgaris* (PCM 2269), *Staphylococcus aureus* (PCM 2267) oraz grzybów *Candida albicans* (PCM 2566). Drobnoustroje pochodziły ze zbiorów Polskiej Kolekcji Mikroorganizmów znajdującej się w Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Wybór bakterii podyktowany był zaleceniami PCM w odniesieniu do testów, jakim podlegają preparaty przeciwbakteryjne, oraz na podstawie doniesień literatury (Kowczyk-Sadowy i in. 2012; Piekut i in. 2012; normy: PN-EN 13704:2004, PN-EN 14347:2005, PN-EN 1040:2006, PN-EN 1275:2006, PN-EN 1276:2010, PN-EN 1650:2013, PN-EN 13697:2015). Testowane szczepy drobnoustrojów przez 24 godziny namnażano we wzbogaconym bulionie w temperaturze 36°C, a grzyby w bulionie w temperaturze 25°C. Podłoże bulionowe przeznaczone do testów mikrobiologicznych zaszczepiano namnożoną hodowlą bakteryjną (było ono również podłożem kontrolnym). Do zaszczepionego bulionu dodano badane substancje w takich ilościach, aby ich stężenie w roztworze bulionowym wynosiło 0,1%. Roztwory badanych związków przygotowano, rozpuszczając 0,2 g w 10 ml wody. Wszystkie próby inkubowano w cieplarni w temperaturze 36°C w przypadku bakterii oraz w temperaturze 25°C w przypadku grzybów. Wzrost liczby komórek drobnoustrojów w hodowli bulionowej badano po 24 i 48 godzinach inkubacji, wykonując pomiar gęstości optycznej roztworu przy długości fali $\lambda = 600$ nm na spektrofotometrze UV-VIS firmy HACH. Ilość komórek bakterii w podłożu bulionowym, w przeliczeniu na 5 ml hodowli, określano metodą posiewu redukcyjnego na płytkach Petriego z podłożem agarowym. Miało to na celu standaryzację hodowli, co pozwoliło uzyskać powtarzalność warunków pomiarowych.

Opisana wyżej metoda do oznaczania aktywności mikrobiologicznej badanych preparatów jest modyfikacją podstawowych testów przeciwbakteryjnych wykonywanych w laboratoriach mikrobiologicznych. Pozwala wytypować związki o potencjalnym działaniu hamującym lub stymulującym w odniesieniu do poszczególnych szczepów bakterii.

4.5. Opracowanie statystyczne wyników badań

Przez wzgląd na poruszaną tematykę badawczą oraz liczbę przeprowadzonych analiz laboratoryjnych uzyskane wyniki prac laboratoryjnych rozpatrzono pod kątem statystycznym. Analizę statystyczną, do której wykorzystano łącznie 2586 wyników pomiarów, przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Statistica 13.3 w polskiej wersji językowej, pracującej na platformie Windows 10.

4.5.1. Statystyki opisowe

Uzyskane wyniki przedstawiono jako średnie z trzech do pięciu powtórzeń w postaci rysunków lub w tabelach. Dodatkowo obliczono odchylenie standardowe, które na rysunkach zaprezentowano jako słupki błędów, w tabelach natomiast podano w postaci średnia $\pm$ odchylenie standardowe.

4.5.2. Jedno- i dwuczynnikowa analiza wariancji ANOVA

W celu porównania wytrzymałości kinetycznej, gęstości fizycznej oraz gęstości nasypowej granulatów wytworzonych z 10-, 15- i 20-procentowym udziałem pokrzywy z granulatami zawierającymi perz w tożsamym udziale procentowym zastosowano analizę wariancji. W ten sposób określono występowanie statystycznie istotnych różnic pomiędzy wybranymi właściwościami fizycznymi granulatów, które byłyby zależne od udziału procentowego pokrzywy lub perzu w całej mieszance. Czynnikiem jakościowym bądź też zmienną niezależną, wobec których dokonywano porównania wybranych parametrów fizycznych, był udział procentowy odpadów z liści pokrzywy i kłacza perzu w badanym granulacie.

Porównano również wilgotność, aktywność, zawartość polifenoli, wybranych kwasów organicznych oraz kwasów kumarowych w mieszankach przed procesem granulacji i po nim. Umożliwiło to określenie jego wpływu na badane parametry fizyczne i chemiczne mieszanek przy rozpatrywaniu udziału procentowym pokrzywy i perzu. Zmiennymi niezależnymi, wobec których porównywano wielkości danych parametrów

lub zawartości rozpatrywanych związków chemicznych, były rodzaj surowca, poprzez który zdefiniowano mieszaninę przed granulacją i później, oraz udział procentowy pokrzywy i perzu w badanej mieszance.

Przedstawione porównania poszczególnych badanych elementów przeprowadzono za pomocą analizy wariancji jedno- i dwuczynnikowej. Wcześniej sprawdzono jednorodność wariancji oraz normalność rozkładu poszczególnych zmiennych ujętych w analizie. Zgodnie z testem Bartletta wszystkie te zmienne charakteryzowały się jednorodnością wariancji, a zgodnie z testem Shapiro–Wilka cechowały się rozkładem normalnym. Analizę wariancji przeprowadzono z wykorzystaniem testu post hoc HSD (Honestly Significant Difference) Tukeya dla prób równolicznych. Jest on najczęściej wykorzystywany do porównania średnich w badaniach z zakresu nauk środowiskowych. Jego wynik wartości prawdopodobieństwa pozwala zweryfikować, czy pomiędzy parą zmiennych występowały różnice. W przeprowadzonych analizach statystycznych za wartość prawdopodobieństwa, przy której występują statystycznie istotne różnice, przyjęto $\alpha = 0,05$ (Stanisz 2007). Wyniki analizy wariancji (oparte na teście Tukeya) przedstawiono przy średnich (na rysunkach i w tabelach) w postaci liter oznaczających przynależność do odpowiednich grup.

5. Wyniki badań i dyskusja nad nimi

5.1. Zawartość kwasów fenolowych w wybranych odpadach z przemysłu rolno-spożywczego

Zawartość związków fenolowych w wybranych odpadach dostępnych na terenie województwa podlaskiego, takich jak otręby żytnie, wyciąki jabłkowe, odpady z rumianku, odpady z melisy, odpady z senesu, odpady z topinamburu, odpady z maliny, kłącza perzu oraz odpady z liści pokrzywy, przedstawiono w tabeli 5.1.

Najwięcej polifenoli znajdowało się w wyciąkach z jabłek i odpadach z melisy, nieco mniej w otrębach żytnich, odpadach z liści pokrzywy i rumianku oraz senesu. Najniższą natomiast ilość związków fenolowych odnotowano w kłączach perzu, odpadach z malin, a także z topinamburu. Do dalszych badań wybrano cztery surowce: otręby żytnie, wyciąki jabłkowe, kłącza perzu oraz odpady z liści pokrzywy – występuje w nich dużo związków fenolowych, a kwasy kumarowe stanowią ponad 25% ogólnej zawartości polifenoli. Najwięcej tych kwasów odnotowano w otrębach żytnich (ok. 65%), najmniej zaś w wyciąkach jabłkowych (26%), z kolei w odpadach z liści pokrzywy i kłączach perzu odpowiednio 31% i 45%.

TABELA 5.1. Zawartość wybranych związków fenolowych w produktach ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego

Kwasy	Kłaczka perzu	Otreby żytnie	Odpady z liści pokrzywy	Wytoki jabłkowe	Odpady z rumianku	Odpady z topinamburu	Odpady z melisy	Odpady z maliny	Odpady z seneżu
	mg · kg ⁻¹ _{s.m.}								
Kwas fenoksyoctowy	3,907	10,221	11,877	15,689	2,105	0,742	7,715	2,580	843,447
Kwas o-hydroksyfenylooctowy	1,948	68,102	34,915	22,961	6,996	0,720	50,968	1,725	1,911
Kwas m-hydroksyfenylooctowy	4,646	132,830	2,773	1267,087	6,805	37,018	27,212	1,404	31,740
Kwas p-hydroksyfenylooctowy	2,459	104,921	1,728	1200,459	22,420	10,682	24,789	2,130	5,402
Kwas o-nitrobenzoesowy	-	-	-	-	-	-	-	5,951	3,283
Kwas m-nitrobenzoesowy	-	0,985	1,218	-	8,964	-	6,832	0,524	10,821
Kwas p-nitrobenzoesowy	-	0,659	-	-	-	-	-	-	-
Kwas salicylowy	-	1,017	0,370	40,751	5,030	-	10,496	-	-
Kwas galusowy	-	-	-	3,145	3,293	-	6,402	-	-
Kwas o- anyżowy	-	0,111	-	0,671	-	-	-	-	-
Kwas wanilinowy	0,326	3,363	-	-	121,158	-	8,264	-	3,203
Kwas syryngowy	-	9,741	-	7,306	3,793	-	3,804	-	-
Kwas cis o-metoksycynamonowy	0,309	10,739	0,350	198,176	54,778	4,634	12,088	1,152	0,909
Kwas o-metoksycynamonowy	0,290	54,450	0,390	143,020	121,865	9,156	0,799	3,987	29,241
Kwas m-metoksycynamonowy	0,297	1,539	-	91,674	0,952	-	7,929	-	-

<i>Kwas p-metoksycynamonowy</i>	0,601	47,479	10,033	361,457	8,208	0,751	71,730	1,041	15,552
<i>Kwas cynamonowy</i>	38,626	66,700	89,384	49,468	144,702	2,096	69,166	0,484	9,672
<i>Kwas o-kumarowy</i>	0,185	172,282	71,571	151,298	23,860	2,288	90,507	0,677	2,960
<i>Kwas m-kumarowy</i>	51,148	767,643	328,053	390,449	129,144	–	675,859	–	–
<i>Kwas p-kumarowy</i>	1,015	14,397	76,591	800,125	0,504	0,620	111,280	1,266	–
<i>Kwas izoferulowy</i>	0,166	5,714	8,525	–	23,548	–	75,137	9,361	–
<i>Kwas ferulowy</i>	0,291	2,711	4,045	–	5,438	–	71,712	3,528	4,061
<i>Kwas kawowy</i>	–	–	65,940	7,276	184,919	–	336,674	29,444	1,050
<i>Kwas synapinowy</i>	0,176	–	–	–	–	–	3,125	–	5,542
<i>Apigenina</i>	–	–	78,774	–	107,440	–	171,281	–	–
<i>Kwas chlorogenowy</i>	0,939	1,908	751,424	156,091	726,714	0,775	18,826	1,013	0,720
<i>Kwas rozmarynowy</i>	10,034	–	–	–	–	1,603	1977,383	2,173	1,322
Ogólna zawartość badanych związków fenolowych	117,365	1477,509	1537,961	4907,101	1712,636	71,086	3839,977	68,440	970,836
Zawartość kwasów kumarowych	52,349	954,321	476,215	1341,872	153,507	2,908	877,646	1,943	2,960

ŹRÓDŁO: badania własne.

5.2. Właściwości fizyczne (mechaniczne) granulatów

Wytrzymałość kinetyczna, gęstość fizyczna i nasypowa granulatu to podstawowe parametry charakteryzujące jego jakość (trwałość), niezbędną np. ze względu na jego transport, magazynowanie, fizjologię żywienia zwierząt. Zdaniem wielu naukowców (Thomas i in. 1997; Thomas i in. 1998; Walczyński 2004) dobry jakościowo granulat poprawia efektywność żywienia zwierząt niezależnie od gatunku. Stosowanie zaś granulatu o niskiej jakości obniża wyniki produkcyjne.

Jak wynika z licznych badań (Thomas i in. 1998; Walczyński 2004; Obidziński 2005), otrzymanie granulatu o wysokiej jakości jest trudne, gdyż wpływa na to wiele czynników, np. skład surowcowy mieszanki, stopień rozdrobnienia poszczególnych składników, jednorodność mieszanki, zawartość tłuszczu, metoda granulowania, parametry konstrukcyjne układu roboczego użytego do zagęszczania. W związku z tym, komponując skład surowcowy mieszanki, oprócz właściwości żywieniowych trzeba mieć na uwadze podatność na granulowanie poszczególnych składników mieszanki i ich stopień rozdrobnienia.

Wyniki pomiarów wytrzymałości kinetycznej, gęstości fizycznej i nasypowej dla otrzymanych granulatów przedstawiono w tabeli 5.2.

TABELA 5.2. Wyniki pomiarów właściwości fizycznych (mechanicznych) granulatów

Dodatek odpadów zielarskich	Wytrzymałość kinetyczna granulatu [%]	Gęstość fizyczna granuli [kg · m ⁻³]	Gęstość nasypowa [kg · m ⁻³]
10% odpadów z liści pokrzywy	92,13 ± 0,19 a*	1091,45 ± 21,29 a	436,22 ± 2,21 a
15% odpadów z liści pokrzywy	92,67 ± 0,14 ab	1113,82 ± 14,09 ab	442,65 ± 2,97 ab
20% odpadów z liści pokrzywy	93,11 ± 0,15 bc	1139,28 ± 33,28 b	446,85 ± 4,35 b
10% kłaczy perzu	94,20 ± 0,46 c	1032,78 ± 33,28 b	378,97 ± 2,91 b
15% kłaczy perzu	92,31 ± 0,52 b	1004,80 ± 34,18 ab	367,05 ± 7,29 ab
20% kłaczy perzu	90,68 ± 0,29a	987,18 ± 25,57 a	358,73 ± 7,71 a

* Takie same litery w kolumnach przy wartościach średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

ŹRÓDŁO: badania własne.

5.2.1. Wytrzymałość kinetyczna

Badania dowiodły, że wartość współczynnika wytrzymałości kinetycznej granulatu (P_x) rośnie wraz ze wzrostem zawartości dodatku odpadów z liści pokrzywy z 92,13% (dla mieszanki o 10-procentowej domieszce) do wartości 93,11% (dla mieszanki z domieszką 20%). Istotne statystycznie różnice zaobserwowano dla średnich uzyskanych dla granulatów zawierających 10% i 20% odpadów z liści pokrzywy. Związane jest to z mniejszymi ubytkami masy granulatu podczas agresywnych warunków testu Holmena. Odwrotną zależność dostrzeżono w granulatach z dodatkiem kłączy perzu, ponieważ najmniejszą wytrzymałością kinetyczną charakteryzował się aglomerat zawierający w swym składzie 20% tego dodatku, a jego wytrzymałość była równa 90,68%. Wytrzymałość kinetyczna granulatu z 10-procentowym dodatkiem kłączy perzu była najwyższa i wyniosła 94,20%. Podobne wyniki otrzymał Hejft ze współautorami (Hejft i in. 2016), którzy wytworzyli granulaty z otrębów owsianych z zawartością 15% wyłoków jabłkowych o wytrzymałości kinetycznej granulatu ok. 90%.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że granulaty z otrębów żytnich i wyłoków jabłkowych, zawierające 20% odpadów z liści pokrzywy i 10% dodatku kłączy perzu, są wytrzymalsze i podczas transportu nie ulegają aż takiemu zniszczeniu jak inne granulaty (Grochowicz 1996). Porównując zaś wytrzymałość kinetyczną granulatu przy takich samych zawartościach pokrzywy i perzu, zaobserwowano istotne różnice pomiędzy granulatami o 10-procentowym udziale pokrzywy i perzu a tymi z 20-procentowym udziałem tych roślin. Znaczące rozbieżności odnosiły się jednak do większej wytrzymałości kinetycznej granulatu z dodatkiem perzu. Wyniki badań wskazują, że niezależnie od poziomów dodatku zarówno odpadów pokrzywy, jak i kłączy perzu otrzymano bardzo dobry jakościowo granulaty – o wytrzymałości kinetycznej powyżej 90%. Potwierdzają to analizy Walczyńskiego (1997) oraz Walczyńskiego i Zawislaka (2000). Prowadzili oni badania nad granulatem paszowym i stwierdzili, że jakość aglomeratu, którego wytrzymałość kinetyczna wynosi powyżej 80%, jest zadowalająca, powyżej 90% natomiast bardzo dobra. Podobne wyniki otrzymał Hejft ze współautorami (Hejft i in. 2016), którzy z otrębów owsianych i 15-procentowego dodatku z wyłoków jabłkowych wytworzyli granulaty o wytrzymałości kinetycznej 89,15%.

Na rysunkach 5.1 i 5.2 przedstawiono próbki granulatów z otrębów żytnich i wyłoków jabłkowych z dodatkiem odpadów z kłączy perzu i liści pokrzywy.



RYS. 5.1. Granulat z dodatkiem: a) 10% odpadów z liści pokrzywy, b) 15% odpadów z liści pokrzywy, c) 20% odpadów z liści pokrzywy

ŹRÓDŁO: fotografie własne.



RYS. 5.2. Granulat z dodatkiem: a) 10% kłączy perzu, b) 15% kłączy perzu, c) 20% kłączy perzu

ŹRÓDŁO: fotografie własne.

5.2.1. Gęstość fizyczna i nasypowa granulatu

Dla otrzymanych granulatów określono takie parametry, jak gęstość fizyczna i nasypowa. Na podstawie badań stwierdzono, że średnia gęstość fizyczna granulatu z otrębów żytnich i wyłoków jabłkowych rosła wraz ze wzrostem dodatku odpadów z liści pokrzywy, a malała wraz ze wzrostem dodatku kłączy perzu. Zwiększenie dodatku kłączy perzu do 15% powodowało spadek gęstości o $28 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a wzrost do 20% prowadził do dalszego spadku gęstości o $46 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (tab. 5.2).

Udowodniono istotne różnice pomiędzy zawartością odpadów z liści pokrzywy wynoszącą 10% i 20%. Gdy w granulacie podwyższono ją z 10% do 15%, nastąpił wzrost jego gęstości fizycznej o ok. $22 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a gdy zawartość odpadów z liści pokrzywy wyniosła 20%, gęstość fizyczna wzrosła o ok. $48 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Należy podkreślić, iż przy porównaniu gęstości fizycznej granulatów o takich samych zawartościach odpadów zielarskich stwierdzono statystycznie znaczące różnice. Granulaty z udziałem pokrzywy miały większą gęstość fizyczną niż te z perzem.

Przeprowadzone badania wykazały, że średnia gęstość nasypowa badanych granulatów rosła wraz ze wzrostem dodatku odpadów z liści pokrzywy. Najmniejszą wartość tego parametru zanotowano dla mieszanki o najniższej zawartości tego dodatku (10%), a największą dla mieszanki z najwyższym dodatkiem (20%). Zmiany te nie były jednak istotne statystycznie. Z kolei przy dodatkach kłaczy perzu zaobserwowano zależność odwrotną, czyli wraz ze zwiększaniem ich zawartości w mieszance z 10% do 20% odpowiednio zmniejszała się wartość gęstości nasypowej o ok. 5,34%. Stwierdzono także, że gęstość nasypowa granulatów uzyskanych z dodatkiem liści pokrzywy różniła się istotnie w porównaniu z granulatami z kłaczami perzu, niezależnie od procentowej zawartości odpadów zielarskich.

Wyniki badań gęstości fizycznej i nasypowej granulatu z badanych mieszanek potwierdzają, że niezależnie od poziomów dodatku zarówno odpadów pokrzywy, jak i kłaczy perzu otrzymano granulaty o wysokiej gęstości. Świadczy to o jego wysokiej jakości i jest potwierdzeniem badań jego wytrzymałości kinetycznej. Udowadniają to również badania Obidzińskiego (2005), według których gęstość granulatu paszowego z mieszanki DK-Finisz jest liniowo skorelowana z jego wytrzymałością kinetyczną. Większa gęstość granulatu to mniejsza porowatość granuli i mniejsze narażenie na absorpcję wilgoci, a dzięki temu dłuższy okres trwałości.

5.3. Właściwości fizykochemiczne surowców i granulatów

Wyznacznikiem wartości paszy jest sucha masa. Zawarte w niej składniki pokarmowe (energetyczne, budulcowe, bioregulacyjne) dostarczają zwierzętom odpowiednich substancji odżywczych. Im więcej suchej masy zawiera pasza, tym więcej składników pokarmowych się w niej znajduje.

5.3.1. Wilgotność i aktywność wody

Struktura, konsystencja, właściwości reologiczne i wiele innych cech fizycznych i chemicznych surowców, półproduktów i gotowych produktów spożywczych jest ściśle związanych z zawartością wody (Pałacha 2006).

Według Gondek i Lewickiego (2008) mieszanki paszowe, których składniki, w momencie produkcji, różnią się istotnie aktywnością wody, nie znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej, a pomiędzy tymi składnikami zachodzi wymiana masy. Dlatego też w przypadku pasz oraz innych surowców i produktów roślinnych parametrem, którego znajomość w trakcie produkcji i przechowywania jest bardzo ważna (często przyjmowana jako krytyczny parametr kontroli jakości), jest aktywność wody (Szlachta i Podawca 2007; Obidziński 2013).

Wyniki pomiarów wilgotności (zawartości wody) i aktywności surowców oraz granulatów z otrębów żytnich i wytlóków jabłkowych z różnym dodatkiem kłaczy perzu i odpadów liści pokrzywy przedstawiono w tabeli 5.3.

TABELA 5.3. Wartość wilgotności i aktywności wody badanych surowców oraz granulatów

Badana próbka		Wilgotność [%]	Aktywność wody [-]
Surowce	<i>otręby żytnie</i>	7,215 ± 0,232 a*	0,371 ± 0,001 b
	<i>odpady z liści pokrzywy</i>	6,514 ± 0,230 a	0,241 ± 0,003 a
	<i>kłacza perzu</i>	6,421 ± 0,112 a	0,307 ± 0,003 b
	<i>wytłoki jabłkowe</i>	75,795 ± 0,809 e	0,989 ± 0,004 e
Granulaty	<i>kłacza perzu 10%</i>	11,787 ± 0,353 c	0,516 ± 0,005 c
	<i>kłacza perzu 15%</i>	12,307 ± 0,115 cd	0,527 ± 0,007 c
	<i>kłacza perzu 20%</i>	12,645 ± 0,150 d	0,546 ± 0,003 c
	<i>odpady z liści pokrzywy 10%</i>	10,415 ± 0,209 b	0,513 ± 0,003 c
	<i>odpady z liści pokrzywy 15%</i>	10,706 ± 0,101 b	0,557 ± 0,009 c
	<i>odpady z liści pokrzywy 20%</i>	10,852 ± 0,444 b	0,605 ± 0,002 cd

* Takie same litery w kolumnach przy wartościach średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

ŹRÓDŁO: badania własne.

