

NAUKI INŻYNIERSKIE I TECHNOLOGIE

1

Redaktor naukowy

Elżbieta Kociołek-Balawejder



Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
Wrocław 2009

Spis treści

Wstęp	7
Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Recent developments in L(+)-lactic acid biotechnology	11
Franciszek Kapusta , Przemysł mięsny w Polsce – wybrane problemy.....	21
Franciszek Kapusta , Włókiennictwo i produkcja włókien naturalnych w Polsce	34
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Systemy zarządzania jakością i ich integracja w przemyśle żywnościowym – praca przeglądowa	47
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Trudności związane z funkcjonowaniem systemu HACCP i sposoby ich przewyżczenia w wybranym zakładzie piekarniczym	72
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Aspekty technologiczne a funkcjonowanie systemu HACCP w wybranym przedsiębiorstwie przemysłu mięsnego	101
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Przegląd metod otrzymywania aromatów stosowanych do aromatyzowania żywności	124
Katarzyna Górską, Jerzy Jan Pietkiewicz , Funkcje technologiczne i charakterystyka kwasów dodawanych do żywności	141
Joanna Harasym , Gryka jako źródło substancji organicznych i związków mineralnych	159
Andrzej Krakowiak , Rozkład beztlenowy jako proces mineralizacji odpadów organicznych i odzyskania energii w postaci biogazu	170
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 1. Klasyczne metody analizy.....	184
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 2. Analiza z wykorzystaniem wybranych metod instrumentalnych	196
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Nadchlorany – nowe mikrozanieczyszczenie środowiska naturalnego	216
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Środki odstraszające owady (<i>insect repellents</i>) w ochronie ludzi	230
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Brzoza – kierunki wykorzystania biomasy	252

Summaries

Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Najnowszy rozwój w biotechnologii kwasu L(+)-mlekowego.....	20
Franciszek Kapusta , Meat industry in Poland – selected problems	33
Franciszek Kapusta , Textile industry and production of natural fibres in Poland	46
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Quality management systems and their integration in food industry – the review.....	70
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Difficulties of system HACCP functioning and overcoming difficulties in a chosen bakery plant	100
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Technological Aspects and functioning of HACCP system in chosen meat industry company	123
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Review of the aromas' production methods applied in food aromatization	139
Katarzyna Górńska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Technological functions and characteristic of food acids	158
Joanna Harasym , Buckwheat as the source of organic compounds and minerals.....	169
Andrzej Krakowiak , Anaerobic digestion as a process for mineralization of organic wastes and energy recovery in the form of biogas.....	183
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 1. Classical analytical methods	195
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 2. Application of instrumental methods of analysis	214
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Perchlorate – the new micropollutant of the environment.....	229
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Insect repellents as the most effective protection of human against insect bites	251
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Birch tree biomass – the ways of its practical applications	265

Hanna Pińkowska*, **Paweł Wolak**

Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

**BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO
ODPADEWYJ BIOMASY RZEPAKOWEJ
JAKO SUROWCA DO PRZETWORZENIA
W WARUNKACH HYDROTERMALNYCH
NA UŻYTECZNE BIOPRODUKTY CHEMICZNE.
CZĘŚĆ 2. ANALIZA Z WYKORZYSTANIEM
WYBRANYCH METOD INSTRUMENTALNYCH****

Streszczenie: Celem pracy było określenie składu chemicznego i zawartości poszczególnych frakcji w odpadowej biomase rzepakowej – słomie i wytłokach – za pomocą wybranych metod analizy instrumentalnej: badanie składu elementarnego, chromatografii cieczowej, spektrofotometrii w zakresie IR i UV/VIS oraz analizy termicznej.

Ekstrakty etanolowe badanych surowców zawierają znaczne ilości frakcji fenolokwasów. Natomiast w produktach uzyskanych w wyniku dwuetapowo zachodzącej hydrolizy kwasowej zidentyfikowano sacharydy, kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony i kwasy uronowe.