Największą wilgotność miały wytłoki jabłkowe, ok. 76%, pozostałe natomiast surowce charakteryzowały się podobną zawartością wody, ok. 7%. Wilgotność badanych granulatów mieściła się w zakresie 10,4–12,7%. Jej najniższą wartość odnotowano w mieszance z 10-procentowym dodatkiem odpadów z liści pokrzywy. Najwięcej wilgoci zawierał granulat z 20-procentową domieszką kłaczy perzu, przez co charakteryzował się on także najniższą zawartością suchej masy (87,4%). We wszystkich badanych granulatach zaobserwowano wzrost wilgotności wraz ze zwiększeniem ilości dodatku pokrzywy i perzu. Stwierdzono statystycznie istotne różnice zawartości wody (wilgotności) pomiędzy granulatami zawierającymi 10% i 20% kłaczy perzu. Dec (2011) podaje, że duża wilgotność odpadów rolno-spożywczych sprzyja rozwojowi bakterii i grzybów. Grzyby, które produkują mikotoksyny, najczęściej rozwijają się w temperaturze 10–40°C, przy pH 4–8 i na produktach zbożowych o wilgotności 12–13%.

Z wilgotnością materiałów pochodzenia roślinnego związana jest aktywność wody (Pałacha i Makarewicz 2011). Z przeprowadzonych badań wynika, że jest ona najniższa w odpadach z liści pokrzywy – 0,241, a najwyższa w wytłokach jabłkowych – 0,989. W przypadku granulatów wraz ze wzrostem dodatku odpadów z liści pokrzywy i kłaczy perzu zwiększa się aktywność wody w granulatach, zmiany nie są jednak istotne statystycznie.

Jak podają Ćwiertniewski i współautorzy (Ćwiertniewski i in. 2005), aktywność wody ma wpływ na trwałość produktu. Od jej zawartości zależy możliwość rozwoju mikroorganizmów. W wodzie o aktywności mniejszej niż 0,6 mikroorganizmy się nie rozwijają, co oznacza, że otrzymane granulaty mogą być przechowywane przez długi czas. Potwierdza to Pałacha (2006), według którego aktywność wody wpływa istotnie na przebieg procesów biologicznych, a szczególnie na rozwój i zdolność do podziału drobnoustrojów, których aktywność jest zahamowana, jeżeli $a_w < 0,6$. Jeśli chodzi o badane mieszanki, to składnikiem najbardziej wpływającym na wartość aktywności wody i wilgotności granulatów są wytloki jabłkowe, charakteryzujące się bardzo wysoką wartością tych parametrów, wynoszącą 0,986 (dla odmiany antonówka) i 0,981 (dla odmiany grawsztynek prawdziwy), co powoduje ich dużą podatność na zepsucie mikrobiologiczne spowodowane namnażaniem się mikroorganizmów (Kowczyk-Sadowy i in. 2018).

Proces granulowania mieszanek z odpadów wskutek wysokiej temperatury dochodzącej do 100°C i wyżej powoduje zmniejszenie wilgotności i aktywności uzyskanych granulatów. Potwierdzają to badania Obidzińskiego i Surponowicza (2014), według których w wyniku granulowania następuje zmniejszenie wilgotności i aktywności wody granulowanego materiału, na co istotny wpływ mają parametry prowadzenia procesu (prędkość obrotowa matrycy i masowe natężenie przepływu surowca przez układ roboczy granulatora). Następnie należy schładzać powstały granulat w celu dalszego zmniejszenia jego wilgotności i aktywności wody do wartości pozwalającej na bezpieczne i długotrwałe przechowywanie.

5.3.2. Wartość kaloryczna

Wartość energetyczną (kaloryczną, w kcal · kg⁻¹ i MJ · kg⁻¹) badanych surowców przedstawiono w tabeli 5.4.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że najwyższą wartość energetyczną mają wytloki jabłkowe, a najniższą odpady z liści pokrzywy. Otręby żytnie i kłącza perzu mają nieco wyższą wartość kaloryczną niż odpady z liści pokrzywy, która dla suchej masy jest większa: dla otrębów żytnich o 3,04 MJ · kg⁻¹ (725,30 kcal · kg⁻¹) oraz dla kłączy perzu o 2,44 MJ · kg⁻¹ (584,09 kcal · kg⁻¹). Ponadto istotne statystycznie różnice tego parametru zauważono pomiędzy odpadami z liści pokrzywy a otrębami żytnimi i kłączami perzu.

Z przeprowadzonych badań wynika, że obecność wody w analizowanych surowcach powoduje obniżenie ich wartości kalorycznej, co wyraża się niższymi wartościami otrzymanymi dla wilgotności analitycznej. Proces granulacji badanych mieszanek paszowych zwiększa więc nieznacznie wartość energetyczną (uzyskaną dla wilgotności analitycznej), co wynika z niewielkiego zmniejszenia wilgotności analitycznej mieszanki w porównaniu z tą sprzed procesu.

TABELA 5.4. Wyniki badań wartości energetycznej badanych surowców

Surowce	Wartość energetyczna (kaloryczna) [kcal · kg ⁻¹]		Wartość energetyczna (kaloryczna) [MJ · kg ⁻¹]		Wilgotność analityczna [%]
	dla suchej masy	dla wilgotności analitycznej	dla suchej masy	dla wilgotności analitycznej	
Otręby żytnie	4248,19 ± 14,97 b*	3611,17 ± 9,12 b	17,79 ± 0,06 b	15,12 ± 0,06 b	13,18 ± 0,12
Wytłoki jabłkowe	5147,70 ± 11,86 c	4068,62 ± 10,95 c	21,55 ± 0,09 c	17,03 ± 0,07 c	18,76 ± 0,27
Odpady z liści pokrzywy	3522,89 ± 9,23 a	3186,02 ± 8,63 a	14,75 ± 0,04 a	13,34 ± 0,04 a	8,21 ± 0,09
Kłacza perzu	4106,98 ± 12,43 b	3816,06 ± 8,58 b	17,19 ± 0,09 b	15,98 ± 0,08 b	6,23 ± 0,25

* Takie same litery w kolumnach przy wartości średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

ŹRÓDŁO: badania własne.

Potwierdzają to wyniki badań wielu autorów (m.in. Kubik i Żuchowski 2002; Obidziński i in. 2016), z których wynika, że proces granulacji ciśnieniowej pozwala zmniejszyć różnice w wilgotności granulowanego surowca, nie wpływa zaś na jego wartość kaloryczną suchej masy.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono zależności wartości kalorycznej (energetycznej) Q poszczególnych surowców od ich wilgotności w , które mają następującą postać:

- otręby żytnie

$$Q_o = -48,328w_o + 4248,3 \text{ [MJ} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (5.1)$$

- wytłoki jabłkowe

$$Q_w = -57,421w_w + 5145,8 \text{ [MJ} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (5.2)$$

- odpady z liści pokrzywy

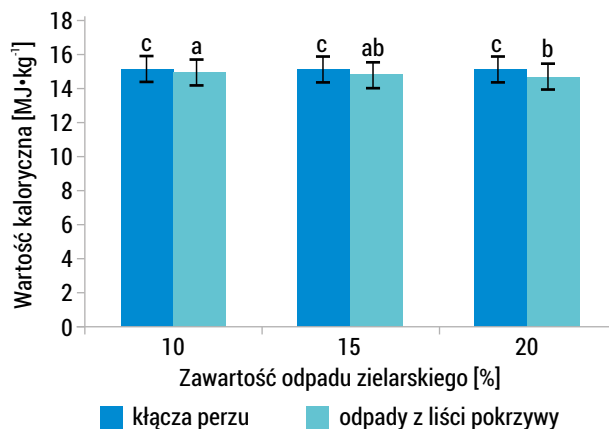
$$Q_p = -0,1718w_{op} + 14,749 \text{ [MJ} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (5.3)$$

- kłacza perzu

$$Q_{kp} = -46,697w_{kp} + 4107,0 \text{ [MJ} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (5.4)$$

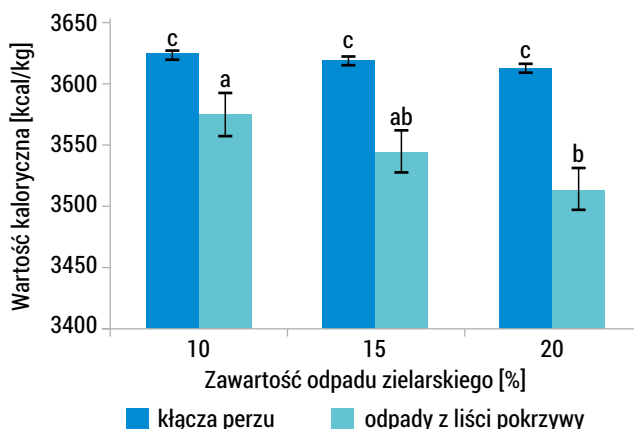
Na rysunku 5.3 przedstawiono zależność wartości energetycznej granulatów wytworzonych z wytłoków jabłkowych i otrębów żytnich od zawartości kłaczy perzu i odpadów z liści pokrzywy, obliczone z wykorzystaniem zależności (5.1)–(5.4) dla wilgotności każdego z odpadów wynoszącej 15%.

a)



Takie same litery w kolumnach przy wartościach średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

b)



Takie same litery w kolumnach przy wartościach średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

RYS. 5.3. Wpływ zawartości odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu (przy wilgotności 15%) na wartość kaloryczną granulatów, podane w: a) $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, b) kcal/kg

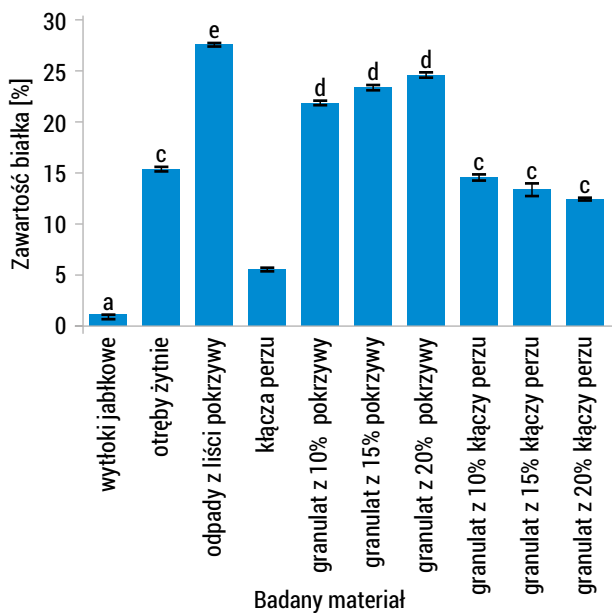
ŹRÓDŁO: badania własne.

Z rysunku 5.3 wynika, że zwiększenie ilości kłączy perzu z 10% do 20% w badanych granulatach spowodowało niewielki spadek wartości kalorycznej o ok. 0,3%, w przypadku odpadów z liści pokrzywy zaś 1,7%. Większy spadek wartości energetycznej dla drugiego dodatku wynika z faktu, iż odpady z liści pokrzywy mają o ok. $2,6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($616 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$) niższą wartość energetyczną niż otręby żytnie, które są głównym składnikiem granulatu. W przypadku granulatów z dodatkiem liści pokrzywy zanotowano istotne statystycznie różnice ich wartości energetycznych w zależności od wartości procentowej (10% i 20%) tego dodatku.

Podobne wartości energetyczne granulatów z materiałów odpadowych z przetwórstwa rolno-spożywczego potwierdzają doniesienia literatury. Analizy kaloryczności odpadów zielarskich melisy, prowadzone przez Obidzińskiego (2010b), świadczą o ich wysokiej wartości kalorycznej (wynoszącej w stanie suchym $16,47 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). Według badań Kowalczyk-Juśko i Zyvera (2011) wartość energetyczna granulowanych wyśłodków z buraków cukrowych w postaci suchej masy wyniosła $15,56 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Obidziński i współpracownicy (Obidziński i in. 2016), prowadząc badania wartości energetycznej granulatu mieszanki łuski gryki i wycierki ziemniaczanej, stwierdzili, że zwiększenie zawartości wycierki od 0 do 30% powoduje nieznaczny spadek kaloryczności granulatu z $18,89$ do $17,51 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (dla suchej masy mieszanki). Jak podają Brzóska i Podkówka (2004), pasze ze względu na wartość kaloryczną można podzielić na wysokokaloryczne (treściwe) – powyżej $5 \text{ kcal} \cdot \text{g}^{-1}$, średniokaloryczne – od 3 do $5 \text{ kcal} \cdot \text{g}^{-1}$ i niskokaloryczne – poniżej $3 \text{ kcal} \cdot \text{g}^{-1}$. Wszystkie badane granulaty mają wartość kaloryczną powyżej $3 \text{ kcal} \cdot \text{g}^{-1}$, stąd zaliczane są do pasz średniokalorycznych.

5.3.3. Zawartość białka, włókna surowego i tłuszczu

Białka to wielkocząsteczkowe związki budujące ciała zwierząt, których nie mogą zastąpić inne składniki paszy. Dzięki nim możliwe jest wytwarzanie przez zwierzęta takich produktów, jak mleko, wełna, jaja.



Takie same litery w kolumnach przy wartościach średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

RYS. 5.4. Zawartość białka w badanych surowcach i granulatach

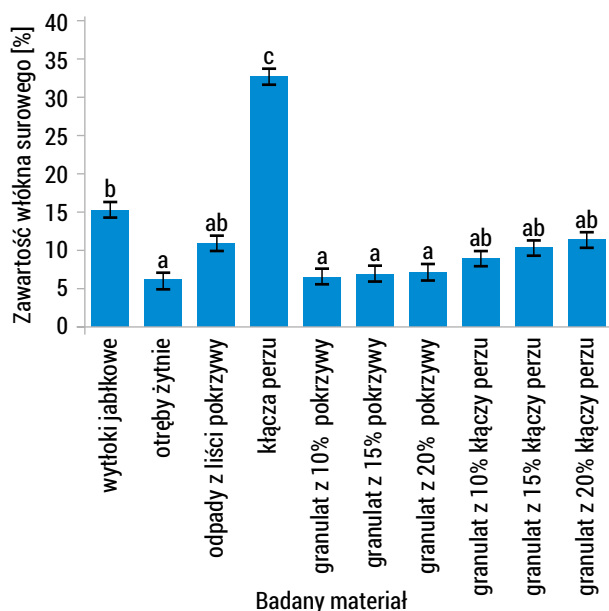
ŹRÓDŁO: badania własne.

Na rysunku 5.4 przedstawiono zawartość białka w wytlókach jabłkowych, otrębach żytnich, odpadach z liści pokrzywy, kłęczach perzu oraz powstałych z nich sześciu granulatach.

Największa zawartość białka wystąpiła w odpadach z liści pokrzywy, ok. 27%, a najmniejsza w wytlókach jabłkowych (tylko 1%), w otrębach żytnich i kłęczach perzu natomiast było to odpowiednio 15% i 5%. Zwiększenie ilości odpadów z liści pokrzywy z 10% do 20% w badanych granulatach spowodowało wzrost zawartości białka o ok. 4%. Z kolei większa ilość procentowa kłęcz perzu w granulatach doprowadziła do spadku zawartości białka o ok. 2%. Nie stwierdzono istotnych różnic zawartości białka pomiędzy granulatami.

Włókno surowe to składnik roślinnych ścian komórkowych, do których zaliczamy celulozę, hemicelulozę, ligninę. W żywieniu przeżuwaczy stosuje się pasze objętościowe (siano, słoma) bogate w tego rodzaju włókna. Wraz z późniejszym okresem wegetacji roślin strawność włókna surowego jest gorsza, a jego zawartość w paszach rośnie (Bilik i Strzetelski 2014).

Na rysunku 5.5 przedstawiono zawartość włókna surowego w badanych odpadach oraz wytworzonych z nich granulatach.



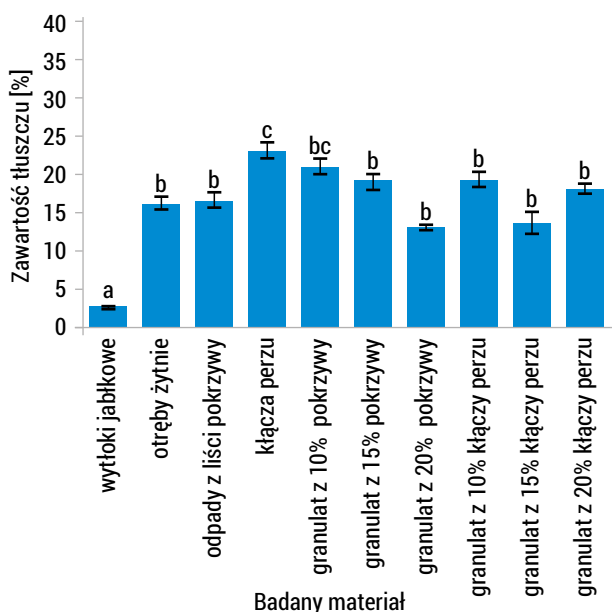
Takie same litery w kolumnach przy wartościach średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

RYS. 5.5. Zawartość włókna surowego w badanych surowcach i granulatach

ŹRÓDŁO: badania własne.

Najwięcej włókna surowego mają kłacza perzu, ok. 33%, najmniej zaś otręby żytnie oraz granulaty z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy, ok. 6%. Wytloki jabłkowe i odpady z liści pokrzywy zawierają odpowiednio 15% i 11% włókna surowego. Wraz ze wzrostem w granulatach zarówno zawartości odpadów z liści pokrzywy, jak i kłaczy perzu od 10% do 20% w niewielkim stopniu zwiększa się ilość włókna surowego. Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic wpływu rosnącej ilości dodatku odpadów z liści pokrzywy i kłaczy perzu na zawartość włókna surowego w granulatach.

Najbardziej energetycznym składnikiem paszy jest tłuszcz. Dostarcza on zwierzęciu energii i stanowi zapas, z którego korzysta ono, gdy nie ma dostępu do żywności (np. bydło stepowe). Na rysunku 5.6 przedstawiono zawartość tłuszczu w wytlókach jabłkowych, otrębach żytnich, odpadach z liści pokrzywy, kłaczach perzu oraz wytworzonych z nich sześciu granulatach.



Takie same litery w kolumnach przy wartościach średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

RYS. 5.6. Zawartość tłuszczu w badanych surowcach i granulatach

ŹRÓDŁO: badania własne.

Najmniej tłuszczu mają wytłoki jabłkowe, ok. 0,3%, a najwięcej kłacza perzu. Pozostałe surowce i granulaty charakteryzują się podobną zawartością i mieści się ona w zakresie 1,3–2,2%.

Odpady z przemysłu rolno-spożywczego odznaczają się zmienną zawartością składników odżywczych. Skład wytłoków zależy od odmiany jabłek oraz stopnia ich dojrzałości (Kosmala i Kołodziejczyk 2006; Perussello i in. 2017). Badania Wichrowskiej i Żary-Sikorskiej (2015) wykazały, że w wytłokach jabłkowych znajduje

się 31,8% suchej masy, 1,68% białka surowego i 1,31% tłuszczu. Według O'Shea i współpracowników (O'Shea i in. 2015) wytloki jabłkowe przy wilgotności 9,0% zawierają 2,27% tłuszczu, 2,37% białka, 1,6% popiołu, 84,7% węglowodanów, 5,6% skrobi oraz 54,2% cukru.

Otręby żytnie stanowią 10% ziarna żyta i w procesie mielenia ziarna na mąkę są oddzielane jako pozostałość (Bushuk 2004; Arendt i Zannini 2013). Są one również bogate w białko, którego zawartość wynosi od 14% do 18%, podczas gdy w mące żytniej jest go znacznie mniej – od 5% do 16% (Delcour i Poutanen 2013). Zdaniem Kamal-Eldin i współpracowników (Kamal-Eldin i in. 2009) zawartość błonnika pokarmowego w otrębach żytnich waha się od 41% do 48% suchej masy, a skrobi od 13% do 28%. Około 50% błonnika pokarmowego w otrębach żytnich to arabinoksylany (AX), resztę stanowi mieszanina połączonego β -glukanu, ligniny, celulozy i fruktanu.

Pokrzywa natomiast zawiera 9–21% włókna surowego (86,5% to celuloza) i 21–23% białka (Nowak 2004).

Jak podają Maheri-Sis i współpracownicy (Maheri-Sis i in. 2008), na wartość odżywczą perzu składają się: sucha masa – 95%, materia organiczna – 88,7%, białko – 8,9%, błonnik – 34,3%, ekstrakt eterowy – 1,44%, popiół – 11,2%, węglowodany – 8,96% oraz wartość energetyczna – 4285,1 kcal/kg.

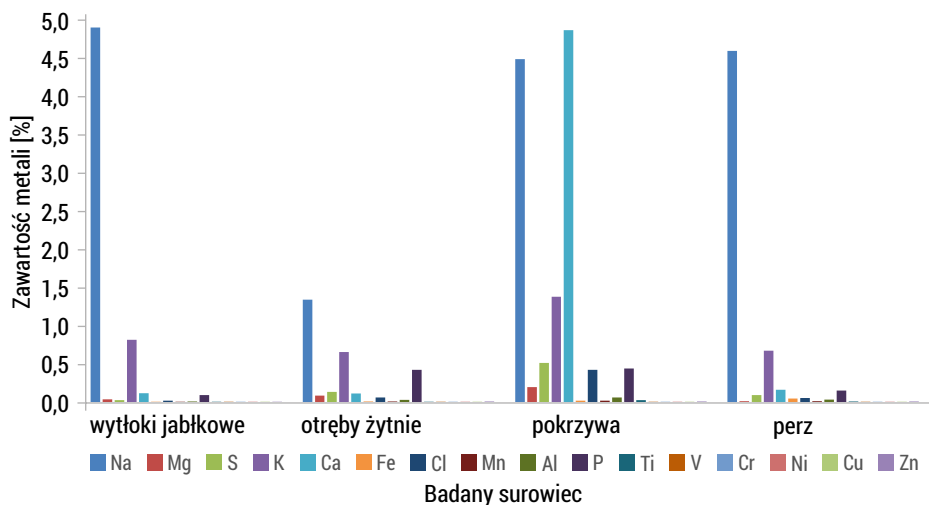
5.3.4. Zawartość pierwiastków (makro- i mikroelementów)

Makro- i mikroelementy, zwane składnikami pokarmowymi, to pierwiastki chemiczne niezbędne do zapewnienia prawidłowego rozwoju, wzrostu i innych funkcji życiowych organizmu człowieka i zwierząt. Muszą być one ciągle dostarczane (głównie w pożywieniu), jako że komórki nie mają zdolności ich syntetyzowania.

Na rysunkach 5.7 i 5.8 oraz w tabeli 5.5 przedstawiono zawartość pierwiastków (makro- i mikroelementów) w wytlókach jabłkowych, otrębach żytnich, odpadach z liści pokrzywy, kłaczy perzu oraz wytworzonych z nich sześciu granulatach.

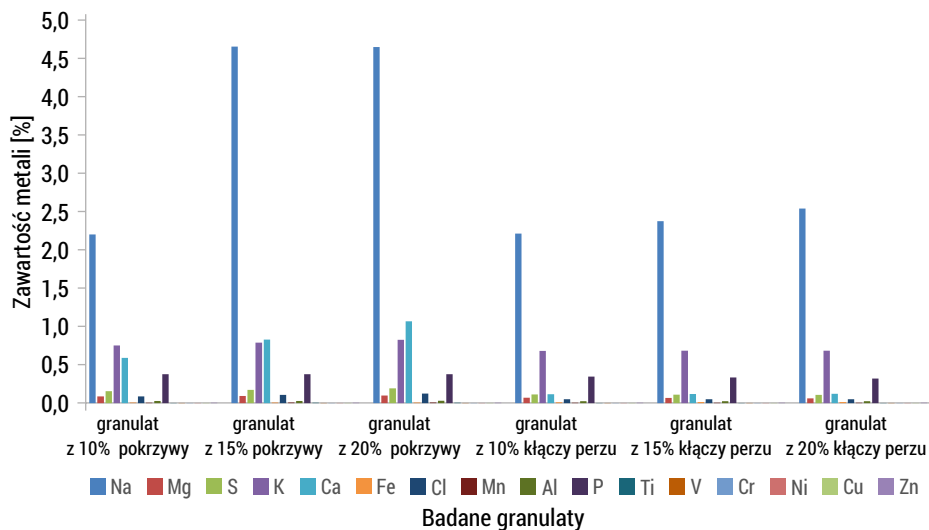
Najwięcej makro- i mikroelementów znajduje się w odpadach z liści pokrzywy oraz wytworzonych z ich dodatkiem granulatów (rys. 5.7, tab. 5.5). W stosunku do pozostałych odpadów te z liści pokrzywy są najbogatsze w większość oznaczonych pierwiastków. Podobne wyniki uzyskali Pieszak i Mikołajczak (2010), którzy wykazali, iż liście pokrzywy zwyczajnej zawierają znaczne ilości składników mineralnych, głównie wapń, magnez, żelazo, krzem. Z kolei sód w największych ilościach występuje zarówno w badanych substratach, jak i granulatach – najmniej jest go w otrębach żytnich (rys. 5.8).

Wytloki jabłkowe, oprócz sodu (4,9%), zawierają też w dużych ilościach potas (ok. 1%), pozostałe natomiast pierwiastki występują w mniejszych ilościach, poniżej 1%. Jak podają Dhillon i współpracownicy (Dhillon i in. 2013), wytloki jabłkowe zawierają wiele składników mineralnych, w tym wapń (0,06–0,1%), żelazo (0,00318–0,00383%), magnez (0,02–0,36%) i fosfor (0,07–0,076%).



RYS. 5.7. Zawartość wybranych makroelementów w wytłokach jabłkowych, otrębach żytnich, odpadach z liści pokrzywy i kłęczach perzu

ŹRÓDŁO: badania własne.



RYS. 5.8. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów w granulatach wytworzonych z wytłoków jabłkowych, otrębów żytnich, z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy i kłęcz perzu

ŹRÓDŁO: badania własne.

TABELA 5.5. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów w badanych surowcach oraz granulatach wytworzonych z wytlóków jabłkowych, otrębów żytnich, z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu

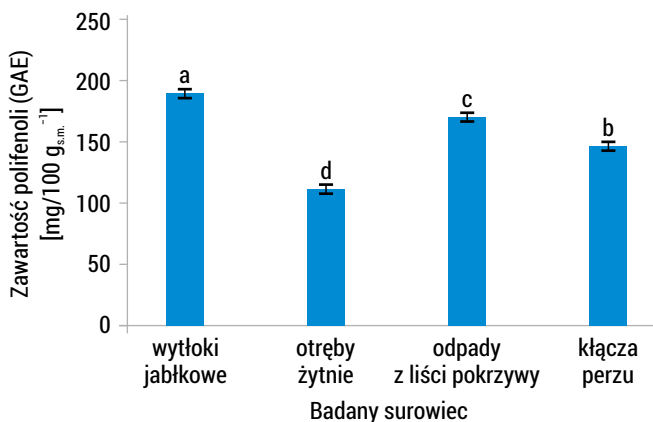
Badany surowiec/granulat	Zawartość mikro- i makroelementów [%]												
	Na	Mg	S	K	Ca	Fe	Cl	Mn	Al	P	Ti	V	Cr
<i>Wytłoki jabłkowe</i>	4,9179	0,0348	0,0231	0,8166	0,1133	0,0032	0,0154	0,0008	0,0070	0,0912	0,0006	0,0001	0,0002
<i>Otręby żytnie</i>	1,3426	0,0847	0,1325	0,6547	0,1111	0,0073	0,0575	0,0058	0,0259	0,4232	0,0005	0,0001	0,0001
<i>Pokrzywa</i>	4,5028	0,1937	0,5137	1,3798	4,8825	0,0162	0,4207	0,0167	0,0603	0,4398	0,0250	0,0003	0,0000
<i>Perz</i>	4,6114	0,0110	0,0917	0,6722	0,1615	0,0441	0,0524	0,0084	0,0298	0,1497	0,0046	0,0004	0,0006
<i>Granulat z 10% pokrzywy</i>	2,1949	0,0881	0,1542	0,7515	0,5886	0,0076	0,0875	0,0061	0,0265	0,3751	0,0030	0,0001	0,0001
<i>Granulat z 15% pokrzywy</i>	4,6411	0,0936	0,1733	0,7878	0,8271	0,0080	0,1056	0,0066	0,0282	0,3759	0,0042	0,0001	0,0001
<i>Granulat z 20% pokrzywy</i>	4,6356	0,0990	0,1923	0,8240	1,0657	0,0085	0,1238	0,0072	0,0300	0,3767	0,0054	0,0001	0,0001
<i>Granulat z 10% kłączy perzu</i>	2,2058	0,0699	0,1120	0,6808	0,1165	0,0104	0,0507	0,0053	0,0235	0,3460	0,0009	0,0001	0,0002
<i>Granulat z 15% kłączy perzu</i>	2,3692	0,0662	0,1100	0,6816	0,1190	0,0122	0,0504	0,0054	0,0237	0,3324	0,0011	0,0001	0,0002
<i>Granulat z 20% kłączy perzu</i>	2,5327	0,0625	0,1079	0,6825	0,1215	0,0140	0,0501	0,0055	0,0239	0,3187	0,0013	0,0002	0,0002

ŹRÓDŁO: badania własne.

Zawartość sodu w otrębach żytnich jest prawie czterokrotnie mniejsza niż w reszcie surowców. Otręby żytnie zawierają następujące pierwiastki: sód (1,3%), potas (0,7%), fosfor (0,4%), wapń i siarkę (0,1%), pozostałe zaś mikroelementy występują w ilości poniżej 0,08%. W perzu najliczniejsze są, zaraz po sodzie, potas i fosfor. Innych pierwiastków, zarówno w surowcach, jak i wytworzonych z nich granulatach, jest znacznie mniej niż 0,5%. Badane surowce nadają się do produkcji pasz, zwłaszcza w połączeniu z innymi rodzajami odpadów, wzbogacającymi skład chemiczny o mikro- i makroelementy.

5.3.5. Ogólna zawartość polifenoli

Na rysunku 5.9 przedstawiono zawartość polifenoli w badanych surowcach z przemysłu rolno-spożywczego, wyrażoną jako równoważnik kwasu galusowego (GAE) w $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ suchej masy.



Takie same litery wartości średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

RYS. 5.9. Zawartość polifenoli w badanych surowcach wyrażona jako równoważnik kwasu galusowego (GAE) w $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ suchej masy

ŹRÓDŁO: badania własne.

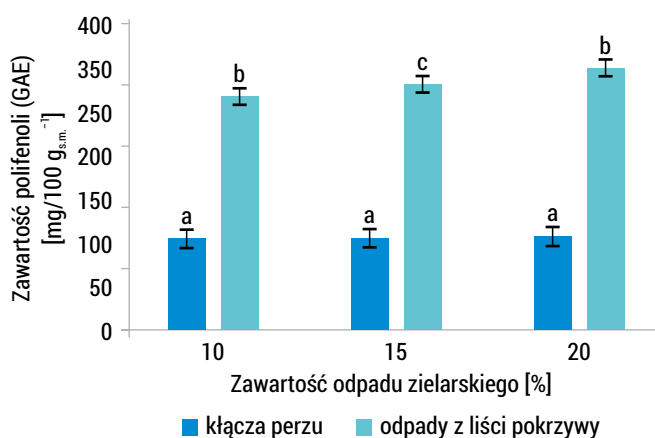
Z przebadanych surowców największą ogólną ilością polifenoli charakteryzowały się wytłoki z jabłek ($190 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g.s.m.}^{-1}$), a najniższą otręby żytnie ($112 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g.s.m.}^{-1}$). W kłączach perzu zawartość związków fenolowych wynosiła $147 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g.s.m.}^{-1}$.

Jak podają Kosmala i Kołodziejczyk (2006) oraz Perussello i współpracownicy (Perussello i in. 2017), w jabłkach i ich wyciekach występują polifenole, które w ponad 50% składają się z procyanidyn należących do flawonoli, resztę natomiast stanowią glikozydy kwercetyny, kwasy fenolowe oraz chalkony, takie jak florydzyrna i florentyna.

Wytłoki jabłkowe są często wykorzystywane do pozyskiwania prozdrowotnych związków fenolowych i antycyjanów (Fronc i Nawirska 1994; Velioglu i in. 1998; Borycka 1999; Oszmiański i Wojdyło 2005; Zawirska 2007; Kumar i Chauhan 2010; Kalinowska i in. 2014; Rana i in. 2015), ale również jako cenne produkty biotechnologiczne, np. w produkcji biopolimerów (Stredansky i Conti 1999; Vendruscolo i Ninow 2014).

Otręby żytnie są stosunkowo bogate w związki fenolowe o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak lignany i kwasy fenolowe (Liukkonen i in. 2003). Są też dobrym źródłem steroli roślinnych (Nyström i in. 2007).

Na rysunku 5.10 przedstawiono zawartość polifenoli w granulatach z wytłoków jabłkowych, otrębów żytnich z dodatkiem kłaczy perzu oraz odpadów z liści pokrzywy, wyrażonej jako równoważnik kwasu galusowego (GAE) w $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ suchej masy.



Takie same litery wartości średnich oznaczają brak różnic istotnych statystycznie porównanych testem Tukeya przy $\alpha < 0,05$.

RYS. 5.10. Wpływ zawartości odpadów z liści pokrzywy i kłaczy perzu na ilość polifenoli w granulatach uzyskanych z mieszaniny otrębów żytnich i wytłoków jabłkowych

ŹRÓDŁO: badania własne.

Z przeprowadzonych badań wynika, że ilość polifenoli (wyrażona jako równoważnik kwasu galusowego [GAE] w mg na 100 g suchej masy granulatu) wzrasta wraz ze zwiększeniem w granulacie zawartości odpadów zielarskich. Najwięcej związków fenolowych odnotowano dla mieszanki z 20-procentowym dodatkiem odpadów z liści pokrzywy – $341,165 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$. W przypadku granulatów z 15% i 10% odpadów z liści pokrzywy zawartość polifenoli była nieco niższa – o ok. $20 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$ i o ok. $40 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$, w porównaniu z granulatami 20%. Z kolei w granulacie z otrębów żytnich i wytłoków jabłkowych z dodatkiem kłaczy perzu ilość polifenoli wahała się w granicach $119,4\text{--}122,145 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$ produktu. W aglomeratach z dodatkiem kłaczy perzu polifenoli było o ok. 65% mniej niż w odpowiednich granulatach zawierających odpady z liści pokrzywy.

Zwiększenie udziału procentowego pokrzywy w granulatach z 10% do 15% i 20% każdorazowo przyczyniało się do wzrostu zawartości polifenoli w granulacie (zauważono statystycznie istotne różnice). Odmienną prawidłowość zaobserwowano w przypadku perzu – zwiększenie jego udziału procentowego w granulatach nie powodowało istotnych zmian w zawartości polifenoli. Dodatkowo należy podkreślić, że ilość polifenoli w granulatach zawierających taki sam udział procentowy pokrzywy i perzu różniła się istotnie na korzyść pokrzywy. Jak podają Dec i współpracownicy (Dec i in. 2018), zawartość związków fenolowych w granulatach wytworzonych z otrębów pszennych z 15-procentowym dodatkiem wyłoków jabłkowych wyniosła $296 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$ produktu, co świadczy o istotnym źródle polifenoli, jakimi są wyłoki jabłkowe.

Proces granulowania wpływa na wzrost ogólnej zawartości polifenoli. Dowodem są badania Piekut (2018), która zaobserwowała większą ilość związków fenolowych po granulacji – z $123 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$ (w perzu zmielonym) wzrosła ona do $820 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$ produktu w granulacie (przy wzroście temperatury układu roboczego do 125°C).

5.3.6. Zawartość kwasów fenolowych w mieszankach i granulatach

Niezależnie od składu mieszanki proces granulacji przyczyniał się do nieznacznych zmian zawartości badanych kwasów kumarowych (tab. 5.6).

W poszczególnych seriach badawczych, w zależności od rodzaju dodatku, wystąpiły spadek lub wzrost zawartości poszczególnych kwasów kumarowych w mieszankach odpadów (przed procesem granulacji) i w otrzymanym granulacie (po procesie granulacji).

W przypadku granulatów z dodatkiem perzu obserwowano statystycznie istotne różnice wpływu tego dodatku na zawartość kwasu orto-kumarowego. Wraz ze wzrostem udziału perzu (10%, 15% i 20%) w granulacie spadała ilość wspomnianego kwasu w granulowanej mieszance. Porównując natomiast granulaty o takim samym udziale dodatku pokrzywy i perzu, nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic w zawartości kwasu orto-kumarowego.

Jeśli chodzi o kwas meta-kumarowy, to jego zawartość w badanych granulatach była zbliżona. W tych z dodatkiem pokrzywy nie wykazano jednorodnego trendu zmian. Przy 15-procentowym udziale pokrzywy średnia zawartość tego kwasu była najmniejsza spośród rozpatrywanych wariantów, przy 20-procentowym natomiast odnotowano mniej kwasu meta-kumarowego niż przy 10% odpadu z pokrzywy. W przypadku perzu obserwowano spadek zawartości kwasu meta-kumarowego wraz ze wzrostem udziału tego odpadu zarówno w mieszankach, jak i granulatach z nich wytworzonych.

TABELA 5.6. Zawartość wybranych kwasów fenolowych w mieszkankach i granulatach ($\text{mg} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$)

Kwasy fenolowe	Mieszanek z dodatkiem odpadów z pokrzywy			Granulaty z dodatkiem odpadów z pokrzywy			Mieszanki z dodatkiem kłaczy perzu			Granulaty z dodatkiem kłaczy perzu		
	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%
<i>Kwas fenoksycetowy</i>	4,512	7,649	12,255	3,955	3,199	5,667	10,948	11,779	9,370	2,103	3,793	4,083
<i>Kwas m-hydroksyfenylooctowy</i>	68,614	66,499	68,524	70,098	68,136	63,831	68,310	75,692	102,983	66,556	74,958	104,902
<i>Kwas p-hydroksyfenylooctowy</i>	22,382	21,103	20,762	22,338	20,114	22,267	20,535	20,288	20,907	23,165	17,982	25,945
<i>Kwas salicylowy</i>	2,271	1,510	1,909	1,596	0,893	0,906	3,198	3,428	2,571	1,900	1,169	0,855
<i>Kwas waniilinowy</i>	18,115	13,315	9,708	11,981	8,932	8,502	13,522	18,160	17,758	15,087	10,007	19,268
<i>Kwas syringowy</i>	1,360	0,533	1,137	0,356	2,587	2,195	0,285	1,362	3,820	2,356	0,137	10,015
<i>Kwas cis o-metoksycynanonowy</i>	15,455	15,512	15,439	15,439	15,454	15,483	0,065	15,503	15,437	15,474	15,440	15,453
<i>Kwas o-metoksycynanonowy</i>	0,119	0,231	0,256	1,098	1,062	1,414	0,265	0,237	0,216	0,143	0,475	0,287
<i>Kwas m-metoksycynanonowy</i>	0,152	0,087	–	0,124	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Kwas p-metoksycynanonowy</i>	3,439	4,218	4,784	1,421	3,594	2,512	2,879	0,683	0,952	0,791	3,869	2,738
<i>Kwas cynamonowy</i>	14,007	12,724	13,982	13,102	13,632	14,179	10,945	12,636	16,377	16,952	12,394	21,151
<i>Kwas o-kumarowy</i>	78,619	64,881	55,264	70,075	56,485	56,461	79,074	56,596	53,962	69,695	49,519	44,392
<i>Kwas m-kumarowy</i>	608,241	618,280	572,021	561,640	570,012	519,534	599,923	528,963	483,388	614,721	544,075	514,729
<i>Kwas p-kumarowy</i>	49,381	43,941	43,819	49,198	40,950	43,900	39,572	40,010	46,705	36,954	50,799	48,830
<i>Kwas izofertulowy</i>	6,103	6,894	5,139	5,834	5,230	3,995	5,953	6,247	4,465	5,210	4,585	3,743
<i>Kwas ferulowy</i>	2,101	2,026	1,792	2,188	2,437	1,802	1,608	1,075	2,946	2,345	1,493	3,988
<i>Kwas kawowy</i>	12,119	15,471	21,253	10,069	11,280	22,601	–	0,056	0,011	–	0,033	–
<i>Kwas chlorogenowy</i>	111,601	148,311	176,634	131,894	156,408	226,521	8,396	7,875	8,659	7,977	7,910	8,430
Ogólna zawartość kwasów fenolowych	1018,592	1043,186	1024,678	972,406	980,405	1011,771	865,479	800,590	790,527	881,428	798,638	828,809
Zawartość kwasów kumarowych	736,241	727,102	671,104	680,913	667,448	619,896	718,568	625,569	584,056	721,370	644,392	607,951

ŹRÓDŁO: badania własne.

Również ilość kwasu para-kumarowego nie różniła się istotnie statystycznie pomiędzy poszczególnymi badanymi granulatami. Zmiany jego zawartości w granulatach z dodatkiem pokrzywy były zróżnicowane – najwięcej występowało go w tych z 20-procentowym udziałem tego odpadu. Z kolei w granulatach z dodatkiem 10% i 20% perzu średnia zawartość kwasu para-kumarowego była zbliżona, największą zaś stwierdzono przy 15-procentowym udziale perzu.

Nie odnotowano istotnych różnic wpływu procesu granulacji na sumaryczną procentową zawartość kwasów kumarowych w otrzymanych granulatach w porównaniu z mieszkankami przed procesem granulacji. W granulatach z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy zawartość kwasów kumarowych po procesie granulacji spadła, a w tych z dodatkiem kłaczy perzu wzrosła.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono również, że wraz ze zwiększeniem dodatku odpadów zarówno z liści pokrzywy, jak i kłaczy perzu nie udowodniono istotnych różnic w zmianach zawartości kwasów kumarowych. Niezależnie od procentowego udziału pokrzywy w mieszance, zawartość kwasów kumarowych zmniejszała się od 2% do 9%, a w przypadku perzu od 1% do 8%.

Znaczne rozbieżności zaobserwowano przy porównaniu zawartości kwasów kumarowych w granulatach z odmiennymi dodatkami, ale przy takim samym ich udziale. Przykładowo w granulatach z 10% odpadów z liści pokrzywy i kłaczy perzu ilość kwasów kumarowych istotnie się różniła. Podobnie duże różnice w zawartości tych kwasów wystąpiły w granulatach zawierających 15% odpadów z liści pokrzywy i 15% kłaczy perzu, jak również w tych z 20-procentowym udziałem pokrzywy i 20-procentowym udziałem kłaczy perzu.

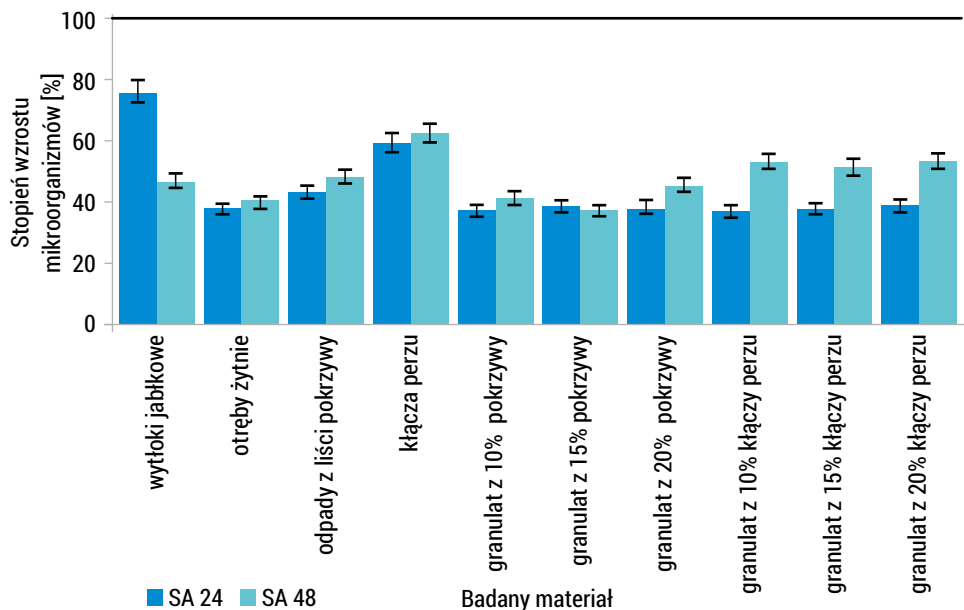
5.4. Właściwości mikrobiologiczne surowców i granulatów

Badania właściwości mikrobiologicznych wyłoków jabłkowych, otrębów żytnich, odpadów z liści pokrzywy, kłaczy perzu oraz wytworzonych z nich granulatów przeprowadzono w odniesieniu do bakterii *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* oraz grzyba *Candida albicans*.

Na rysunku 5.11 przedstawiono stopień wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus* (SA) po 24 i 48 godzinach inkubacji pod wpływem działania ekstraktów uzyskanych z surowców i granulatów.

W odniesieniu do hodowli bulionowej, stanowiącej 100%, można zauważyć, że wszystkie metanolowe ekstrakty sporządzone z odpadów oraz wytworzonych z nich granulatów prowadzą do zahamowania wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus*. Ekstrakt z wyłoków jabłkowych po pierwszej dobie inkubacji wykazuje najslabsze właściwości hamujące w stosunku do tych bakterii – na poziomie 25%. Największą aktywność przeciwdrobnoustrojową, na bardzo zbliżonym poziomie (ok. 64%), mają ekstrakty z otrębów żytnich i sześciu granulatów po 24-godzinnej inkubacji. Po 48-godzinnej inkubacji najsilniejsze działanie hamujące wykazuje ekstrakt

granulatu z dodatkiem 15% odpadów z liści pokrzywy, jeśli zaś chodzi o wytloki jabłkowe, to ich działanie wzrosło o ok. 30% w stosunku do 24 godzin inkubacji. W przypadku pozostałych badanych ekstraktów po 48-godzinnej inkubacji nastąpił wzrost bakterii *Staphylococcus aureus*.