Zastosowane w pracy metody analizy instrumentalnej składu chemicznego i zawartości frakcji poszczególnych składników w odpadowej biomase rzepakowej oraz w stałych i ciekłych produktach jej hydrolizy jest cennym uzupełnieniem klasycznych metod badania tego rodzaju biomasy i zostaną wykorzystane jako instrument monitorowania przebiegu i optymalizacji procesów hydrotermalnego rozkładu.

Słowa kluczowe: odpadowa biomasa rzepakowa, metody instrumentalnej analizy, analiza termiczna, spektrofotometria UV/VIS i IR.

1. Wstęp

Lignino-celulozowa i białkowo-tłuszczowa odpadowa biomasa może być źródłem wielu użytecznych produktów [1-8].

W procesie produkcji oleju rzepakowego do celów spożywczych i na potrzeby przemysłu paliwowego powstają znaczne ilości odpadowej słomy rzepakowej oraz wytłoków: makuchów i śruty. Wobec prognozowanej na najbliższe lata rosnącej tendencji produkcji oleju rzepakowego w Polsce należy się liczyć ze wzrostem trudno-

* Adres do korespondencji: hanna.pinkowska@ue.wroc.pl.

** Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy.

ści w tradycyjnym zagospodarowaniu nadmiaru odpadowej biomasy rzepakowej [9] i konieczności opracowania nowych koncepcji technologii jej wykorzystania [10]. Jedną z intensywnie rozwijanych propozycji umożliwiającą zagospodarowanie odpadowej biomasy prowadzącą do uzyskania wartościowych produktów jest jej termochemiczna konwersja w wodzie w stanie pod- i nadkrytycznym [11-14]. Planowane jest wykorzystanie odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia na użyteczne produkty chemiczne metodą termochemicznej konwersji w warunkach hydrotermalnych – w wodzie w stanie pod- i nadkrytycznym (projekt badawczy nr N N523 494134 przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego). Optymalne przetworzenie biomasy rzepakowej do użytecznych produktów w warunkach hydrotermalnych, ze względu na jej skomplikowany i niejednorodny skład chemiczny, wymaga zapewnienia możliwości szybkiego, precyzyjnego, dokładnego i wszechstronnego zarówno analizowania zachodzących przemian, jak i monitorowania składu powstających ciekłych i stałych produktów reakcji.

Klasyczne metody analizy chemicznej biomasy przedstawione w pracy [15] użyteczne do oceny podstawowego, frakcyjnego składu chemicznego nie pozwalają na uzyskanie pełnej i wyczerpującej informacji o zawartości w niej poszczególnych składników, które mogą zostać przetworzone w procesie hydrotermalnym.

Celem pracy jest zbadanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej: słomy, makuchów i śruty, wybranymi metodami analizy instrumentalnej: wysokosprawną chromatografią ciekłą (HPLC), składu elementarnego (CHNS), spektrofotometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i w zakresie UV/VIS oraz analizy termicznej. Uzyskane wyniki pozwolą na ocenę przydatności zastosowanych metod analizy instrumentalnej i ich odpowiedni dobór do kontrolowania przebiegu procesu hydrotermalnego rozkładu odpadowej biomasy rzepakowej.

2. Część doświadczalna

2.1. Stosowane surowce, odczynniki i reagenty

Pochodzenie zastosowanych surowców opisano w pracy [15]. Do badań zastosowano odczynniki i reagenty pochodzące z firmy POCh, Sigma-Aldrich, Fluka i Merck, o czystości cz.d.a. i do HPLC uzależnionej od wymagań stosowanej metody analitycznej. Ponadto mikrokryształiczna celuloza (Avicel) pełniąca funkcję substancji modelowej dla składników zawartych w odpadowej biomacie rzepakowej pochodziła z firmy Merck, alkalilignina ($M_n = 5000$, $M_w = 28000$) – z firmy Aldrich, ksylan (z drewna brzoźowego) – z firmy Fluka.

2.2. Metody analityczne

Badania składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej przeprowadzono, wykorzystując metodykę przedstawioną w pracy [15]. Część badań wykonano,

stosując uznaną metodykę analityczną przedstawioną w artykułach eksperymentalnych [16-18].