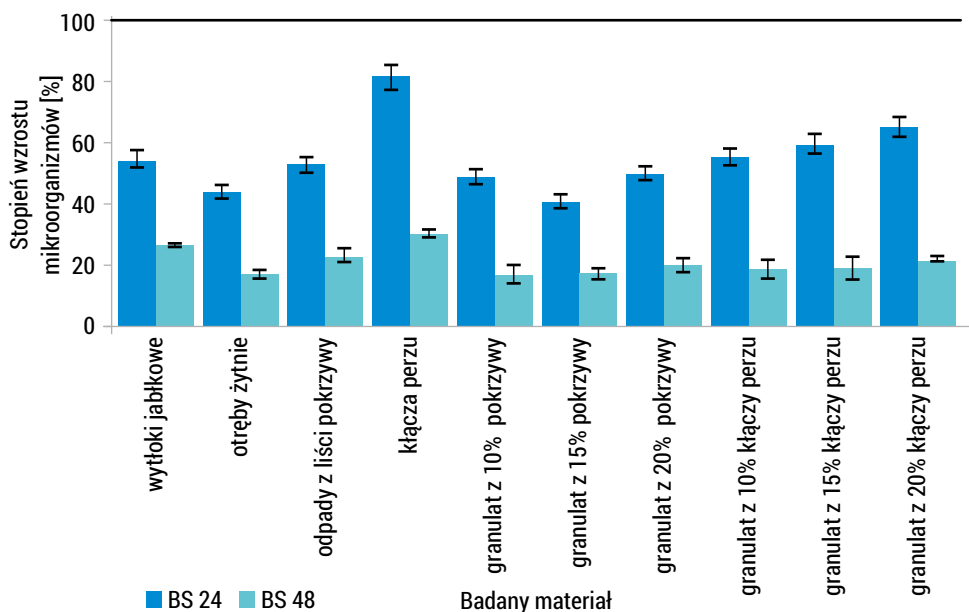


RYS. 5.11. Stopień wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus* po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów

ŹRÓDŁO: badania własne.

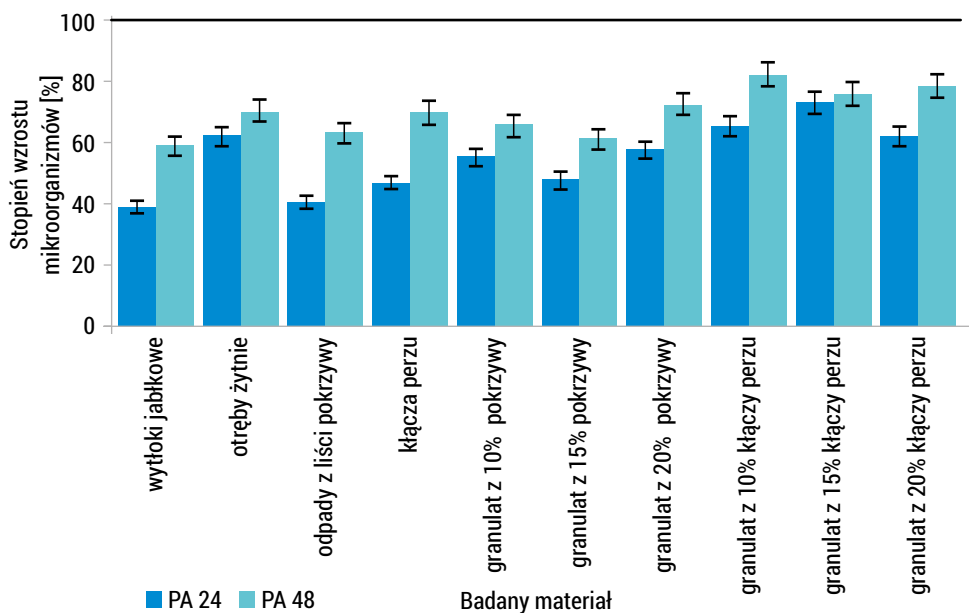
Na rysunku 5.12 przedstawiono stopień wzrostu bakterii *Bacillus subtilis* (BS) po 24 i 48 godzinach inkubacji pod wpływem działania ekstraktów z surowców i granulatów.

Badane ekstrakty stopniowo hamowały wzrost bakterii *Bacillus subtilis*. Po 24 godzinach inkubacji był on wyższy niż po 48 godzinach. Największe zahamowanie rozwoju drobnoustrojów po 48 godzinach, w odniesieniu do bulionowej hodowli, zaobserwowano w przypadku ekstraktów z otrębów żytnich – na poziomie 81% i każdego z granulatów – w przedziale od 78% do 81%, malejącym wraz ze wzrostem zawartości klęczy perzu i odpadów z liści pokrzywy w granulacie. Pomiaru wykonane po 24 godzinach zawierają się w przedziale 44–69%, najsilniejsze działanie hamujące wzrost mikroorganizmów wykazują otręby żytnie, a najniższe klęcza perzu. Po 48-godzinnej inkubacji otręby żytnie mają też najwyższą aktywność mikrobiologiczną na poziomie 19% w odniesieniu do hodowli bulionowej stanowiącej 100%.



RYS. 5.12. Stopień wzrostu bakterii *Bacillus subtilis* po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów

ŹRÓDŁO: badania własne.



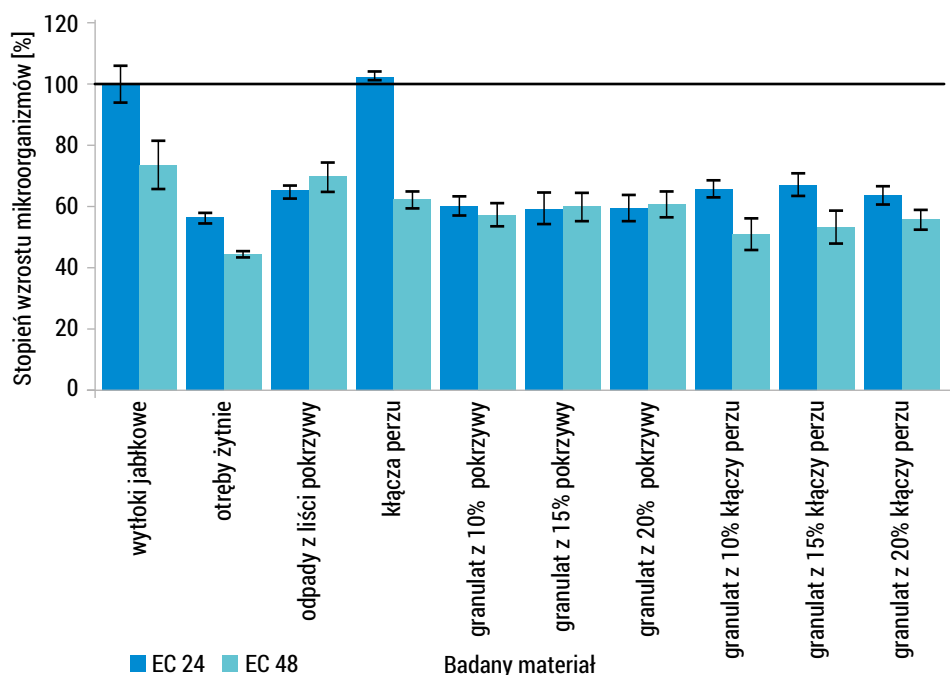
RYS. 5.13. Stopień wzrostu bakterii *Pseudomonas aeruginosa* po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów

ŹRÓDŁO: badania własne.

Na rysunku 5.13 przedstawiono stopień wzrostu bakterii *Pseudomonas aeruginosa* (PA) po 24 i 48 godzinach inkubacji pod wpływem działania ekstraktów z surowców i granulatów.

Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że wszystkie z badanych ekstraktów wykazują właściwości hamujące namnażanie się bakterii *Pseudomonas aeruginosa*, zarówno po 24, jak i 48 godzinach inkubacji. Najsilniejsze działanie przeciwbakteryjne po pierwszej dobie inkubacji wykazały ekstrakty z wytlóków jabłkowych, odpadów liści pokrzywy oraz kłączy perzu.

Na rysunku 5.14 przedstawiono stopień wzrostu bakterii *Escherichia coli* (EC) po 24 i 48 godzinach inkubacji pod wpływem działania ekstraktów z surowców i granulatów.



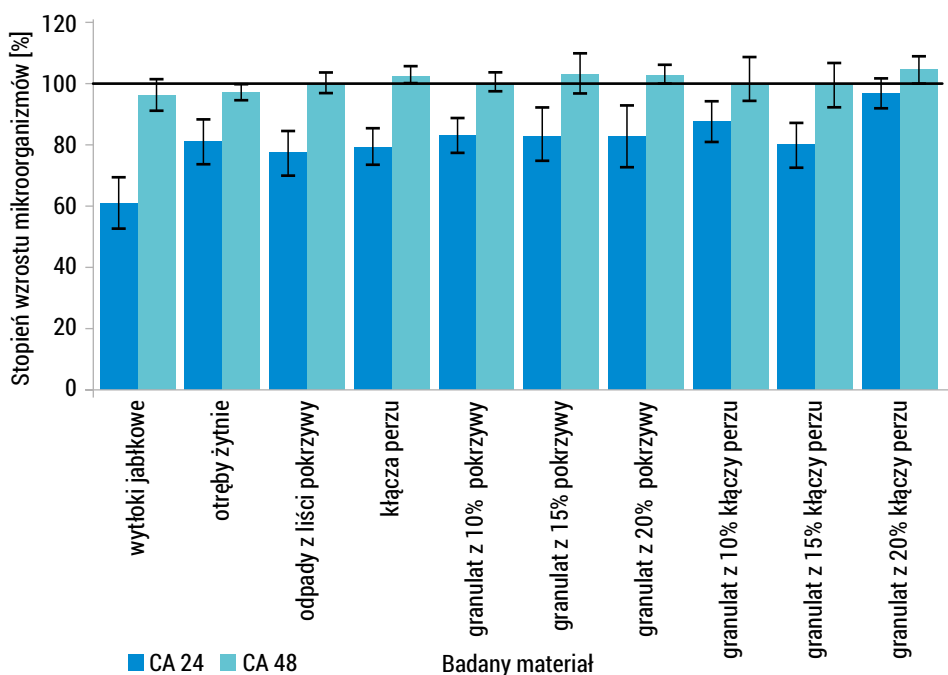
RYS. 5.14. Stopień wzrostu bakterii *Escherichia coli* po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów

ŹRÓDŁO: badania własne.

Metanolowe ekstrakty z perzu i wytlóków jabłkowych jako jedyne wykazały stymulujące działanie na wzrost bakterii *Escherichia coli*. W porównaniu z hodowlą bulionową utrzymywał się on jednak na bardzo niskim poziomie – ok. 2% i 0,5%. Wszystkie pozostałe ekstrakty po 48 godzinach inkubacji hamowały wzrost mikroorganizmów, a w największym stopniu, na poziomie 55% w porównaniu z hodowlą

bulionową, ekstrakt z otrębów żytnich. Po pierwszej i drugiej dobie inkubacji ekstrakty granulatów z dodatkiem pędów pokrzywy wykazywały działanie hamujące na bardzo zbliżonym poziomie 40–55%.

Na rysunku 5.15 przedstawiono stopień wzrostu bakterii *Candida albicans* (CA) po 24 i 48 godzinach inkubacji pod wpływem działania ekstraktów z surowców i granulatów.



RYS. 5.15. Stopień wzrostu grzyba *Candida albicans* po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów

ŹRÓDŁO: badania własne.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wszystkie z badanych ekstraktów wykazały właściwości hamujące w stosunku do grzyba *Candida albicans* po 24 godzinach inkubacji. Ekstrakt z wytlóków jabłkowych najsilniej hamował wzrost tych drobnoustrojów, na poziomie 40%, najsłabsze zaś działanie hamujące, ok. 5%, miał ekstrakt z granulatu z 20-procentową zawartością klączy perzu. Pozostałe ekstrakty hamowały wzrost *Candidy albicans* na podobnym poziomie ok. 20%. Po 48 godzinach inkubacji praktycznie wszystkie ekstrakty wykazywały działanie stymulujące w odniesieniu do badanego mikroorganizmu (wyjątek stanowią ekstrakty z wytlóków jabłkowych i otrębów żytnich, które hamowały wzrost *Candidy albicans* na poziomie 5%).

Piekut (2017) poddała analizie wpływ wybranych ekstraktów roślin przyprawowych, oceniając je pod kątem właściwości przeciwdrobnoustrojowych oraz zawartości fenolokwasów. Testy mikrobiologiczne wykonane zostały metodą opisaną w pracy, również w odniesieniu do szczepów: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* i *Candida albicans*. Do badania wykorzystano zioła, które są często stosowane jako dodatek do potraw: tymianek, lubczyk, imbir, koper oraz kwiat nagietka. Spośród wszystkich poddanych analizie ekstraktów znaczne ilości związków fenolowych i fenolokwasów zawierały koper, lubczyk, tymianek, co w ich przypadku skutkowało działaniem hamującym na namnażanie się wybranych drobnoustrojów. Pozostałe natomiast zioła działały stymulująco na wzrost analizowanych mikroorganizmów. Najsilniejsze właściwości hamujące namnażanie się drobnoustrojów wykazał lubczyk – zarówno po 24-godzinnej inkubacji, wobec szczepów *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, jak i po 48 godzinach w odniesieniu do *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* oraz *Candida albicans*. Również ekstrakt z tymianku hamował wzrost mikroorganizmów, ale jedynie w przypadku dwóch szczepów bakterii – *Staphylococcus aureus*, po pierwszej i drugiej dobie, oraz *Escherichia coli*, po 48 godzinach inkubacji.

Mzid i współpracownicy (Mzid i in. 2017) badali właściwości przeciwdrobnoustrojowe ekstraktów etanolowych i wodnych z liści pokrzywy (*Urtica urens*) wobec ośmiu szczepów testowych bakterii Gram-dodatnich (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*, *Enterococcus faecalis*) oraz Gram-ujemnych (*Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*, *Pseudomonas aeruginosa*). Aktywność przeciwdrobnoustrojową oceniono, oznaczając minimalne stężenie hamujące (MIC) i minimalne stężenie bakteriobójcze (MBC). Ekstrakty z pokrzywy, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, wykazywały działanie bakteriobójcze na różnym poziomie. Ekstrakt etanolowy charakteryzował się działaniem przeciwdrobnoustrojowym w stosunku do wszystkich użytych w badaniu bakterii Gram-dodatnich oraz dwóch szczepów Gram-ujemnych (*Salmonella enteritidis*, *Pseudomonas aeruginosa*). Jeśli chodzi o wodne ekstrakty pokrzywy, to nie wykazywały one żadnej aktywności bakteriobójczej przeciwko badanym szczepom.

PODSUMOWANIE

Zrealizowane w ramach niniejszej pracy badania wykazały możliwość wykorzystania odpadów z przetwórstwa rolno-spożywczego, bogatych w związki fenolowe, w tym kwasy kumarowe, jako naturalnych, tanich dodatków do pasz (w formie granulatu), wpływających korzystnie na ich właściwości prozdrowotne, przeciwutleniające i przeciwdrobnoustrojowe.

Odpady z przetwórstwa rolno-spożywczego mogą być traktowane jako potencjalne źródło do produkcji pełnowartościowych pasz. Takimi surowcami przy produkcji pasz, w tym leczniczych, mogą być odpady przemysłu zielarskiego, np. z liści pokrzywy i kłączy perzu, jak również z przetwórstwa owocowo-warzywnego (wytloki jabłkowe) i produkty uboczne przetwórstwa zbóż (otręby żytnie).

Wiele właściwości ziół i innych odpadów z przetwórstwa rolno-spożywczego warunkowanych jest ich składem związanym z zawartością w nich licznych związków wykazujących aktywność biologiczną. Wśród substancji bioaktywnych występujących w tych surowcach najczęściej wymieniane są: alkaloidy, glikozydy, saponiny, gorczyce, garbniki, flawonoidy, fenolokwasy (w tym kwasy kumarowe), fitosterole, olejki eteryczne, a także barwniki, które odznaczają się m.in. właściwościami przeciwutleniającymi, przeciwdrobnoustrojowymi, hamującymi wzrost drobnoustrojów chorobotwórczych na różnym poziomie. Wyżej wymienione związki zawarte w odpadach mogą wykazywać pozytywne oddziaływanie na organizmy żywe, np. regulują pracę układu trawiennego, stymulują produkcję enzymów i żółci oraz pobudzają układ odpornościowy.

W ramach badań z szeregu odpadów z przetwórstwa rolno-spożywczego, łatwo dostępnych na terenie województwa podlaskiego, do drugiego etapu wybrano cztery surowce: otręby żytnie, wytloki jabłkowe, kłącza perzu oraz odpady z liści pokrzywy. Charakteryzują się one dużą ilością związków fenolowych, jak też zawartością kwasów kumarowych, stanowiącą ponad 25% ogólnej zawartości polifenoli. Z powyższych odpadów opracowano kompozycje mieszanek paszowych, które następnie poddano procesowi granulowania w celu otrzymania granulatu paszowego o zadowalających parametrach jakościowych (wytrzymałościowych, fizykochemicznych i biologicznych).

Wyniki badań wskazują, że uzyskano bardzo dobry jakościowo granulát. Za taki, zgodnie z danymi literaturowymi, uważa się granulát o wytrzymałości kinetycznej powyżej 90%, niezależnie od ilości dodatków – kłączy perzu lub odpadów pokrzywy.

Również wyniki badań gęstości fizycznej i gęstości nasypowej granulatu z badanych mieszanek dowodzą, że przy każdym z poziomów dodatku – zarówno odpadów pokrzywy, jak i kłaczy perzu – otrzymano granulaty o wysokiej gęstości, skorelowanej z jego wysoką wytrzymałością kinetyczną. Właściwości te (wysoka gęstość i wytrzymałość kinetyczna) wpływają na zmniejszenie porowatości granul i mniejsze narażenie na absorpcję wilgoci, a przez to dłuższy okres ich trwałości.

Oznaczono też zawartość suchej masy, która jest jednym z wyznaczników wartości paszy. Zawarte w niej składniki pokarmowe (energetyczne, budulcowe, bioregulacyjne) dostarczają zwierzętom odpowiednich substancji odżywczych. Im więcej suchej masy jest w paszy, tym więcej składników pokarmowych się w niej znajduje. W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że spośród przyjętych do badań surowców największą wilgotność miały wytloki jabłkowe (ok. 76%), pozostałe zaś charakteryzowały się podobną zawartością wody (ok. 7%). Wilgotność badanych granulatów mieściła się natomiast w zakresie 10,4–12,7%. Aktywność wody surowców pochodzenia roślinnego jest ściśle związana z ich wilgotnością i wynosi odpowiednio: wytloki jabłkowe – 0,989, otręby żytnie – 0,371, kłacza perzu – 0,307, odpady z liści pokrzywy – 0,241. Przy takiej aktywności wody surowców aktywność otrzymanych granulatów mieściła się w zakresie 0,513–0,605, co po krótkotrwałym schładzaniu powstałego granulatu pozwala na jego bezpieczne i długotrwałe przechowywanie (aktywność wszystkich form drobnoustrojów jest zahamowana, jeżeli aktywność wody $a_w < 0,6$).

Z przeprowadzonych badań wartości energetycznej wynika, że wszystkie badane granulaty mają kaloryczność powyżej 3 kcal/g i można zaliczyć je do pasz średniokalorycznych. Zwiększenie ilości kłaczy perzu i odpadów z liści pokrzywy z 10% do 20% spowodowało niewielki spadek wartości kalorycznej odpowiednio o ok. 0,3% i 1,7%.

Wartość odżywczą granulatów określono na podstawie zawartości w nich białka, tłuszczu i włókna surowego. Zwiększenie ilości odpadów z liści pokrzywy z 10% do 20% w badanych granulatach spowodowało wzrost zawartości białka o ok. 4%, a w przypadku kłaczy perzu spadek o ok. 2%. Najwyższą ilością włókna surowego (ok. 33%) charakteryzowały się granulaty zawierające kłacza perzu. W badanych granulatach odnotowano podobną zawartość tłuszczu mieszczącą się w zakresie 1,3–2,2%.

Najwięcej makro- i mikroelementów mają odpady z liści pokrzywy oraz granulaty wytworzone z ich dodatkiem.

Jeśli zaś chodzi o zawartość polifenoli, to najwięcej występuje ich w wytlókach z jabłek ($190 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$), a najmniej w otrębach żytnich ($112 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$). W dodawanych do granulatów kłaczach perzu ilość związków fenolowych wynosiła $147 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$, a w odpadach z liści pokrzywy $171 \text{ mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że ogólna zawartość fenoli po procesie granulacji istotnie wzrasta.

W celu określenia zmian w zawartościach poszczególnych kwasów kumarowych oraz ich ilości sumarycznej po procesie granulacji przeprowadzono analizę tychże kwasów z zastosowaniem chromatografii GC/MS. Nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic pomiędzy sumaryczną procentową zawartością kwasów kumarowych

w mieszankach przed procesem granulacji i po nim. Po dodaniu odpadów z liści pokrzywy stwierdzono spadek sumarycznej zawartości kwasów kumarowych po procesie granulacji, a przy dodatkach kłaczy perzu wzrost sumarycznej zawartości kwasów kumarowych.

Badania mikrobiologiczne surowców i wytworzonych z nich granulatów pokazały, że odpady zielarskie i granulaty z ich udziałem hamowały wzrost bakterii *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* i *Pseudomonas aeruginosa* zarówno po 24, jak i 48 godzinach inkubacji. W przypadku bakterii *Escherichia coli* stwierdzono stymulację wzrostu tych mikroorganizmów tylko pod wpływem działania ekstraktu z kłaczy perzu po pierwszej dobie inkubacji. Ekstrakty z odpadów liści pokrzywy i kłaczy perzu oraz z granulatów z nich wytworzonych stymulowały wzrost grzyba *Candida albicans* po 48 godzinach inkubacji.

Przeprowadzone badania wykazały, że dodatki zielarskie w postaci odpadów z liści pokrzywy i kłaczy perzu mogą stanowić alternatywę dla syntetyków stosowanych w paszach leczniczych. Można suplementować pojedyncze zioła lub wykorzystywać ekstrakty roślinne. Zastosowanie badanych ziół (odpadów z liści pokrzywy i kłaczy perzu) pozwala na uzyskanie lepszych efektów dzięki szerokiemu przekrojowi zawartych w nich substancji czynnych, w tym kwasów kumarowych.

Wykonane badania potwierdziły, że istnieje możliwość zagospodarowania produktów odpadowych i ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego poprzez wytworzenie z nich pełnowartościowych granulatów paszowych. Takie działania wpisują się w promowaną przez Unię Europejską politykę ograniczania odpadów (zgodnie z zasadą 3U: Unikaj – Użyj – Utylizuj) i sprzyjają minimalizacji ich ilości w tych gałęziach gospodarki.

WNIOSKI

1. Uzyskane wartości wytrzymałości kinetycznej (powyżej 90%) oraz gęstości potwierdzają, że przy każdym z poziomów dodatku – zarówno odpadów pokrzywy, jak i kłączy perzu dodawanych do otrębów żytnich i wycisków jabłkowych – otrzymano bardzo dobry jakościowo (pod względem wytrzymałości mechanicznej) granulat.
2. Wysokiej jakości granulaty pozyskane z produktów ubocznych i odpadowych (otrębów żytnich z dodatkami wycisków jabłkowych, odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu) charakteryzują się właściwościami prozdrowotnymi, przeciwtleniającymi i przeciwdrobnoustrojowymi. Spełniały one równocześnie normy przewidziane w badaniach pasz w stosunku do wartości kalorycznej oraz zawartości tłuszczu, włókna surowego i białka.
3. Proces granulowania mieszanek z surowców ubocznych i odpadowych powoduje zmniejszenie wilgotności i aktywności wody uzyskanych granulatów, co korzystnie wpływa na ich bezpieczne i długotrwałe przechowywanie.
4. Granulaty z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy mają większą ogólną zawartość polifenoli niż te z dodatkiem kłączy perzu. Zwiększenie udziału procentowego odpadów z liści pokrzywy z 10% do 20% przyczyniało się do wzrostu zawartości polifenoli w granulacie, z kolei zwiększenie udziału procentowego kłączy perzu nie powodowało istotnych zmian w zawartości tych związków.
5. W granulatach z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy proces granulacji spowodował spadek sumarycznej procentowej zawartości kwasów kumarowych, a w granulatach z dodatkiem kłączy perzu sumaryczna procentowa zawartość tych kwasów wzrosła.
6. Ekstrakty z dodatków zielarskich (w postaci odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu) oraz z wytworzonych z ich udziałem granulatów hamowały wzrost bakterii *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* i *Pseudomonas aeruginosa* zarówno po 24, jak i 48 godzinach inkubacji.
7. Granulaty z dodatkiem odpadów liści pokrzywy i kłączy perzu mogą częściowo zastąpić pasze lecznicze z dodatkiem leków, w tym antybiotyków.

LITERATURA

1. Abou-Zaid M.M., Lombardo D.A., Kite G.C., Grayer R.J. Abu-Reidah I.M., David A.R., Rosa Q.P., Salvador F.A., Antonio S.C., Alberto F.G. (2012), *HPLC-ESI-Q-TOFMS for a comprehensive characterization of bioactive phenolic compounds in cucumber whole fruit extract*, „Food Research International”, 46(1), s. 108–117.
2. Adhikari B.M., Bajracharya A., Shrestha A.K. (2016), *Comparison of nutritional properties of Stinging nettle (Urtica dioica) flour with wheat and barley flours*, „Food Science and Nutrition”, 4, s. 119–124.
3. Agarwal M., Kumar A., Gupta R., Upadhyaya S. (2012), *Extraction of polyphenol, flavonoid from emblica officinalis, citrus limon, cucumis sativus and evaluation of their antioxidant activity*, „Oriental Journal of Chemistry”, 28(2), s. 993–998.
4. Ahangarpour A., Mohammadian M., Dianat M. (2012), *Antidiabetic effect of hydroalcoholic Urtica dioica leaf extract in male rats with fructose-induced insulin resistance*, „Iranian Journal of Medical Science”, 37(3), s. 181–186.
5. Ahmadi M., Razavilar V., Motallebi A.A., Esmailzadeh Kenari R., Khanipour A.A. (2014), *Effects of hydroalcoholic and water extracts of nettle leaf (Urtica dioica L.) on chemical properties of superchilled minced meat of common Kilka (Clupeonella cultriventris caspia)*, „Journal of Food Quality and Hazards Control”, 1, s. 85–88.
6. Ajila Ch.M., Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Godbout S., Valéro J.R. (2012), *Bioprocessing of agro-byproducts to animal feed*, „Critical Reviews in Biotechnology”, 32, s. 382–400.
7. Ajila Ch.M., Sarma S.J., Brar S.K., Godbout S., Cote M., Guay F., Verma M., Valéro J.R. (2015), *Fermented Apple Pomace as a Feed Additive to Enhance Growth Performance of Growing Pigs and Its Effects on Emissions*, „Agriculture”, 5, s. 313–329.
8. Akbay P., Basaran A.A., Undeger U., Basaran N. (2003), *In vitro immunomodulatory activity of flavonoid glycosides from Urtica dioica L.*, „Phytotherapy Research”, 17(1), s. 34–37.
9. Akinbamijo O.O., Nouala S., Sanyang F.B., Smith O.B. (2003), *Utilisation of horticultural residues by N'Dama cattle and their crosses in The Gambia*, „Livestock Production Science”, 80, s. 221–228.
10. Aksu M.I., Alinezhad H., Erdemir E. (2015), *Effect of lyophilized water extract of Urtica dioica L. on the shelf life of vacuum-packaged beef steaks*, „Journal of Food Processing and Preservation”, 39, s. 3059–3066.
11. Al-Mughrabi K.I., Aburjai T.A., Anfoka G.H., Shahrour W. (2001), *Antifungal activity of olive cake extracts*, „Phytopathologia Mediterranea”, 40, s. 240–244.
12. AlShuwayeb M.H., Al-Khatib A.J. (2013), *Molecular and chemical therapeutic features of Urtica species*, „European Scientific Journal”, 9(24), s. 253–261.

13. Al-Snafi A.E. (2015), *Chemical constituents and pharmacological importance of Agropyron repens – A review*, „Research Journal of Pharmacology and Toxicology”, 1(2), s. 37–41.
14. Arceusz A., Mieczkowska A., Radecka I., Wesołowski M. (2009), *Zawartość żelaza i cynku w naparach i odwarach sporządzonych z roślinnych surowców leczniczych*, „Bromatologia i Chemia Toksykologiczna”, 42, s. 808–814.
15. Arendt E.K., Zannini E. (2013), *Cereal grains for the food and beverage industries*, Woodhead Publishing, Oxford, s. 220–243.
16. Bajko E., Kalinowska M., Borowski P., Siergiejczyk L., Lewandowski W. (2016), *5-O-caffeoylquinic acid: A spectroscopic study and biological screening for antimicrobial activity*, „LWT – Food Science and Technology”, 65, s. 471–479.
17. Bakier S., Konopka S., Lipiński A., Anders A., Obidziński S., Bareja K., Bajko E. (2015), *Wpływ dodatku wyłoków jabłkowych na przebieg procesu granulowania i jakość granulatu [w:] eidem, Innowacyjne metody w badaniach agrofizycznych*, Fundacja Rozwoju Nauk Agrofizycznych, Lublin, s. 163–170.
18. Bakshi M.P.S., Wadhwa M., Makkar H.P.S. (2016), *Waste to worth: vegetable wastes as animal feed*, „CAB Reviews”, 11(012), s. 1–26.
19. Balcerkiewicz M., Bartz Z. (2016), *Pozostałości substancji aktywnych w produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego*, „Farmacja Współczesna”, 9, s. 136–142.
20. Ballabh B., Chaurasia O.P., Ahmed Z., Singh S.B. (2008), *Traditional medicinal plants of cold desert Ladakh-used against kidney and urinary disorders*, „Journal of Ethnopharmacology”, 118, s. 331–339.
21. Barnes J., Anderson L.A., Phillipson J.D. (2002), *Herbal medicines. A guide for healthcare professionals*, Pharmaceutical Press, London, s. 160–161.
22. Barroso F.G., Martínez T.F., Bernal A., Megías M.D., Martínez-Teruel A., Madrid M.J., Hernández F. (2008), *Alimentación de ovejas con ensilados basados en el fruto del tomate*, „Albeitar”, 120, s. 6–9.
23. Benítez V., Mollá E., Martín-Cabrejas M.A., Aguilera Y., López-Andréu F.J., Cools K., Terry L.A., Esteban R.M. (2011), *Characterization of industrial onion wastes (Allium cepa L.): Dietary fibre and bioactive compounds*, „Plant Foods for Human Nutrition”, 66, s. 48–57.
24. Beydokthi S.S., Sendker J., Brandt S., Hensel A. (2017), *Traditionally used medicinal plants against uncomplicated urinary tract infections: Hexadecyl coumaric acid ester from the rhizomes of Agropyron repens (L.) P. Beauv. with antiadhesive activity against uropathogenic E. coli*, „Fitoterapia”, 117, s. 22–27.
25. Bhagwat S., Haytowitz D.B., Holden J.M. (2017), *USDA Database for the flavonoid content of selected foods. Release 3.1*, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, https://www.ars.usda.gov/ARSUserFiles/80400525/Data/Flav/Flav_R03-1.pdf [dostęp: 30.05.2017].
26. Bilik K., Strzetelski J. (2014), *Żywienie bydła mięsnego w warunkach chowu ekologicznego z uwzględnieniem badań Instytutu Zootechniki PIB*, „Wiadomości Zootechniczne”, 52(3), s. 23–44.
27. Bilik K., Węglarzy K., Choroszy Z. (2009), *Wpływ intensywności żywienia buhajków rasy Limousin na wskaźniki produkcyjne i właściwości dietetyczne mięsa*, „Roczniki Naukowe Zootechniki”, 36(1), s. 63–73.
28. Bisht S., Bhandari S., Bisht N.S. (2012), *Urtica dioica (L): an undervalued, economically important plant*, „Agricultural Science Research Journal”, 2(5), s. 250–252.

29. Bondesson E. (2015), *A nutritional analysis on the by-product coffee husk and its potential utilization in food production – A literature study*, Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences, Uppsala.
30. Borycka B. (1999), *Utylizacja wybranych produktów odpadowych przemysłu owocowo-warzywnego*, „Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny”, 11, s. 38–40.
31. Borycka B., Górecka D. (2001), *Charakterystyka włókna pokarmowego porzeczkowych preparatów wyciekowych*, „Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny”, 2, s. 30–32.
32. Brzóska F., Podkówa W. (2004), *Definicje i systematyka pasz* [w:] D. Jamroz, W. Podkówa, J. Chachułowa (red.), *Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo*, t. 3, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa.
33. Brzóska F., Śliwiński B. (2011a), *Jakość pasz objętościowych w żywieniu przeżuwaczy i metody jej oceny. Cz. I. Charakterystyka pasz objętościowych i mierniki jej jakości*, „Wiadomości Zootechniczne”, 49(2), s. 11–23.
34. Brzóska F., Śliwiński B. (2011b), *Jakość pasz objętościowych w żywieniu przeżuwaczy i metody jej oceny Cz. II. Metody analizy i oceny wartości pokarmowej pasz objętościowych*, „Wiadomości Zootechniczne”, 49(4), s. 57–68.
35. Buckley D.J., Morrissey P.A., Gray J.I. (1995), *Influence of dietary vitamin E on the oxidative stability and quality of pig meat*, „Journal of Animal Science”, 73, s. 3122–3130.
36. Bushuk W. (2004), *Rye* [w:] C. Wrigley, H. Corke, Ch. Walker, *Encyclopedia of Grain Science*, Oxford, Elsevier, s. 85–91.
37. Chachułowa J. (red.), (1997), *Pasze*, Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa.
38. Chatanta D.K., Attri C., Gopal K., Devi M., Gupta G., Bhalla T.C. (2007), *Bioethanol production from apple pomace left after juice extraction*, „The Internet Journal of Microbiology”, 5(2), s. 1–5.
39. Cheung L.M., Cheung P.C.K., Ooi V.E.C. (2003), *Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts*, „Food Chemistry”, 81(2), s. 249–255.
40. Chłopicka J. (2008), *Gryka jako żywność funkcjonalna*, „Bromatologia i Chemia Toksykologiczna”, 41(3), s. 249–252.
41. Chmielewska M., Kalinowska M., Kowczyk-Sadowy M., Lewandowski W. (2011), *Badania spektroskopowe FT-IR i teoretyczne (B3LYP/6-311++G**) kwasu ferulowego i jego soli sodowej* [w:] Z. Hubicki (red.), *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, s. 171–176.
42. Christa K., Soral-Śmietana M. (2008), *Buckwheat grains and buckwheat products – nutritional and prophylactic value of their components – a review*, „Czech Journal of Food Science”, 26(3), s. 153–162.
43. Chrubasik J.E., Roufogalis B.D., Wagner H., Chrubasik S.A. (2007), *A comprehensive on nettle effect and efficacy profiles, Part I: herba urticae*, „Phytomedicine”, 14(6), s. 423–435.
44. Činčura F., Feráková V., Májovský J., Šomšák L., Záborský J. (1990), *Pospolite rośliny środkowej Europy*, Państwowe Wydawnictwa Rolnicze i Leśne, Warszawa.
45. Ciriminna R., Meneguzzo F., Fidalgo A., Ilharco L.M., Pagliaro M. (2016), *Extraction, benefits and valorization of olive polyphenols*, „European Journal of Lipid Science and Technology”, 118, s. 503–511.

46. Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC), (2009). *Assessment report on Urtica dioica L., Urtica urens L., their hybrids or their mixtures, radix*, European Medicines Agency, London.
47. Corbett R.R., Okine E.K., Goonewardene L.A. (1995), *Effects of feeding peas to high-producing dairy cows*, „Canadian Journal of Animal Science”, 75, s. 625–629.
48. Czapska-Pietrzak I., Studzińska-Sroka E., Bylka W. (2017), *Kłącze perzu (Graminis rhizoma) – związki czynne i aktywność biologiczna*, „Postępy Fitoterapii”, 3, s. 190–195.
49. Czernyszewicz E. (2016), *Uwarunkowania i perspektywy rozwoju biogospodarki w Unii Europejskiej*, „Zeszyty Naukowe Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Problemy Rolnictwa Światowego”, 31(3), s. 49–56.
50. Czyżyk F., Strzelczyk M. (2015), *Racjonalne wykorzystanie pozostałości poprodukcyjnych sektora rolno-spożywczego*, „Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska”, 17(3), s. 99–106.
51. Ćwiertniewski K., Polak E., Egierski K. (2005), *Aktywność wody – parametr trwałości produktów spożywczych*, „Przemysł Spożywczy”, 11, s. 16–19, 41.
52. Daglia M. (2012), *Polyphenols as antimicrobial agents*, „Current Opinion in Biotechnology”, 23, s. 174–181.
53. Daniel Z., Juliszewski T., Kowalczyk Z., Malinowski M., Sobol Z., Wrona P. (2010), *Metoda szczegółowej klasyfikacji odpadów z sektora rolniczego i rolno-spożywczego*, „Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich”, 2, s. 141–152.
54. Datt Ch., Chhabra A., Singh N.P., Bujarbaruah K.M. (2008), *Nutritional characteristics of horticultural crop residues as ruminant feeds*, „Indian Journal of Animal Science”, 78, s. 312–316.
55. Deane J. (2017), *Quack grass*, <http://www.eattheweeds.com/quack-grass> [dostęp 11.11.2017].
56. Dec D. (2011), *Aktywność wody w otrębach i śrutach zbożowych*, „Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego”, 1, s. 46–49.
57. Dec D., Piekut J., Hejft R. (2018), *Wpływ procesu granulowania na właściwości chemiczne wytworzonego granulatu*, „Przemysł Chemiczny”, 97(8), s. 1357–1359.
58. Decker E., Faustman C., Lopez-Bote C.J. (2000), *Antioxidants in muscle foods: nutritional strategies to improve quality*, John Wiley & Sons Inc, New York, s. 113–135.
59. Delcour J.A., Poutanen K., (2013), *Fibre-rich and wholegrain foods. Improving quality*, Woodhead Publishing, Cambridge–Philadelphia.
60. Denev P., Kratchanova M., Ciz M., Lojek A., Vasicek O., Nedelcheva P., Blazheva D., Toshkova R., Gardeva E., Yossifova L., Hyrsil P., Vojtek L. (2014), *Biological activities of selected polyphenol-rich fruits related to immunity and gastrointestinal health*, „Food Chemistry”, 157, s. 37–44.
61. Dhillon G.S., Kaur S., Brar S.K. (2013), *Perspective of apple processing wastes as low-cost substrates for bioproduction of high value products: a review*, „Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 27, s. 789–805.
62. Di Donato P., Taurisano V., Tommonaro G., Pasquale V., Jiménez J.M.S., de Pascual Teresa S., Poli A., Nicolaus B. (2018), *Biological Properties of Polyphenols Extracts from Agro Industry's Wastes*, „Waste and Biomass Valorization”, 9, s. 1567–1578.
63. Dietrych-Szóstak D. (2006), *Changes in the flavonoid content of buckwheat groats under traditional and microwave cooking*, „Fagopyrum”, 23, s. 94–96.

64. Dołżyńska M. (2019), *Wpływ właściwości fizyczno-chemicznych odpadów z przemysłu rolno-spożywczego na jakość granulatu opałowego*, praca doktorska, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska.
65. Dołżyńska M., Obidziński S., Kowczyk-Sadowy M., Krasowska M. (2019), *Densification and combustion of cherry stones*, „Energies”, 12, s. 3042.
66. Dorantes L., Colmenero R., Hernandez H., Mota L., Jaramillo M.E., Fernandes E., Solano C. (2000), *Inhibition of growth of some foodborne pathogenic bacteria by Capsicum annum extracts*, „International Journal of Food Microbiology”, 57, s. 125–128.
67. Downes K., Chope G.A., Terry L.A. (2009), *Effect of curing at different temperatures on biochemical composition of onion (Allium cepa L.) skin from three freshly cured and cold stored UK-grown onion cultivars*, „Postharvest Biology and Technology”, 54, s. 80–86.
68. Downes K., Chope G.A., Terry L.A. (2010), *Postharvest application of ethylene and 1-methylcyclopropene either before or after curing affects onion (Allium cepa L.) bulb quality during long term cold storage*, „Postharvest Biology and Technology”, 55, s. 36–44.
69. Duda-Chodak A., Wojdyło A. (2007), *Charakterystyka chemiczna związków polifenolowych* [w:] W. Grajek (red.), *Przeciwutleniacze w żywności: aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, s. 141–151.
70. Dymnicka M., Sokół J.L. (2001), *Podstawy żywienia zwierząt*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
71. Dziedzic K., Drożdżyńska A., Górecka D., Czaczyk K. (2009), *Zawartość wybranych związków przeciwutleniających w gryce i produktach powstałych podczas jej przerobu*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 6(67), s. 81–90.
72. Eddouks M., Maghrani M., Michel J.B. (2005), *Hypoglycaemic effect of Triticum repens P. Beauv. in normal and diabetic rats*, „Journal of Ethnopharmacology”, 102, s. 228–232.
73. Efenberger-Szmechtyk M., Nowak A. (2018), *Ekstrakty bogate w polifenole naturalne konserwanty produktów mięsnych*, „Przemysł Spożywczy”, 72(5), s. 28–33.
74. El-Medany N.M., Hashem N.A., Abdel-Azeem F. (2008), *Effect of incorporating dried carrot processing waste in growing rabbit diets*, „Egyptian Journal of Rabbit Science”, 11, s. 25–37.
75. Espíndola K.M.M., Ferreira R.G., Narvaez L.E.M., Silva Rosario A.C.R., da Silva A.H.M., Silva A.G.B., Vieira A.P.O., Monteiro M.Ch. (2019), *Chemical and Pharmacological Aspects of Caffeic Acid and Its Activity in Hepatocarcinoma*, „Frontiers in Oncology”, 9(451), s. 1–10.
76. Fărcaș A., Tofană M., Socaci S., Scrob S., Salanță L., Borșa A. (2013), *Preliminary study on antioxidant activity and polyphenols content in discharged waste from beer production*, „Journal of Agroalimentary Processes and Technologies”, 19(3), s. 319–324.
77. Fidaleo M., Lavecchia R., Zuurro A. (2016), *Extraction of bioactive polyphenols with high antioxidant activity from bilberry (Vaccinium myrtillus L.) processing waste*, „Oriental Journal of Chemistry”, 32(2), s. 759–767.
78. Fiol C., Prado D., Mora M., Iñaki Alava J. (2016), *Nettle cheese: Using nettle leaves (Urtica dioica) to coagulate milk in the fresh cheese making process*, „International Journal of Gastronomy and Food Science”, 4, s. 19–24.

79. Fotschki B., Jurgoński A., Juśkiewicz J., Kołodziejczyk K. (2014), *Effects of the dietary addition of a low-pectin apple fibre preparation*, „Polish Journal of Food and Nutrition Science”, 64, s. 193–199.
80. Fritsch C., Staebler A., Happel A., Cubero Márquez M.A., Aguiló-Aguayo I., Abadías M., Gallur M., Cigognini I.M., Montanari A., López M.J., Suárez-Estrella F., Brunton N., Luengo E., Sisti L., Ferri M., Belotti G. (2017), *Processing, Valorization and Application of Bio-Waste Derived Compounds from Potato, Tomato, Olive and Cereals: A Review*, „Sustainability”, 9, s. 1–46.
81. Fronc A., Nawirska A. (1994), *Możliwości wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców*, „Ochrona Środowiska”, 2, s. 31–32.
82. Fu C.L., Shi H., Li Q.H. (2006), *A review on pharmacological activities and utilization technologies of pumpkin*, „Plant Foods for Human Nutrition”, 61, s. 73–80.
83. Gawlik-Dziki U. (2004), *Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 4 (41), s. 29–40.
84. Gąsiorowski H. (2008), Gryka, „Przegląd Zbożowo-Młynarski”, 11, s. 14–17.
85. Georgiev V., Ananga A., Tsołova V. (2014), *Recent advances and uses of grape flavonoids as nutraceuticals*, „Nutrients”, 6, s. 391–415.
86. German Commission E Monograph (1990), *Graminis rhizoma (Agropyri rhizoma)*, Bundesanzeiger, 22a.
87. Ghanbari R., Anwar F., Alkharfy K.M., Gilani A.H., Saari N. (2012), *Valuable nutrients and functional bioactives in different parts of olive (Olea europaea L.) – A Review*, „International Journal of Molecular Science”, 13, s. 3291–3340.
88. Gharbi S., Renda G., La Barbera L., Amri M., Messina C.M., Santulli A. (2017), *Tunisian tomato by-products, as a potential source of natural bioactive compounds*, „Natural Product Research”, 31(6), s. 626–631.
89. Gheribi E. (2011), *Związki polifenolowe w owocach i warzywach*, „Medycyna Rodzinna”, 4, s. 111–115.
90. Gondek E., Lewicki P.P. (2008), *Ruch wilgoci w mieszankach typu muesli*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 4(59), s. 173–180.
91. Goulas V., Manganaris G.A. (2012), *Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of citrus fruits grown in Cyprus*, „Food Chemistry”, 131, s. 39–47.
92. Grigoras C.C., Destandau E., Fougère L., Elfakir C. (2013), *Evaluation of apple pomace extracts as a source of bioactive compounds*, „Industrial Crops and Products”, 49, s. 794–804.
93. Grochowicz J. (1996), *Technologia produkcji mieszanek paszowych*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
94. Guaâdaoui A., Benaïcha S., Elmajdoub N., Bellaoui M., Hamal A. (2014), *What is a bioactive compound? A combined definition for a preliminary consensus*, „International Journal of Nutrition and Food Sciences”, 3, s. 174–179.
95. Guil-Guerrero J.L., Rebolloso-Fuentes M.M., Torija Isasa M.E. (2003), *Fatty acids and carotenoids from Stinging Nettle (Urtica dioica L.)*, „Journal of Food Composition and Analysis”, 16(2), s. 111–119.
96. Gullón B., Falqué E., Alonso J.L., Parajó J.C. (2007), *Evaluation of apple pomace as a raw material for alternative applications in food industries*, „Food Technology and Biotechnology”, 45(4), s. 426–433.