2.3. Metodyka pomiarów

Wszystkie oznaczenia wykonano dla próbek zawierających frakcje rozdrobnione do wielkości ziaren poniżej 1 mm. Rozdrobnione próbki surowców były suszone w suszarce w temp. 105°C do stałej masy. Ponadto w niektórych przypadkach (określonych normami lub uznanymi procedurami) próbki były poddawane analizie po ich uprzedniej ekstrakcji w odpowiednim rozpuszczalniku.

Ponadto we frakcjach ciekłych hydrolizatów otrzymanych po oznaczeniu zawartości ligniny Klasona w próbkach słomy, makuchów i śruty, zarówno surowych, jak i poddanych uprzednio 24-godzinnej ekstrakcji za pomocą eteru dietylowego [15], określono zawartość ligniny rozpuszczalnej w kwasach, wykorzystując metodę spektrofotometrii UV/VIS (Spekol 1200 (Carl Zeiss Technology)) w odniesieniu do 4% m/m H₂SO₄ przy długości fali 205 nm [19] oraz oznaczono zawartość oligo- i monosacharydów, kwasów karboksylowych, aldehydów i ketonów [19-21]. Frakcje hydrolizatów poddawano badaniom bezpośrednio (pH < 1) albo neutralizowano za pomocą CaCO₃ do pH = 5-6, sączono i w uzyskanym filtracie oznaczano zawartość:

1) oligo- i monosacharydów, między innymi glukozy, fruktozy, arabinozy i maltozy metodą HPLC (chromatograf cieczowy ProStar, Varian, kolumna Supelcogel C-610H, Supelco, faza ruchoma – 0,1% H₃PO₄, prędkość przepływu fazy ruchomej – 0,5 ml/min, detektor RI, temperatura – 50°C),

2) kwasów karboksylowych: szczawiowego, mrówkowego, glikolowego, mlekowego, octowego, lewulinowego i pirogronowego, oraz aldehydów: glikolowego, glicerynowego, pirogronowego i dihydroksyacetonu (DHA), metodą HPLC (chromatograf cieczowy Merck-Hitachi, pompa SmartLine 1000, Knauer, kolumna Eurospher C18, faza ruchoma – 25 mM KH₂PO₄ (korekta pH do 2,5 za pomocą 85% H₃PO₄), prędkość przepływu fazy ruchomej – 1,5 ml/min, detektor DAD L7455, Merck-Hitachi przy długości fali 210 nm [20],

3) 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF), furfuralu (FA) i dihydroksyacetonu (DHA) metodą HPLC (chromatograf cieczowy Merck-Hitachi, pompa SmartLine 1000, Knauer, kolumna Eurospher C18, faza ruchoma: 18 : 82 v/v acetonitryl – roztwór A (roztwór A: 2 ml kwasu octowego + 0,2 ml kwasu fosforowego – uzupełnienie wodą do 1 l), prędkość przepływu fazy ruchomej – 1,2 ml/min, detektor DAD L7455, Merck-Hitachi przy długości fali 280nm i temperaturze pieca 35°C [21].

Na podstawie oznaczonej metodą HPLC zawartości kwasu octowego, wykorzystując współczynnik korygujący 0,683, obliczono zawartość grup karboksylowych pochodzących z hydrolizy hemicelulozy [19; 22]. We frakcjach hydrolizatów ozna-

czono ponadto zawartość sacharydów redukujących i ich całkowite stężenie po inwersji metodą Luff-Schoorla [23].

Z kolei we frakcjach hydrolizatów pochodzących z oznaczenia zawartości NDF w słomie rzepakowej, makuchach i śrucie [15] oznaczono metodą spektrofotometrii UV/VIS na aparacie Spekol 1200 (Carl Zeiss Technology) zawartość kwasów uroonowych (metoda Blumenkrantz i Asboe-Hansona) [16]. Jako wzorzec zastosowano kwas glukuronowy o stężeniu 0,005-0,06 mg/ml. Pomiar absorbancji przeprowadzono przy długości fali 520 nm [17].