97. Guo Ch., Yang J., Wei J., Li Y., Xu J., Jaing Y. (2003), *Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay*, „Nutrition Research”, 23, s. 1719–1726.
98. Gutowska I., Jakubczyk K., Dec K., Baranowska-Bosiacka I., Drozd A., Janda K., Wolska J., Łukomska A., Dębia K., Chlubek D. (2014), *Effect of the extract from nettle (Urtica dioica L.) fruit cluster on the synthesis of pro-inflammatory agents in hepatocytes treated with fluoride*, „Fluoride”, 47(2), s. 109–118.
99. Habeebullah S.F.K., Nielsen N.S., Jacobsen Ch. (2012), *Potato peel extracts: A potential antioxidant for omega-3-enriched products*, „Inform”, 23, s. 58–59.
100. Hajhashemi V., Klooshani V. (2013), *Antinociceptive and anti-inflammatory effects of Urtica dioica leaf extract in animal models*, „Avicenna Journal of Phytomedicine”, 3(2), s. 193–200.
101. Hanczakowska E. (2006), *Zastosowanie wytlóków z nasion rzepaku w żywieniu świń*, „Wiadomości Zootechniczne”, 44(3), s. 38–43.
102. Harasym J. (2011), *Biorafinacja ziarna zbożowego*, „Przegląd Zbożowo-Młynarski”, 55(6), s. 5–7.
103. Heiniö R.L., Liukkonen K.H., Myllymäki O., Pihlava J.M., Adlercreutz H., Heinonen S.M., Poutanen K. (2008), *Quantities of phenolic compounds and their impacts on the perceived flavour attributes of rye grain*, „Journal of Cereal Science”, 47, s. 566–575.
104. Hejft R., Obidziński S., Jałbrzykowski M., Markowski J. (2016), *Production of heating pellets with apple pomace content*, „Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering”, 61(1), s. 29–34.
105. Hernández-Carlos B., Santos-Sánchez N.F., Salas-Coronado R., Villanueva-Cañongo C., Guadarrama-Mendoza P.C. (2019), *Antioxidant Compounds from Agro-Industrial Residue* [w:] E. Shalaby (red.), *Antioxidants*, IntechOpen.
106. Herrmann K., Nagel Ch.W. (1989), *Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods*, „Critical Reviews in Food Science and Nutrition”, 28(4), s. 315–347.
107. Hromádková Z., Malovikova A., Mozeš S., Sroková I., Ebringerová A. (2008), *Hydrophobically modified pectates as novel functional polymers in food and non-food applications*, „BioResources”, 3(1), s. 71–78.
108. Instrukcja obsługi kalorymetru KL-12Mn, Precyzja-Bit.
109. Jakubczyk K., Janda K., Szkyrpan S., Gutowska I., Wolska J. (2015), *Pokrzywa zwyczajna (Urtica dioica L.) – charakterystyka botaniczna, biochemiczna i właściwości prozdrowotne*, „Pomeranian Journal of Life Science”, 61(2), s. 191–198.
110. Jamroz D. (red.), (2001), *Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo*, t. 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
111. Jamroz D. (red.), (2015), *Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo*, t. 3, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
112. Jeroch H., Lipiec A. (2012), *Pasze i dodatki paszowe*, Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
113. Jewell W.J., Cummings R.J. (1994), *Apple pomace energy and solids recovery*, „Journal of Food Science”, 49, s. 407–410.

114. Jędraszczyk E., Kopeć A., Bucki P., Ambroszczyk A.M., Skowera B. (2019), *The enhancing effect of plants growth biostimulants in garlic cultivation on the chemical composition and level of bioactive compounds in the garlic leaves, stems and bulbs*, „Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca”, 47(1), s. 81–91.
115. Ji H.F., Li X.J., Zhang H.Y. (2009), *Natural products and drug discovery. Can thousands of years of ancient medical knowledge lead us to new and powerful drug combinations in the fight against cancer and dementia?*, „EMBO Reports”, 10(3), s. 194–200.
116. Jiang P., Burczynski F., Campbell C., Pierce G., Austria J.A., Briggs C.J. (2007). *Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species Fagopyrum esculentum, F. tataricum and F. homotropicum and their protective effects against lipid peroxidation*, „Food Research International”, 40, s. 356–364.
117. Jin E.Y., Lim S., Kim S.O., Park Y.S., Jang J.K., Chung M.S., Park H., Shim K.S., Choi Y.J. (2006), *Optimization of various extraction methods for quercetin from onion skin using response surface methodology*, „Food Science and Biotechnology”, 20, s. 1727–1733.
118. Juśkiewicz J., Jankowski J., Zduńczyk Z., Kołodziejczyk K., Mikulski D., Zduńczyk P. (2015), *The chemical composition of selected dried fruit pomaces and their effects on the growth performance and post-slaughter parameters of young turkeys*, „Journal of Animal and Feed Science”, 24, s. 53–60.
119. Kalinowska M. (2018), *Badania spektroskopowe, strukturalne oraz biologiczne wybranych kompleksów metali ze związkami fenolowymi pochodzenia naturalnego*, auto-referat do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego, Politechnika Białostocka, Białystok.
120. Kalinowska M., Bielawska A., Lewandowska-Siwkiewicz H., Priebe W., Lewandowski W. (2014), *Apples: content of phenolic compounds vs. variety, part of apple and cultivation model, extraction of phenolic compounds, biological properties*, „Plant Physiology and Biochemistry”, 84, s. 169–88.
121. Kalinowska M., Świsłocka R., Lewandowski W. (2007), *The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and ^1H , ^{13}C NMR) and theoretical studies of cinnamic acid and alkali metal cinnamates*, „Journal of Molecular Structure”, 834–836, s. 572–580.
122. Kallel F., Driss D., Chaari F., Belghith L., Bouaziz F., Ghorbel R., Chaabouni S.E. (2014), *Garlic (Allium sativum L.) husk waste as a potential source of phenolic compounds: Influence of extracting solvents on its antimicrobial and antioxidant properties*, „Industrial Crops and Products”, 62, s. 34–41.
123. Kalogeropoulos N., Chiou A., Pyriochou V., Peristeraki A., Karathanos V.T. (2012), *Bioactive phytochemicals in industrial tomatoes and their processing byproducts*, „LWT – Food Science and Technology”, 49, s. 213–216.
124. Kamal-Eldin A., Nygaard Laerke H., Bach Knudsen K.E., Lampi A.M., Piironen V., Adlercreutz H., Katina K., Poutanen K., Man P. (2009), *Physical, microscopic and chemical characterisation of industrial rye and wheat brans from the Nordic countries*, „Food and Nutrition Research”, 53(1), s. 1–11.
125. Kamiloglu S., Özkan G., Isik H., Horoz O., Van Camp J., Capanoglu E. (2017), *Black carrot pomace as a source of polyphenols for enhancing the nutritional value of cake: An in vitro digestion study with a standardized static model*, „LWT – Food Science and Technology”, 77, s. 475–481.
126. Kammerer D.R., Kammerer J., Valet R., Carle R. (2014), *Recovery of polyphenols from the by-products of plant food processing and application as valuable food ingredients*, „Food Research International”, 65(Part A), s. 2–12.

127. Kamruzzaman M., Torita A., Sako Y., Al-Mamun M., Sano H. (2011), *Effects of feeding garlic stem and leaf silage on rates of plasma leucine turnover, whole body protein synthesis and degradation in sheep*, „Small Ruminant Research”, 99, s. 37–43.
128. Kavtaradze N.S., Alaniya M.D. (2003), *Anthocyan glucosides from Urtica dioica*, „Chemistry of Natural Compounds”, 39(3), s. 315.
129. Kędzia B. (2008), *Skład chemiczny i adaptogenne działanie pszczelego pyłku kwiatowego*, „Postępy Fitoterapii”, 1, s. 47–58.
130. Khirwar S.S., Paliwal V.K., Pradhan K. (1980), *Utilization of agro-industrial by-products by livestock and poultry*, „Haryana Agricultural University Journal of Research”, 10, s. 101.
131. Kijora C., Bergner H., Kupsch R.D., Hagemann L. (1995), *Glycerin als Futterkomponente in der Schweinemast*, „Archives of Animal Nutrition”, 47, s. 345–360.
132. Kim Y., Keogh J.B., Clifton P.M. (2016), *Polyphenols and glycemic control*, „Nutrients”, 8(1), s. 1–27.
133. Klepacka J., Fornal Ł. (2008), *Określenie zależności między zawartością wybranych związków fenolowych a wartością przemiałową ziarna pszenicy*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 6(61), s. 55–64.
134. Kobylńska A., Janas K.M. (2015), *Prozdrowotna rola kwercetyny obecnej w diecie człowieka*, „Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej”, 69, s. 51–62.
135. Koetter U., Kaloga M., Schilcher H. (1993), *Isolierung und struktur-aufklärung von p-hydroxyzimtsäurealkylester-verbindungen aus dem Rhizom von Agropyron repens. 1 Mitteilung*, „Planta Medica”, 59, s. 279–280.
136. Koetter U., Kaloga M., Schilcher H. (1994), *Isolierung und struktur-aufklärung von p-hydroxyzimtsäurealkylester-verbindungen aus dem Rhizom von Agropyron repens. 2 Mitteilung*, „Planta Medica”, 60, s. 488–489.
137. Kohlmünzer I. (2007), *Farmakognozja*, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, s. 76–77.
138. Kołodziejczyk K., Markowski J., Kosmala M., Król B., Płocharski W. (2007), *Apple pomace as a potential source of nutraceuticals products*, „Polish Journal of Food and Nutrition Sciences”, 57(4B), s. 291–295.
139. Kończal M., Zieliński R. (2008), *Study on antioxidant activity of phenolic acids present in coffee*, „Polish Journal of Commodity Science”, 2(15), s. 72–79.
140. Kopik S. (2019), *Zasada 3R po polsku (3U – Unikaj – Użyj – Utylizuj)*, czyli jak minimalizować odpady [w:] M. Kopik (red.), *Powstawanie i zagospodarowanie odpadów generowanych w rolnictwie i przemyśle rolno-spożywczym – stan obecny i perspektywy. Raport 2019*, Europejska Agencja Rozwoju Sp. J. Kopik i wspólnicy, Kielce, s. 45–50.
141. Kordylewski W. (2005), *Spalanie i paliwa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
142. Kosmala M., Kołodziejczyk K. (2006), *Procyjanidyny najpopularniejszych w Polsce deserowych odmian jabłek*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 2, s. 124–134.
143. Kotenkova E.A., Kupaeva N.V. (2019), *Comparative antioxidant study of onion and garlic waste and bulbs*, „IOP Conference Series: Earth and Environmental Science”, 333, 012031.
144. Kowalczyk-Juśko A., Zywer S. (2011), *Parametry biomasy odpadowej w świetle jej przydatności dla energetyki*, „Autobusy. Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe”, 10, s. 236–240.

145. Kowalski P. (2008), *Ilościowe oznaczanie chemioterapeutyków w materiale biologicznym pochodzenia zwierzęcego za pomocą elektroforezy kapilarnej z uwzględnieniem najwyższej dopuszczalnej pozostałości*, rozprawa habilitacyjna, Akademia Medyczna, Gdańsk.
146. Kowczyk-Sadowy M., Obidziński S., Dołubizno M. (2018), *Wpływ sposobu suszenia odpadów owocowych na zmiany ich właściwości fizykochemicznych*, „Przemysł Chemiczny”, 97(5), s. 733–736.
147. Kowczyk-Sadowy M., Obidziński S., Joka M., Piekut J. (2016), *Ocena zawartości związków fenolowych i aktywności wody w wybranych warzywach poddanych suszeniu*, „Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego”, 2(18), s. 19–23.
148. Kowczyk-Sadowy M., Piekut J., Świsłocka R., Lewandowski W. (2012), *Badania właściwości przeciwdrobnoustrojowych kwasu p-kumarowego i jego soli*, „Ochrona przed Korozją”, 9s-a, s. 326–330.
149. Kowczyk-Sadowy M., Świsłocka R., Lewandowska H., Piekut J., Lewandowski W. (2015), *Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹H- and ¹³C-NMR), theoretical and microbiological study of trans o-coumaric acid and alkali metal o-coumarates*, „Molecules”, 20, s. 3146–3169.
150. Kozłowska M., Czekala Ł. (2017), *Stilbeny i ich znaczenie w odporności roślin*, „Progress in Plant Protection”, 57(1), s. 27–35.
151. Krajewska K., Miłek B. (1988), *Niektóre zagadnienia związane z wykorzystaniem wyłóków jabłkowych*, „Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny”, 2, s. 18–21.
152. Krauze-Baranowska M. (2005), *Pokrzywa leczy*, „Panacea”, 3(12), s. 27–28.
153. Kregiel D., Pawlikowska E., Antolak H. (2018), *Urtica spp.: Ordinary Plants with Extraordinary Properties*, „Molecules”, 23, 1664.
154. Król S., Nawirska A. (2003), *Usuwanie jonów metali ciężkich na wyłokach owocowych w układach dynamicznych*, „Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria”, 2(1), s. 21–29.
155. Kubik B., Żuchowski J. (2002), *Badania wybranych właściwości wyłoków buraczanych jako paliwa alternatywnego*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych”, 486, s. 47–51.
156. Kulczyński B., Gramza-Michałowska A. (2019), *The profile of secondary metabolites and other bioactive compounds in Cucurbita pepo L. and Cucurbita moschata pumpkin cultivars*, „Molecules”, 24(16), 2945.
157. Kumar A., Chauhan G.S. (2010), *Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor*, „Carbohydrate Polymers”, 82(2), s. 454–459.
158. Kumider J. (1996), *Utylizacja odpadów przemysłu rolno-spożywczego. Aspekty towaroznawcze i ekologiczne*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
159. Kumider J., Zielnica J. (2006), *Bioenergetyka szansą dla środowiska naturalnego – wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
160. Kurcz A., Błażej A., Kot A.M., Bzducha-Wróbel A. (2016), *Wykorzystanie odpadów pochodzących z przemysłu rolno-spożywczego do produkcji biomasy drożdży paszowych Candida utilis*, „Postępy Mikrobiologii”, 55, s. 19–26.
161. Kuźnicki D., Szulc P., Szumacher-Strabel M., Cieślak A. (2018), *Polifenole jako modulatory przemian w przewodzie pokarmowym zwierząt*, „Przegląd Hodowlany”, 86(6), s. 18–21.
162. Landberg R., Kamal-Eldin A., Salmenkallio-Marttila M., Rouau X., Åman P. (2008), *Localization of alkylresorcinols in wheat, rye and barley kernels*, „Journal of Cereal Science”, 48, s. 401–406.

163. Larrauri J.A. (1999), *New approaches in the preparation of high dietary fibre powders from fruit by-products*, „Trends in Food Science and Technology”, 10, s. 3–8.
164. Liao S.F., Sauer W.C., Kies A.K., Zhang Y.C., Cervantes M., He J.M. (2005), *Effect of phytase supplementation to diets for weanling pigs on the digestibilities of crude protein, amino acids, and energy*, „Journal of Animal Science”, 83, s. 625–633.
165. Lipiec A., Pisarski R.K. (2010), *Paszoznawstwo*, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, Lublin.
166. Lira R.C., Rabello C.B.V., Ludke M.D.M., Ferreira P.V., Lana G.R.Q., Lana S.R.V. (2010), *Productive performance of broiler chickens fed tomato waste*, „Revista Brasileira de Zootecnia”, 39, s. 1074–1081.
167. Litwińczuk Z., Szulc T. (2005), *Hodowla i użytkowanie bydła*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
168. Litwińczuk Z., Żółkiewski P., Chabuz W., Florek M. (2013), *Przyrosty dobowe i wartość rzeźna buhajków opasanych paszami z trwałych użytków zielonych i kiszunką z kukurydzy z uwzględnieniem wartości pokarmowej skarmianych pasz*, „Roczniki Naukowe Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego”, 9(4), s. 27–35.
169. Liukkonen K.H., Katina K., Wilhelmsson A., Myllymäki O., Lampi A.M., Kariluoto S., Piironen V., Heinonen S.M., Nurmi T., Adlercreutz H., Peltoketo A., Pihlava J.M., Hietaniemi V., Poutanen K. (2003), *Process-induced changes on bioactive compounds in whole grain rye*, „Proceedings of the Nutrition Society”, 62(1), s. 117–122.
170. Luhova M. (2015), *Selected types of investments enabling development of bioeconomy in the region*, „Economic and Regional Studies”, 8(3), s. 100–110.
171. Lutomski J., Hasik J. (2000), *Fitoterapia w urologii*, „Postępy Fitoterapii”, 4, s. 8–12.
172. McCullough M.L., Peterson J.J., Patel R., Jacques P.F., Shah R., Dwyer J.T. (2012), *Flavonoid intake and cardiovascular disease mortality in a perspective cohort of US adults*, „The American Journal of Clinical Nutrition”, 95, s. 454–464.
173. Maghrani M., Lemhadri A., Zeggwagh N.A., El Amraoui M., Haloui M., Jouad H., Eddouks M. (2004), *Effects of an aqueous extract of Triticum repens on lipid metabolism in normal and recent-onset diabetic rats*, „Journal of Ethnopharmacology”, 90, s. 331–337.
174. Maheri-Sis N., Mirzaei-Aghsaghali A., Safaei A.R., Mirza-Aghazadeh A., Bibalani G.H. (2008), *Quack grass (Agropyron repens L.): as ruminant feed*, „Research Journal of Environmental Sciences”, 2(3), s. 228–233.
175. Mahmoud A.E., Fathy S.A., Ali M.M., Ezz M.K., Mohammed A.T. (2018), *Antioxidant and anticancer efficacy of therapeutic bioactive compounds from fermented olive waste*, „Grasas y Aceites”, 69(3), e266.
176. Makarska E., Michalak M. (2005), *Aktywność przeciwutleniająca kwasów fenolowych jęczmienia jarego*, „Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E”, 60, s. 263–269.
177. Makowska-Wąs J., Janeczko Z. (2008), *Stilbeny naturalnego pochodzenia. Cz. I*, „Rośliny Lecznicze w Polsce i na Świecie”, 2(14), s. 7–15.
178. Marin L., Miguélez E.M., Villar C.J., Lombó F. (2015), *Bioavailability of dietary polyphenols and gut microbiota metabolism: antimicrobial properties*, „BioMed Research International”, article ID 905215.

179. Martins N., Ferreira I.C.F.R. (2017), *Wastes and by-products: Upcoming sources of carotenoids for biotechnological purposes and health-related applications*, „Trends in Food Science and Technology”, 62, s. 33–48.
180. Martyniuk D., Żurek G., Martyniuk M. (2017), *Trawy wieloletnie na cele energetyczne – nowe wyzwanie dla gospodarstw rolniczych*, „Wiś Jutra”, 1(190), s. 1–5.
181. Massias A., Boisard S., Baccaunaud M., Leal Calderon F., Subra-Paternault P. (2015), *Recovery of phenolics from apple peels using CO₂ + ethanol extraction: kinetics and antioxidant activity of extracts*, „Journal of Supercritical Fluids”, 98, s. 172–182.
182. Matławska I. (2006), *Węglowodany* [w:] eadem (red.), *Farmakognozja*, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, Poznań, s. 22–23.
183. Matos M.S., Romero-Díez R., Álvarez A., Bronze M.R., Rodríguez-Rojas S., Mato R.B., Cocero M.J., Matias A.A. (2019), *Polyphenol-rich extracts obtained from winemaking waste streams as natural ingredients with cosmeceutical potential*, „Antioxidants”, 8(9), 355.
184. Meng X.F., Omogbenigun F.O., Nyachoti C.M., Slominski B.A. (2002), *Degradation of cell wall polysaccharides by a combination of carbohydrase enzymes: in vivo and in vitro studies*, „Journal of Animal Science”, 80(Suppl. 1), s. 253.
185. Mersch-Sundermann V., Stein J. (2016), *Szkodliwe działanie zanieczyszczeń żywności i pozostałości występujących w produktach spożywczych* [w:] M. Bronkowska (red.), *Wybrane zagadnienia z zakresu toksykologii żywności oraz wpływu pokarmu na farmakoterapię*, MedPharm Polska, Wrocław, s. 121–142.
186. Michalska A., Ceglińska A., Zieliński H. (2007), *Bioactive compounds in rye flours with different extraction rates*, „European Food Research and Technology”, 225, s. 545–551.
187. Mihaljev Z., Zivkov-Balos M., Cupić Z., Jakić S. (2014), *Levels of some microelements and essential heavy metals in herbal teas in Serbia*, „Acta Poloniae Pharmaceutica”, 71(3), s. 385–391.
188. Mirowski A. (2019), *Użyteczność ziół w żywieniu bydła*, „Życie Weterynaryjne”, 94(2), s. 131–133.
189. Misiura A. (2008), *Produkty uboczne przemysłu owocowo-warzywnego i ich wykorzystanie na cele paszowe*, „Hodowca Bydła”, 9, s. 40–42.
190. Mobaseri M., Aliasgarzadeh A., Bahrami A., Zargami N., Tabrizi A. (2012), *Efficacy of the total extract of Urtica dioica on the glucose utilization by the human muscle cells*, „Journal of Clinical and Diagnostic Research”, 6(3), s. 437–440.
191. Mzid M., Khedir S.B., Salem M.B., Regaieg W., Rebai T. (2017), *Antioxidant and antimicrobial activities of ethanol and aqueous extracts from Urtica urens*, „Pharmaceutical Biology”, 55(1), s. 775–781.
192. Nara K., Miyoshi T., Honma T., Koga H. (2006), *Antioxidative activity of bound-form phenolics in potato peel*, „Bioscience, Biotechnology and Biochemistry”, 70, s. 1489–1491.
193. Nartowska J. (2007), *Pokrzywa zwyczajna*, „Panacea”, 3(20), s. 6–9.
194. Nawirska A., Uklańska C. (2008), *Waste products from fruit and vegetable processing as potential sources for food enrichment in dietary fibre*, „Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria”, 7(2), s. 35–42.
195. Nguyen T.B.T., Ketsa S., Doorn W.G. van (2003), *Relationship between browning and the activities of polyphenol oxidase and phenylalanine ammonia lyase in banana peel during low temperature storage*, „Postharvest Biology and Technology”, 30, s. 187–193.

196. Nowak R. (2004), *Natura – niedoceniane źródło kwasu askorbinowego*, „Postępy Fitoterapii”, 1, s. 14–18.
197. Nyström L., Paasonen A., Lampi A.M., Piironen V. (2007), *Total plant sterols, steryl ferulates and steryl glycosides in milling fractions of wheat and rye*, „Journal of Cereal Science”, 45, s. 106–115.
198. Obidziński S. (2005), *Granulowanie materiałów roślinnych w pierścieniowym układzie roboczym granulatora*, praca doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok.
199. Obidziński S. (2010a), *Ocena właściwości energetycznych odpadów melisy*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych”, 546, s. 253–262.
200. Obidziński S. (2010b), *Ocena właściwości energetycznych wycierki ziemniaczanej*, „Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego”, 1, s. 58–62.
201. Obidziński S. (2013), *Charakterystyka aktywności wody i parametrów geometrycznych odpadów melisy w aspekcie ich wykorzystania jako dodatku do pasz*, „Acta Agrophysica”, 20(1), s. 113–124.
202. Obidziński S. (2014a), *Badania porównawcze metod oceny wytrzymałości kinetycznej granulatu*, „Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego”, 2(10), s. 26–28.
203. Obidziński S. (2014b), *Pelletization of biomass waste with potato pulp content*, „International Agrophysics”, 28(1), s. 85–91.
204. Obidziński S., Dołżyńska M., Kowczyk-Sadowy M., Jadwisieńczyk K., Sobczak P. (2019a), *Densification and fuel properties of onion husks*, „Energies”, 12(24), 4687.
205. Obidziński S., Dołżyńska M., Stasieluk W. (2019b), *Production of fuel pellets from a mixture of sawdust and rye bran*, „IOP Conference Series: Earth and Environmental Science”, 214, 012073.
206. Obidziński S., Piekut J., Dec D. (2016), *The influence of pulp content on the properties of pellets from buckwheat hulls*, „Renewable Energy”, 87, s. 289–297.
207. Obidziński S., Surponowicz K. (2014), *Wpływ procesu zagęszczania na wilgotność i aktywność wody zagęszczanego materiału* [w:] P. Sobczak, B. Ślaska-Grzywna (red.), *Fizyczne właściwości surowców i ich wykorzystanie w procesach przetwórstwa spożywczego*, Polskie Towarzystwo Inżynierii i Techniki Przetwórstwa Spożywczego „Spomasz”, Lublin, s. 93–108.
208. Obied H.K., Allen M.S., Bedgood D.R., Prenzler P.D., Robards K., Stockmann R. (2005), *Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste*, „Journal of Agricultural and Food Chemistry”, 53, s. 823–837.
209. Oguz S., Kanter M., Erbogha M., Ibis C. (2013), *Protective effect of Urtica dioica on liver damage induced by biliary obstruction in rats*, „Toxicology and Industrial Health”, 29(9), s. 838–845.
210. Orčić D., Francišковиć M., Bekvalac K., Svirčev E., Beara I., Lesjak M., Mimica-Dukić N. (2014), *Quantitative determination of plant phenolics in Urtica dioica extracts by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric detection*, „Food Chemistry”, 15(143), s. 48–53.
211. O'Shea N., Ktenioudaki A., Smyth T.P., McLoughlin P., Doran L., Auty M.A.E., Arendt E., Gallagher E. (2015), *Physicochemical assessment of two fruit by-products as functional ingredients: apple and orange pomace*, „Journal of Food Engineering”, 153, s. 89–95.
212. Oszmianski J. (2002), *Stabilizacja i zastosowanie barwnika antocyjanowego aronii do barwienia napoi*, „Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria”, 1(1), s. 37–45.

213. Oszmiański J., Wojdyło A. (2005), *Aronia melanocarpa phenolics and their antioxidant activity*, „European Food Research and Technology”, 221, s. 809–813.
214. Oszmiański J., Wojdyło A., Lachowicz S., Gorzelany J., Matłok N. (2016), *Comparison of bioactive potential of cranberry fruit and fruit-based products versus leaves*, „Journal of Functional Foods”, 22, s. 232–242.
215. Ożarowski A., Rumińska A., (1990), *Leksykon roślin leczniczych*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
216. Pagliara V., Nasso R., Di Donato P., Finore I., Poli A., Masullo M., Arcone R. (2019), *Lemon peel polyphenol extract reduces interleukin-6-induced cell migration, invasiveness, and matrix metalloproteinase-9/2 expression in human gastric adenocarcinoma MKN-28 and AGS cell lines*, „Biomolecules”, 9(12), 833.
217. Pałacha Z. (2006), *Woda jako wskaźnik jakości i trwałości żywności*, Aqualab, Warszawa.
218. Pałacha Z., Makarewicz M. (2011), *Aktywność wody wybranych grup produktów spożywczych*, „Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego”, 2, s. 24–29.
219. Panche A.N., Diwan A.D., Chandra S.R. (2016), *Flavonoids: an overview*, „Journal of Nutritional Science”, 5, s. 1–15.
220. Pandey K.B., Rizvi S.I. (2009), *Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease*, „Oxidative Medicine and Cellular Longevity”, 2, s. 270–278.
221. Parejo I., Viladomat F., Bastida J., Schmeda-Hirschmann G., Burillo J., Codina C. (2004), *Bioguided isolation and identification of the nonvolatile antioxidant compounds from fennel (Foeniculum vulgare Mill.) waste*, „Journal of Agricultural and Food Chemistry”, 52(7), s. 1890–1897.
222. Pastuszewska B. (1992), *Skład i wartość pokarmowa śruty, nasion i makuchu z rzepaku podwójnie ulepszanego* [w:] eadem (red.), *Rzepak w żywieniu zwierząt*, Omnitech Press, Warszawa, s. 5–11.
223. Patyra E., Kowalczyk E., Kwiatek K. (2012), *Wybrane aspekty produkcji pasz leczniczych w Polsce i Unii Europejskiej*, „Życie Weterynaryjne”, 87(10), s. 863–866.
224. Patyra E., Kwiatek K. (2016), *Produkcja pasz przemysłowych i leczniczych w Polsce i na świecie*, „Wiadomości Zootechniczne”, 54(3), s. 102–109.
225. PDR (2000), *Triticum Agropyron repens* [w:] J. Gruenwald, T. Brendler, C. Jaenicke (red.), *PDR for Herbal Medicines*, Medical Economics Company, Montvale, NJ, s. 771–772.
226. Peiretti P.G., Gai F., Rotolo L., Brugiapaglia A., Gasco L. (2013), *Effects of tomato pomace supplementation on carcass characteristics and meat quality of fattening rabbits*, „Meat Science”, 95, s. 345–351.
227. Pejsak Z., Markowska-Daniel I. (2009), *Czynniki ograniczające wykorzystywanie pasz leczniczych w Polsce* [w:] W. Cybulski (red.), *Farmacja weterynaryjna – zarządzanie, monitoring, farmakoterapia, metody badań weterynaryjnych produktów leczniczych i pasz*, Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy, Puławy, s. 116–126.
228. Peričin D., Krimer V., Trivić S., Radulović L. (2009), *The distribution of phenolic acids in pumpkin's hull-less seed, skin, oil cake meal, dehulled kernel and hull*, „Food Chemistry”, 113, s. 450–456.
229. Perussello C.A., Zhang Z., Marzocchella A., Tiwari B.K. (2017), *Valorization of Apple Pomace by Extraction of Valuable Compounds*, „Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety”, 16, s. 776–796.

230. Petrova A.P., Krasnov E.A., Saprykina E.V., Subbotina Y.A., Ermilova E.V. (2009), *Chemical composition of couch grass and studies of its antioxidant activity in allergic contact dermatitis*, „Pharmaceutical Chemistry Journal”, 43, s. 30–32.
231. Piekut J. (2017), *Ocena wybranych ekstraktów roślin przyprawowych pod względem ich właściwości przeciwdrobnoustrojowych oraz zawartości fenolokwasów*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych”, 588, s. 103–111.
232. Piekut J. (2018), *Wpływ granulowania na wybrane właściwości fizyczno-chemiczne perzu*, „Przemysł Chemiczny”, 97(3), s. 431–434.
233. Piekut J., Świsłocka R., Lewandowski W. (2012), *Wpływ pochodnych kwasu benzoowego na rozwój bakterii szczepu Staphylococcus aureus. Badania zależności aktywności biologicznej od struktury molekularnej*, „Ochrona przed Korozją”, 9s-a, s. 354–359.
234. Pieszak M., Mikołajczak P.Ł. (2010), *Właściwości lecznicze pokrzywy zwyczajnej (Urtica dioica L.)*, „Postępy Fitoterapii”, 4, s. 199–204.
235. Pieszka M., Gogol P., Pietras M.P., Pieszka M. (2015), *Valuable components of dried pomaces of chokeberry, black currant, strawberry, apple and carrot as a source of natural antioxidants and nutraceuticals in the animal diet*, „Annals of Animal Science”, 15(2), s. 475–491.
236. Pieszka M., Szczurek P., Bederska-Łojewska D., Migdał W., Pieszka M., Gogol P., Jagusiak W. (2017), *The effect of dietary supplementation with dried fruit and vegetable pomaces on production parameters and meat quality in fattening pigs*, „Meat Science”, 126, s. 1–10.
237. Pietta P.G. (2000), *Flavonoids as antioxidants*, „Journal of Natural Products”, 63, s. 1035–1042.
238. Pihlava J.M., Emilia Nordlund E., Heinio R.L., Hietaniemi V., Lehtinen P., Poutanen K. (2015), *Phenolic compounds in wholegrain rye and its fractions*, „Journal of Food Composition and Analysis”, 38, s. 89–97.
239. Prescha A., Biernat J. (2008), *Wpływ fitoestrogenów pokarmowych na organizm człowieka*, „Bromatologia i Chemia Toksykologiczna”, 3, s. 209–214.
240. Przeniosło-Siwczyńska M., Kwiatek K. (2013), *Dlaczego zakazano stosowania w żywieniu zwierząt antybiotykowych stymulatorów wzrostu?*, „Życie Weterynaryjne”, 88(2), s. 104–108.
241. Radkowska I. (2013), *Wykorzystanie ziół i fitogenicznych dodatków paszowych w żywieniu zwierząt gospodarskich*, „Wiadomości Zootechniczne”, 51(4), s. 117–124.
242. Radočaj O., Vujasinović V., Dimić E., Basić Z. (2014), *Blackberry (Rubus fruticosus L.) and raspberry (Rubus idaeus L.) seed oils extracted from dried press pomace after longterm frozen storage of berries can be used as functional food ingredients*, „European Journal of Lipid Science and Technology”, 116, s. 1015–1024.
243. Raganati F., Procentese A., Olivieri G., Russo M.E., Marzocchella A. (2015), *Butanol production by fermentation of fruit residues*, „Chemical Engineering Transactions”, 49, s. 229–234.
244. Rana S., Gupta S., Rana A., Bhushan S. (2015), *Functional properties, phenolic constituents and antioxidant potential of industrial apple pomace for utilization as active food ingredient*, „Food Science and Human Wellness”, 4, s. 180–187.
245. Riihinen K., Jaakola L., Kärenlampi S., Hohtola A. (2008), *Organ-specific distribution of phenolic compounds in bilberry (Vaccinium myrtillus) and 'northblue' blueberry (Vaccinium corymbosum x V. angustifolium)*, „Food Chemistry”, 110, s. 156–160.

246. Robles-Ramírez M.D., Monterrubio-López R., Mora-Escobedo R., Beltrán-Orozco M.D. (2016), *Evaluation of extracts from potato and tomato wastes as natural antioxidant additives*, „Archivos Latinoamericanos de Nutrición”, 66, s. 66–73.
247. Roldán-Marín E., Sánchez-Moreno C., Lloría R., Ancos B. de, Cano M.P. (2009), *Onion high-pressure processing: Flavonol content and antioxidant activity*, „LWT – Food Science Technology”, 42, s. 835–841.
248. Romero-Huelva M., Molina-Alcaide E. (2014), *Nutrient utilization, ruminal fermentation, microbial nitrogen flow, microbial abundances, and methane emissions in goats fed diets including tomato and cucumber waste fruits*, „Journal of Animal Science”, 91, s. 914–923.
249. Roschek Jr B., Fink R., McMichael M., Alberte R. (2009), *Nettle extract (Urtica dioica) affects key receptors and enzymes associated with allergic rhinitis*, „Phytotherapy Research”, 23(7), s. 920–926.
250. Roszkowski Z. (1997), *Elementy produkcji rolnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu w Białymstoku, Białystok.
251. Różański H. (2007), *Pokrzywa – Urtica w fitoterapii*, <http://www.luskiwnik.pl/urtica/opis.htm> [dostęp: 26.11.2013].
252. Różański H., Drymel W. (2009), *Naturalne alternatywy dla antybiotykowych stymulatorów wzrostu i kokcydiostatyków*, „Polskie Drobiarstwo”, 11, s. 54–57.
253. Rycerska B. (1985), *Wartość wytlóków jabłkowych jako surowca do produkcji alkoholu w gorzelnii rolniczej*, „Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny”, 12, s. 12–14.
254. Saavedra M.J., Aires A., Dias C., Almeida J.A., De Vasconcelos M.C.B.M., Santos P., Rosa E.A. (2015), *Evaluation of the potential of squash pumpkin by-products (seeds and shell) as sources of antioxidant and bioactive compounds*, „Journal of Food Science Technology”, 52(2), s. 1008–1015.
255. Sadowska A., Świdorski F., Kromolowska R. (2011), *Polifenole – źródło naturalnych przeciwutleniaczy*, „Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego”, 1, s. 108–111.
256. Sahin K., Onderci M., Sahin N., Gursu M.F., Khachik F., Kucuk O. (2006), *Effects of lycopene supplementation on antioxidant status, oxidative stress, performance and carcass characteristics in heat-stressed Japanese quail*, „Journal of Thermal Biology”, 31, s. 307–312.
257. Salameh D., Brandam C., Medawar W., Lteif R., Strehaiano P. (2008), *Highlight on the problems generated by p-coumaric acid analysis in wine fermentations*, „Food Chemistry”, 107, s. 1661–1667.
258. Samsonowicz M., Regulska E. (2017), *Spectroscopic study of molecular structure, antioxidant activity and biological effects of metal hydroxyflavonol complexes*, „Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy”, 173, s. 757–771.
259. Samsonowicz M., Regulska E., Kalinowska M. (2017), *Hydroxyflavone metal complexes – molecular structure, antioxidant activity and biological effects*, „Chemico-Biological Interactions”, 273, s. 245–256.
260. Schöttner M., Gansser D., Spiteller G. (1997), *Lignans from the roots of Urtica dioica and their metabolites bind to human sex hormone binding globulin (SHBG)*, „Planta Medica”, 63, s. 529–532.
261. Sehm J., Treutter D., Lindermayer H., Meyer H.H., Pfaffl M.W. (2011), *The influence of apple- or red-grape pomace enriched piglet diet on blood parameters, bacterial colonisation, and marker gene expression in piglet white blood cells*, „Journal of Food and Nutrition Sciences”, 2, s. 366–376.

262. Serena A., Bach-Knudsen K.E. (2007), *Chemical and physicochemical characterisation of co-products from the vegetable food and agro industries*, „Animal Feed Science and Technology”, 139, s. 109–124.
263. Shahidi F., Chandrasekara A. (2010), *Hydroxycinnamates and their in vitro and in vivo antioxidant activities*, „Phytochemistry Reviews”, 9, s. 147–170.
264. Sharma K.D., Karki S., Thakur N.S., Attri S. (2012), *Chemical composition, functional properties and processing of carrot – a review*, „Journal of Food Science and Technology”, 49(1), s. 22–32.
265. Shewry P.R., Bechtel D.B. (2001), *Morphology and chemistry of the rye grain* [w:] W. Bushuk (red.), *Rye: Production, Chemistry and Technology*, American Association of Cereal Chemists (AACC), St Paul, MN, s. 69–127.
266. Shiga Y., Tsutsui S., Mikami T. (2015), *Morphological characteristics and ancestry of Japanese garlic clones – An overview*, „Journal of Applied Horticulture”, 17(3), s. 210–212.
267. Sikorski Z.E. (red.), (2000), *Chemia żywności*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
268. Simitzis P.E. (2018), *Agro-industrial by-products and their bioactive compounds – an ally against oxidative stress and skin aging*, „Cosmetics”, 5(4), 58.
269. Simon A., Schwabe M., Bergner H. (1997), *Glycerin als Futterkomponente für Broilerküken*, „Archiv für Tierernährung”, 50, s. 271–282.
270. Singh K., Saraswat B.L. (2000), *Efficacy of cabbage waste incorporated diet on the performance of layers*, „Indian Journal of Animal Sciences”, 70, s. 207–208.
271. Singh P.P., Saldaña M.D.A. (2011), *Subcritical water extraction of phenolic compounds from potato peels*, „Food Research International”, 44(8), s. 2452–2458.
272. Singh R., Hussain S., Verma R., Sharma P. (2013), *Anti-mycobacterial screening of five Indian medicinal plants and partial purification of active extracts of Cassia sophera and Urtica dioica*, „Asian Pacific Journal of Tropical Medicine”, 6(5), s. 366–371.
273. Singh S., Immanuel G. (2014), *Extraction of antioxidants from fruit peels and its utilization in paneer*, „Journal of Food Processing Technology”, 5, 349.
274. Singleton V.L., Rossi J.A. (1965), *Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents*, „American Journal of Enology and Viticulture”, 16, s. 144–158.
275. Skiepkó N., Chwastowska-Siwiecka I., Kondratowicz J. (2015), *Właściwości likopenu i jego wykorzystanie do produkcji żywności funkcjonalnej*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 6(103), s. 20–32.
276. Smulikowska S. (2004), *Wartość pokarmowa i wykorzystanie wytlóków rzepakowych w żywieniu drobiu i świń* [w:] *Wykorzystanie produktów pochodnych wytwarzania biopaliw w gospodarce paszowej i żywieniu zwierząt*. Krajowa Wystawa Zwierząt Hodowlanych POLAGRA 2004. Poznań, 6.10–10.10.2004, Wydawnictwo Instytutu Zootechniki, Kraków, s. 15–23.
277. Sobczak P. (2013), *Zastosowanie obróbki ciśnieniowo-termicznej w wytwarzaniu zbożowo-tłuszczowych koncentratów paszowych*, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin.
278. Someya S., Yoshiki Y., Okubo K. (2002), *Antioxidant compounds from bananas (Musa cavendish)*, „Food Chemistry”, 88, s. 411–417.

279. Sonia N.S., Mini C., Geethalekshmi P.R. (2016), *Vegetable peels as natural antioxidants for processed foods – A review*, „Agricultural Reviews”, 37(1), s. 35–41.
280. Sosin-Bzducha E., Strzetelski J. (2012), *Propolis źródłem flawonoidów korzystnych dla zdrowia i produktywności bydła*, „Wiadomości Zootechniczne”, 2, s. 23–28.
281. Soto E.C., Khelil H., Carro M.D., Yañez-Ruiz D.R., Molina-Alcaide E. (2015), *Use of tomato and cucumber waste fruits in goat diets: effects on rumen fermentation and microbial communities in batch and continuous cultures*, „Journal of Agricultural Science”, 153, s. 343–352.
282. Sroka Z., Gamian A., Cisowski W. (2005), *Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego*, „Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej”, 59, s. 34–41.
283. Stachelska M.A., Jakubczak A., Więtczak B., Tyl S. (2012), *Ocena wrażliwości Yersinia enterocolitica na wybrane sole kwasów fenolowych*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 2(81), s. 88–98.
284. Stanisław A. (2007), *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny*, t. 1, StatSoft Polska, Kraków.
285. Stenmarck Å., Jensen C., Quested T., Moates G. (2016), *Estimates of European food waste levels*, IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm.
286. Stevenson D.G., Eller F. J., Wang L., Jane J.L., Wang T., Inglett, G.E. (2007), *Oil and tocopherol content and composition of pumpkin seed oil in 12 cultivars*, „Journal of Agricultural and Food Chemistry”, 55, s. 4005–4013.
287. Stolarski M. (2006), *Wykorzystanie biomasy do produkcji pelet*, „Czysta Energia”, 6, s. 28–29.
288. Stredansky M., Conti E. (1999), *Xanthan production by solid state fermentation*, „Process Biochemistry”, 34, s. 581–587.
289. Stulich R. (2007), *Wytwarzanie, przechowywanie, transport i kontrola produkcji pasz leczniczych*, „Pasze Przemysłowe”, 7–8, s. 2–6.
290. Suárez B., Álvarez Á.L., García Y.D., Barrio G.B., Lobo A.P., Parra F. (2010), *Phenolic profiles, antioxidant activity and in vitro antiviral properties of apple pomace*, „Food Chemistry”, 120, s. 339–342.
291. Sugimoto M., Chiba T., Kanamoto M., Hidari H., Kida K., Saito W., Ooi M., Sato Y., Saito T. (2007), *Effects of urea treatment of potato pulp and inclusion levels of potato pulp silage in supplements on digestibility and ruminal fermentation in beef steers*, „Animal Science Journal”, 78, s. 587–595.
292. Sun T., Ho C.T. (2005), *Antioxidant activities of buckwheat extracts*, „Food Chemistry”, 90, s. 743–749.
293. Śmiechowska M., Jurasz M. (2014), *Zawartość włókna surowego w wybranych produktach zbożowych*, „Problemy Higieny i Epidemiologii”, 95(2), s. 429–432.
294. Świątkiewicz S., Koreleski J. (2003), *Próba zastosowania suszonych wyłoków jabłecznych jako dodatku dietetycznego w żywieniu kur nieśnych*, „Polskie Drobiarstwo”, 4, s. 11–13.
295. Świetlikowska K. (2008), *Surowce spożywcze pochodzenia roślinnego*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
296. Świsłocka R. (2011), *Badania fizykochemiczne (spektroskopowe: FT-IR, FT-Raman, NMR i teoretyczne) kwasu m-kumarowego [w:] Z. Hubicki (red.), Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, s. 198–205.