Przeprowadzono także ekstrakcję odpadowej biomasy rzepakowej i substancji modelowych dla ligniny (alkalilignina) oraz potencjalnych produktów rozkładu hydrotermalnego ligniny (fenol, kwas wanilinowy (kwas 4-hydroksy 3-metoksybenzoesowy, kwas galusowy (3,4,5-trihydroksybenzoesowy), kwas 4-hydroksybenzoesowy)) [24] mającą na celu oznaczenie całkowitej zawartości fenoli w próbkach. Metodą spektrofotometrii UV/VIS oznaczono zawartość fenoli (fenolokwasów) wyrażoną jako ekwiwalent stężenia standardu zewnętrznego – kwasu chlorogenowego (% m/m). Próbki biomasy oraz substancje modelowe poddano 2-godzinnej ekstrakcji roztworem etanol-woda (70 : 30 v/v) w łaźni ultradźwiękowej, a następnie po dodaniu do uzyskanych ekstraktów odczynnika Folin-Denisa dokonano pomiaru absorbancji przy długości fali 745 nm (aparat SP-830 Plus Metertech). Jako wzorzec zastosowano kwas chlorogenowy o stężeniu 1-6 mg/l. Całkowita zawartość fenoli w oznaczanych próbkach została wyznaczona z wykorzystaniem współczynnika regresji liniowej uzyskanego dla serii wzorców kwasu chlorogenowego [18].

Dla odpadowej biomasy rzepakowej wykonano także analizę składu elementarnego (C, H, N, S) na aparacie Vario EL III, firmy Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, przeprowadzono analizę termiczną z wykorzystaniem aparatu firmy Derivatograf System F. Paulik, J. Pauli, L. Erdey, ogrzewając próbki z prędkością 10°C/min, do temperatury 1000°C i rejestrując krzywe TG i DTG oraz zarejestrowano widma FTIR na aparacie Perkin Elmer System 2000 (2 mg próbki/200mg KBr).

3. Omówienie wyników

3.1. Fenole w etanolowych ekstraktach odpadowej biomasy rzepakowej

Za pomocą mieszaniny etanol-woda (70:30 v/v) przeprowadzono ekstrakcję odpadowej biomasy rzepakowej, substancji modelowych dla ligniny (alkalilignina) i prawdopodobnych produktów jej rozkładu hydrotermalnego (tab. 1).

Zastosowana metoda analityczna i uzyskane wyniki będą wykorzystywane do analizy zawartości fenolokwasów obecnych w ciekłym produkcie poreakcyjnym uzyskanym podczas prowadzenia hydrotermalnego rozkładu słomy rzepakowej bogatej we frakcję ligninową.

Tabela 1. Zawartość fenoli w etanolowych ekstraktach biomasy i wybranych substancjach modelowych

Substancja oznaczana	Stężenie reagenta, w jakim przeprowadzono pomiar (g/l)	Zawartość fenoli jako ekwiwalent stężenia kwasu chlorogenowego (% m/m)
Fenol	0,003	22,0
Kwas wanilinowy	0,003	23,5
Alkalilignina	0,1	13,5
Słoma	0,1	1,5
Makuchy	0,1	3,5
Śruta	0,1	3,4
Kwas galusowy	0,003	24,5
Kwas 4-hydroksybenzoesowy	0,003	13,0

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

3.2. Analiza frakcji hydrolizatów po oznaczeniu ligniny Klasona

Fracje hydrolizatów otrzymanych po oznaczeniu zawartości ligniny nierozpuszczalnej w kwasach, w słomie, makuchach i śrucie, zarówno surowych, jak i po 24-godzinnej ekstrakcji za pomocą eteru dietylowego [15], poddano dalszym badaniom na zawartość produktów ich hydrolitycznego rozkładu: oligo- i monosacharydów, między innymi glukozy, fruktozy, arabinozy i maltozy (tab. 2), kwasów karboksylowych: szczawowego, mrówkowego, glikolowego, mlekowego, octowego (tab. 3), aldehydów: glikolowego, glicerynowego, pirogronowego i dihydroksyacetonu (oznaczono je za pomocą HPLC tylko jakościowo, gdyż ulegają elucji w warunkach rozdziału odpowiedniego dla oznaczania kwasów karboksylowych) oraz 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) i furfuralu (FA) (tab. 4). Wymienione substancje są prawdopodobnymi produktami zaplanowanego do przeprowadzenia hydrotermalnego rozkładu odpadowej biomasy rzepakowej. We frakcjach hydrolizatów oznaczono ponadto kontrolnie sumę zawartości sacharydów redukujących i po inwersji metodą Luff-Schoorla. Uzyskane wyniki analizy na zawartość sacharydów przedstawiono w tab. 2.