297. Świśłocka R. (2012), *Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV absorption, ^1H and ^{13}C NMR) and theoretical (in B3LYP/6-311++G** level) studies on alkali metal salts of caffeic acid*, „Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy” 111, s. 290–298.
298. Świśłocka R., Kowczyk-Sadowy M., Kalinowska M., Lewandowski W. (2012), *Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ^1H and ^{13}C NMR) and theoretical studies of p-coumaric acid and alkali metal p-coumarates*, „Journal of Spectroscopy”, 27, s. 35–48.
299. Szczucińska A., Kurzepa K., Kleczkowska P., Lipkowski A.W. (2006), *Założenia technologiczne otrzymywania preparatów z bielma ostropestu plamistego do stosowania jako dodatki przeciwtleniające*, „Rośliny Oleiste”, 27, s. 357–366.
300. Szlachta J., Podawca T. (2007), *Zmiana aktywności wody w mleku w zależności od liczby komórek somatycznych i ogólnej liczby drobnoustrojów*, „Problemy Inżynierii Rolniczej”, 4, s. 67–78.
301. Szyszlak-Bargłowicz J., Piekarski W., Słowik T., Zając G., Krzaczek P., Sobczak P. (2011), *Właściwości mechaniczne peletów z biomasy ślazowca pensylwańskiego*, „Autobusy: Technika Eksploatacja, Systemy transportowe”, 12(10), s. 420–424.
302. Tam N.H., Tuan V.T., Lam V., Hang B.P.T., Preston T.R. (2009), *Effects on growth of rabbits of supplementing a basal diet of water spinach (Ipomoea aquatica) with vegetable wastes and paddy rice*, „Livestock Research for Rural Development”, 21(10), s. 174.
303. Tarko T., Duda-Chodak A., Bebak A. (2012), *Aktywność biologiczna wybranych wytlóków owocowych oraz warzywnych*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 4(83), s. 55–65.
304. Tedesco D., Galletti S., Rossetti S., Morazzoni P. (2005), *Dietary tea catechins and lycopene: effects on meat lipid oxidation* [w:] J.F. Hocquette, S. Gigli, *Indicators of milk and beef quality*, Wageningen Academic Publishers, Wageningen, s. 437–442.
305. Thomas M., Vliet T. van, Poel A.F.B. van der (1998), *Physical quality of pelleted animal feed. 3. Contribution of feedstuff components*, „Animal Feed Science Technology”, 71, s. 59–78.
306. Thomas M., Zuilichem D.J. van, Poel A.F.B. van der (1997), *Physical quality of pelleted animal feed. 2. Contribution of processes and its conditions*, „Animal Feed Science Technology”, 64, s. 173–192.
307. Trąba C. (1994), *Florystyczna i rolnicza charakterystyka łąk i pastwisk w dorzeczu Łabuńki*, Wydawnictwa Akademii Rolniczej w Lublinie, Lublin.
308. Trafic-Bakić M., Pedisić S., Zorić Z., Dragović-Uzelac V., Ninčević Grassino A. (2019), *Effect of microwave-assisted extraction on polyphenols recovery from tomato peel waste*, „Acta Chimica Slovenica”, 66, s. 367–377.
309. Truszczyński M., Pejsak Z. (2011), *Pasze lecznicze w zwalczaniu zakaźnych chorób świń*, „Życie Weterynaryjne”, 86, s. 350–353.
310. Uluata S., Özdemir N. (2012), *Antioxidant activities and oxidative stabilities of some unconventional oilseeds*, „Journal of the American Oil Chemists Society”, 89(4), s. 551–559.
311. Uprety Y., Poudel R.C., Shrestha K.K., Rajbhandary S., Tiwari N.N., Shrestha U.B., Asselin H. (2012), *Diversity of use and local knowledge of wild edible plant resources in Nepal*, „Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine”, 8, 16.
312. Van Hung P., Morita N. (2008), *Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities*, „Food Chemistry”, 109, s. 325–331.

313. Velioglu Y.S., Mazza G., Gao L., Oomah B.D. (1998), *Antioxidant activity and total phenolic in selected fruits, vegetables and grain products*, „Journal of Agricultural and Food Chemistry”, 46, s. 4113–4117.
314. Vendruscolo F., Ninow J.L. (2014), *Apple pomace as a substrate for fungal chitosan production in an airlift bioreactor*, „Biocatalysis and Agricultural Biotechnology”, 3(4), s. 338–342.
315. Viera V.B., Piovesan N., Rodrigues J.B., Mello R., Prestes R.C., Santos R.C., Vaucher R.A., Hautrive T.P., Kubota E.H. (2017), *Extraction of phenolic compounds and evaluation of the antioxidant and antimicrobial capacity of red onion skin (Allium cepa L.)*, „International Food Research Journal”, 24(3), s. 990–999.
316. Wadhwa M., Bakshi M.P.S. (2013), *Utilization of fruit and vegetable wastes as livestock feed and as substrates for generation of other value-added products*, RAP Publication, Bangkok.
317. Wadhwa M., Balwinder K., Bakshi M.P.S. (2018), *Nutritional evaluation of ensiled baby corn fodder as livestock feed*, „Animal Nutrition and Feed Technology”, 18, s. 267–272.
318. Walczyński S. (2004), *Jakość granulatu ważnym czynnikiem w hodowli zwierząt*, „Pasze Przemysłowe”, 10, s. 14–16.
319. Walczyński S. (1997), *Porównanie metod oznaczania wytrzymałości kinetycznej granulatów*, „Pasze Przemysłowe”, 11–12, s. 17–19.
320. Walczyński S., Zawisłak K. (2000), *Wpływ dodatku tłuszczu na jakość granul w procesie aglomeracji bez dodatku pary wodnej*, „Pasze Przemysłowe”, 4–5, s. 17–19.
321. Watson R. (red.), (2014), *Polyphenols in plants. Isolation, purification and extract preparation*, Academic Press, London.
322. Wawer I. (2006), *Aronia polski paradoks*, Wydawnictwo Agropharm, Tuszyn.
323. Weiss P. (1992), *Pea enhanced value for dairy cows [w:] 1ère Conférence Européenne sur les Protéagineux, 1–3 juin 1992, Angers, France*, Institut technique des céréales et des fourrages, Paris, s. 511–512.
324. Whitehead D.C., Dibb H., Hartley R.D. (1982), *Phenolic compounds in soil as influenced by the growth of different plant species*, „Journal of Applied Ecology”, 19, s. 579–588.
325. Wichtl M. (red.), (2004), *Herbal drugs and phytopharmaceuticals. A handbook for practice on a scientific basis*, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, s. 203–205.
326. Wichrowska D., Żary-Sikorska E. (2015), *Właściwości prozdrowotne jabłkowych wytlóków poprasowych*, „Inżynieria i Aparatura Chemiczna” 5, s. 286–287.
327. Widy-Tyszkiewicz E. (2011), *Assessment report on Agropyron repens (L.) P. Beauv. rhizoma*, European Medicines Agency, London.
328. Windisch W., Schedle K., Plitzner C., Kroismayr A. (2008), *Use of phytogenic products as feed additives for swine and poultry*, „Journal of Animal Science”, 86, s. 140–148.
329. Wojdalski J., Grochowicz J., Ekielski A., Radecka K., Stępniański S., Orłowski A., Florczał I., Drożdż B., Żelaziński T., Kosmała G. (2016), *Production and properties of apple pomace pellets and their suitability for energy generation*, „Rocznik Ochrona Środowiska”, 18, cz. 1, s. 89–111.
330. Wójtowicz A., Kozak M., Lewandowska Z. (2014), *Wybrane właściwości prażynek ziemniaczanych z dodatkiem otrąb zbożowych*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych”, 577, s. 115–124.
331. Wójtowski J., Danków R., Foksowicz-Flaczyk J., Grajek K. (2019), *Dodatki ziołowe w żywieniu krów, owiec i kóz mlecznych*, „Życie Weterynaryjne”, 94(8), s. 556–560.

332. Yilmaz B., Basar Ö., Aktas B., Altinbas A., Ekiz F., Büyükcam F., Albayrak A., Ginis Z., Öztürk G., Coban S., Ucar E., Kaya O., Yüksel O., Caner S., Delibasi T. (2014), *Effects of Urtica dioica extract on experimental acute pancreatitis model in rats*, „International Journal of Clinical and Experimental Medical”, 7(5), s. 1313–1318.
333. Zabka M., Pavela R. (2013), *Antifungal efficacy of some natural phenolic compounds against significant pathogenic and toxinogenic filamentous fungi*, „Chemosphere”, 93, s. 1051–1056.
334. Zając G., Szyszlak-Bargłowicz J. (2011), *Wpływ dodatku otrąb żytnich na własności energetyczne peletów z biomasy słazowca pensylwańskiego*, „Autobusy: Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe”, 10, s. 459–464.
335. Zawirska A. (2007), *Zagospodarowanie odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego*, „Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny”, 10, s. 44–46.
336. Zawirska A., Kwaśniewska M. (2004), *Frakcje błonnikowe w wytlókach z owoców*, „Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria”, 3(1), s. 13–20.
337. Zeyeda N.N., Zeitoun M.A.M., Barbary O.M. (2008), *Utilization of some vegetables and fruits waste as natural antioxidants*, „Alexandria Journal of Food Science and Technology”, 5, s. 1–11.
338. Ziaei N., Molaei S. (2010), *Evaluation of nutrient digestibility of wet tomato pomace ensiled with wheat straw compared to alfalfa hay in Kermani sheep*, „Journal of Animal and Veterinary Science”, 9, s. 771–773.
339. Zunong M., Tuerhong T., Okamoto M., Hongo A., Hanada M. (2009), *Effects of a potato pulp silage supplement on the composition of milk fatty acids when fed to grazing dairy cows*, „Animal Feed Science and Technology”, 152(1), s. 81–91.
340. Żukiewicz-Sobczak W., Michalak-Majewska M., Kalbarczyk J. (2009), *Pojemność antyoksydacyjna wybranych napojów owocowych*, „Bromatologia i Chemia Toksykologiczna”, 3, s. 910–915.

Akty prawne

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r., Dz.Urz. UE L 312 z 22 listopada 2008 r.
2. Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28 stycznia 2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności, Dz.Urz. UE L 31 z 1 lutego 2002 r.
3. Rozporządzenie (WE) nr 1831/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 22 września 2003 r. w sprawie dodatków stosowanych w żywieniu zwierząt, Dz.Urz. UE L 268 z 18 października 2003 r.
4. Ustawa z dnia 23 sierpnia 2001 r. o środkach żywienia zwierząt, Dz.U. 2001 nr 123 poz. 1350.
5. Ustawa z dnia 22 lipca 2006 r. o paszach, Dz.U. 2006 nr 144 poz. 1045.
6. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz.U. 2013 poz. 21.

Wykaz norm

1. **PN-75/A-04018.** Produkty rolniczo-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
2. **PN-EN ISO 17828:2016.** Biopaliwa stałe – Określanie gęstości nasypowej.
3. **PN-EN ISO 1928:2002.** Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.

4. **PN-EN 1040:2006.** Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne – Ilościowa zawiesinowa metoda określania podstawowego działania bakteriobójczego chemicznych środków dezynfekcyjnych i antyseptycznych – Metoda badania i wymagania (faza 1).
5. **PN-EN 1275:2006.** Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne – Ilościowa zawiesinowa metoda określania podstawowego działania grzybobójczego lub podstawowego działania bójczego wobec grzybów drożdżopodobnych chemicznych środków dezynfekcyjnych i antyseptycznych – Metoda badania i wymagania (faza 1).
6. **PN-EN 1276:2010.** Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne – Ilościowa zawiesinowa metoda określania działania bakteriobójczego chemicznych środków dezynfekcyjnych i antyseptycznych stosowanych w sektorze żywnościowym, warunkach przemysłowych i domowych oraz zakładach użyteczności publicznej – Metoda badania i wymagania (faza 2, etap 1).
7. **PN-EN 13697:2015.** Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne – Ilościowa metoda określania działania bakteriobójczego i grzybobójczego chemicznych środków dezynfekcyjnych używanych w sektorze żywnościowym, warunkach przemysłowych i domowych oraz zakładach użyteczności publicznej w odniesieniu do nieporowatych powierzchni – Metoda badania i wymagania bez działania mechanicznego (faza 2, etap 2).
8. **PN-EN 13704:2004.** Chemiczne środki dezynfekcyjne – Ilościowa zawiesinowa metoda określania działania sporobójczego chemicznych środków dezynfekcyjnych stosowanych w sektorze żywnościowym, warunkach przemysłowych i domowych oraz zakładach użyteczności publicznej – Metoda badania i wymagania (faza 2, etap 1).
9. **PN-EN 14347:2005.** Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne – Podstawowe działanie sporobójcze – Metoda badania i wymagania (faza 1, etap 1).
10. **PN-EN 1650:2013.** Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne – Ilościowa zawiesinowa metoda określania działania grzybobójczego lub bójczego na grzyby drożdżopodobne chemicznych środków dezynfekcyjnych i antyseptycznych stosowanych w obszarze spożywczym, przemysłowym, domowym oraz instytucjonalnym – Metoda badania i wymagania (faza 2, etap 1).
11. **PN-R-64834:1998.** Pasze – Badanie wytrzymałości kinetycznej granul.

Strony www

1. Główny Urząd Statystyczny (GUS), strona internetowa, <https://stat.gov.pl/> [dostęp: 19.02.2020].
2. *Royal Society of Chemistry*, strona internetowa, www.rsc.org/ [dostęp: 19.02.2020].
3. *Sigma-Aldrich*, strona internetowa, www.sigmaaldrich.com [dostęp: 19.02.2020].
4. *Wikipedia*, strona internetowa, pl.wikipedia.org/wiki/Pokrzywa_zwyczajna [dostęp: 8.08.2019].
5. *Medycyna naturalna*, strona internetowa, www.kuzdrowiu.pl/ziola/pokrzywa-zwyczajna [dostęp: 7.07.2019].
6. *Atlas roślin*, strona internetowa, <https://atlas.roslin.pl/plant/8453> [dostęp: 7.08.2019].

STRESZCZENIE

Celem pracy było wykazanie możliwości wykorzystania odpadów z przetwórstwa rolno-spożywczego, bogatych w związki fenolowe, jako naturalnych, tanich dodatków do pasz (w formie granulatu), wpływających korzystnie na ich właściwości prozdrowotne, przeciwutleniające i przeciwdrobnoustrojowe.

W części pierwszej pracy odniesiono się do literatury. Scharakteryzowano związki fenolowe, ich rodzaje i właściwości, przedstawiono cechy produktów ubocznych i odpadowych z przetwórstwa rolno-spożywczego oraz możliwości ich zastosowania w żywieniu zwierząt. Opisano też pasze, w tym lecznicze, ich właściwości, ukazano również możliwości wykorzystania ziół bogatych w kwasy fenolowe w procesie wytwarzania granulatów paszowych.

W części drugiej pracy zaprezentowano wyniki analiz czterech wybranych odpadów z przetwórstwa rolno-spożywczego: otrębów żytnich, wytlóków jabłkowych, kłaczy perzu oraz odpadów z liści pokrzywy, charakteryzujących się dużą zawartością związków fenolowych. Z powyższych surowców opracowano kompozycje mieszanek paszowych, które następnie poddano procesowi granulowania w celu otrzymania granulatu paszowego o zadowalających parametrach jakościowych (wytrzymałościowych, fizykochemicznych i biologicznych).

Uzyskane wyniki badań, przedstawione w postaci tabel, wykresów oraz równań regresji, zostały zaprezentowane w kolejnym rozdziale pracy. Wskazują one, że z przyjętych do badań odpadów rolno-spożywczych otrzymano bardzo dobry jakościowo granulat o wytrzymałości kinetycznej powyżej 90%, niezależnie od ilości dodatków – kłaczy perzu lub odpadów pokrzywy, charakteryzujący się również właściwościami prozdrowotnymi, przeciwutleniającymi i przeciwdrobnoustrojowymi. Granulaty te spełniały równocześnie normy przewidziane w badaniach pasz w stosunku do wartości kalorycznej oraz zawartości tłuszczu, włókna surowego i białka.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zagospodarowania produktów odpadowych i ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego poprzez wytworzenie z nich pełnowartościowych granulatów paszowych. Takie działania wpisują się w promowaną przez Unię Europejską politykę ograniczania odpadów.

SUMMARY

The aim of the work was to demonstrate the possibility of using waste from agri-food processing rich in phenolic compounds, including coumaric acids, as natural, cheap feed additives (in the form of pellets), which have a positive effect on their health, antioxidant and antimicrobial properties.

The first chapter of the work presents a review of the literature regarding: characteristics of phenolic compounds, their types and properties, characteristics of by-products and waste from agri-food processing, possibility of their use in animal nutrition, feed characteristics, including medicated feed, their properties and the possibility of using herbs rich in phenolic acids in the production of feed pellets.

The experimental part of the work consisted of two stages. In the first stage: the synthesis of salts of ortho-, meta- and para-coumaric acids with lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium and their physicochemical, biological and detergent properties were determined. In the second stage of research, from many of the agri-food processing industry wastes, four raw materials were selected: rye bran, apple pomace, groundnut rhizomes and nettle leaf waste, characterized by a high content of phenolic compounds, including coumaric acids (over 25% of the total polyphenol content). From the above of waste, compound feed compositions were developed, which were then pelleted to obtain feed pellets with satisfactory quality parameters (strength, physicochemical and biological).

The obtained test results, presented in the form of tables, graphs and regression equations, were presented in the fifth chapter of the work. The research of coumaric acids and their salts carried out in the first part of the study showed that the best antioxidant properties were characterized by sodium salts. Analysis of microbiological properties of tested compounds in relation to bacteria and fungi, it allowed the selection of ortho-coumaric acid as a compound with the best antimicrobial properties. The tested ortho-, meta- and coumaric acids and their salts were characterized by good and medium detergent activity.

The results obtained in the second stage of the study show that very good quality pellets with kinetic durability above 90% were obtained, regardless of the amount of additions – groundnut rhizomes and nettle leaf waste, also characterized by health-promoting, antioxidant and antimicrobial properties. Obtained pellets comply with the requirements of standards in relation to calorific value, fat content, crude fiber and protein in feed.

The study confirmed that there is a possibility of utilizing waste products and by-products of the agri-food industry, by formulating into granules nutritious feed. Such activities are part of the waste reduction policy promoted by the European Union.

SPIS TABEL

Tabela 1.1. Zawartość związków fenolowych w wybranych sokach owocowych.....	13
Tabela 1.2. Zawartość polifenoli wyrażona jako równoważnik kwasu galusowego na gram suchej masy w warzywach świeżych i suszonych.....	14
Tabela 1.3. Właściwości fizyczne kwasów kumarowych.....	17
Tabela 1.4. Zawartość flawonoidów w wybranych owocach.....	20
Tabela 2.1. Związki bioaktywne występujące w odpadach warzywnych.....	26
Tabela 2.2. Związki bioaktywne występujące w odpadach owocowych.....	30
Tabela 2.3. Związki bioaktywne występujące w odpadach zbożowych.....	34
Tabela 4.1. Skład procentowy badanych mieszanek z udziałem odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu (oznaczenia mieszanki paszowej).....	54
Tabela 5.1. Zawartość wybranych związków fenolowych w produktach ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego.....	66
Tabela 5.2. Wyniki pomiarów właściwości fizycznych (mechanicznych) granulatów.....	68
Tabela 5.3. Wartość wilgotności i aktywności wody badanych surowców oraz granulatów ...	72
Tabela 5.4. Wyniki badań wartości energetycznej badanych surowców.....	74
Tabela 5.5. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów w badanych surowcach oraz granulatach wytworzonych z wyłoków jabłkowych, otrębów żytnich, z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu.....	81
Tabela 5.6. Zawartość wybranych kwasów fenolowych w mieszkankach i granulatach ($\text{mg} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$).....	85

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1. Ogólny podział związków fenolowych	12
Rys. 1.2. Podział kwasów fenolowych	15
Rys. 2.1. Ilość odpadów wytworzonych ogółem w przetwórstwie spożywczym, wg GUS, w latach 2011–2016	23
Rys. 2.2. Pokrzywa zwyczajna: a) kwiatostan, b) szczytowa część pędu rośliny	36
Rys. 3.1. Podział składników pasz	42
Rys. 3.2. Produkcja pasz leczniczych w Polsce w latach 2009–2014	49
Rys. 4.1. Otręby żytnie pochodzące z Młyna Romaszówka k. Korycina: a) luzem, b) w opakowaniu	52
Rys. 4.2. Wytloki jabłkowe w postaci: a) zamrożonej, b) wysuszonej	53
Rys. 4.3. Odpady z liści pokrzywy w postaci a) sypkiej, b) granulatu otrzymanego bezciśnieniowo	53
Rys. 4.4. Kłacza perzu: a) w postaci rozdrobnionej, b) w postaci granulatu	53
Rys. 4.5. Stanowisko SS-4: a) schemat stanowiska: 1 – układ roboczy granulatora ze stałą matrycą płaską, 2 – silnik elektryczny napędzający granulator (Y132M, 7,5 kW, 1440 obr./min), 3 – zasyp surowca, 4 – wysyp granulatu, 5 – dozownik wibracyjny (FRITSCH LABORETTE 24), 6 – uniwersalny miernik do pomiaru zapotrzebowania na moc (METROL KWS 1083, max. 20 kW), 7 – rejestrator Spider 8, 8 – komputer PC, b) widok stanowiska	55
Rys. 4.6. Tester do badania wytrzymałości kinetycznej granulatu NEW HOLMEN PORTABLE NHP100: a) schemat stanowiska, b) widok stanowiska	57
Rys. 4.7. Stanowisko KL-12Mn do wyznaczania ciepła spalania i wartości opałowej: a) schemat stanowiska: 1 – bomba kalorymetryczna, 2 – pokrywa kalorymetru, 3 – czujnik temperatury, 4 – uchwyt pokrywy z umieszczonym w nim napędem mieszadła, 5 – mieszadło mechaniczne, 6 – naczynie kalorymetryczne, 7 – płaszcz kalorymetru, 7a – ścianka wewnętrzna, 7b – ścianka zewnętrzna, 7c – węzownica, 7d – mieszadło ręczne, 8 – zespół sterujący kalorymetru, 9 – komputer, 10 – drukarka, 11 – monitor, 12 – stół kalorymetru, 13 – listwa zasilająca, b) widok stanowiska	59
Rys. 5.1. Granulat z dodatkiem: a) 10% odpadów z liści pokrzywy, b) 15% odpadów z liści pokrzywy, c) 20% odpadów z liści pokrzywy	70
Rys. 5.2. Granulat z dodatkiem: a) 10% kłaczy perzu, b) 15% kłaczy perzu, c) 20% kłaczy perzu	70

Rys. 5.3. Wpływ zawartości odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu (przy wilgotności 15%) na wartość kaloryczną granulatów, podane w: a) MJ · kg ⁻¹ , b) kcal/kg	75
Rys. 5.4. Zawartość białka w badanych surowcach i granulatach	76
Rys. 5.5. Zawartość włókna surowego w badanych surowcach i granulatach	77
Rys. 5.6. Zawartość tłuszczu w badanych surowcach i granulatach	78
Rys. 5.7. Zawartość wybranych makroelementów w wytlókach jabłkowych, otrębach żytnich, odpadach z liści pokrzywy i kłączy perzu	80
Rys. 5.8. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów w granulatach wytworzonych z wytlóków jabłkowych, otrębów żytnich, z dodatkiem odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu	80
Rys. 5.9. Zawartość polifenoli w badanych surowcach wyrażona jako równoważnik kwasu galusowego (GAE) w mg · 100 g ⁻¹ suchej masy	82
Rys. 5.10. Wpływ zawartości odpadów z liści pokrzywy i kłączy perzu na ilość polifenoli w granulatach uzyskanych z mieszaniny otrębów żytnich i wytlóków jabłkowych	83
Rys. 5.11. Stopień wzrostu bakterii <i>Staphylococcus aureus</i> po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów	87
Rys. 5.12. Stopień wzrostu bakterii <i>Bacillus subtilis</i> po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów	88
Rys. 5.13. Stopień wzrostu bakterii <i>Pseudomonas aeruginosa</i> po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów	88
Rys. 5.14. Stopień wzrostu bakterii <i>Escherichia coli</i> po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów	89
Rys. 5.15. Stopień wzrostu grzyba <i>Candida albicans</i> po 24- i 48-godzinnej inkubacji z dodatkiem badanych ekstraktów	90



Politechnika
Białostocka