Oznaczenie zawartości ligniny Klasona przebiegające jako proces dwuetapowej hydrolizy, początkowo w 72% m/m H_2SO_4 w temperaturze 30°C, w czasie 60 min, a następnie w 4% m/m H_2SO_4 , w temperaturze 121°C, w autoklawie, w czasie 60 min, powoduje depolimeryzację hydrolityczną części hemicelulozy i celulozy obecnych w odpadowej biomase rzepakowej. W większości frakcji hydrolizatów zidentyfikowano obecność glukozy, fruktozy i arabinozy, w części (po odpowiednim przygotowaniu próbek) także maltozy, izomaltozy, maltotriozy i maltotetraozy (tab. 2). Wyniki uzyskane metodą Luff-Schoorla są dla wszystkich analizowanych próbek (bez względu na sposób ich przygotowania do badania) wyższe niż rezultaty oznaczeń

Tabela 2. Zawartość sacharydów we frakcjach hydrolizatów odpadowej biomasy rzepakowej uzyskanych po oznaczeniu ligniny Klasona (g/l)

Próbka	Glukoza	Fruktoza	Arabinoza	Maltoza	Izomaltoza	Maltotrioza	Maltotetraoza	Suma cukrów ¹⁾	Cukry po inwersji ²⁾
1 ³⁾	0,214	0,289	0,012	0,080	0,072	0,040	–	0,707	0,858
2	0,280	0,407	0,010	0,069	0,068	0,062	0,019	0,915	0,918
3	0,154	0,223	0,010	0,071	0,060	0,024	–	0,542	0,922
4	0,300	0,372	–	0,081	0,074	0,049	0,018	0,894	0,995
5	0,098	0,104	0,119	–	–	–	–	0,321	0,506
6	0,256	0,389	0,016	0,059	0,041	0,037	0,018	0,816	0,819
7	0,122	0,173	0,135	0,005	–	–	–	0,435	0,706
8	0,278	0,266	0,172	–	–	–	–	0,716	0,719
9	0,044	0,059	0,122	–	–	–	–	0,225	0,633
10	0,251	0,221	0,164	0,011	–	0,006	0,007	0,660	0,679
11	0,095	0,165	0,140	–	–	–	–	0,400	0,633
12	0,196	0,196	0,176	–	–	–	–	0,564	0,633

¹⁾ Cukry oznaczone metodą HPLC. ²⁾ Cukry oznaczone metodą Luff-Schoorla. Tą metodą oznaczeniu ulegają ponadto między innymi ksyloza, aldehyd glicerynowy, fruktoza, galaktoza, arabinoza, mannoza, DHA, aldehyd glikolowy i pirogronowy. Oznaczeniu nie ulega 5-HMF. ³⁾ Oznaczenie próbek: 1: hydrolizat ze słomy surowej bez neutralizacji, 2: hydrolizat ze słomy surowej po neutralizacji, 3: hydrolizat ze słomy po ekstrakcji eterem dietylowym i bez neutralizacji, 4: hydrolizat ze słomy po ekstrakcji eterem dietylowym i neutralizacji, 5: hydrolizat z makuchów surowych bez neutralizacji, 6: hydrolizat z makuchów surowych po neutralizacji, 7: hydrolizat z makuchów po ekstrakcji eterem dietylowym i bez neutralizacji, 8: hydrolizat z makuchów po ekstrakcji eterem dietylowym i neutralizacji, 9: hydrolizat ze śruty surowej bez neutralizacji, 10: hydrolizat ze śruty surowej po neutralizacji, 11: hydrolizat ze śruty po ekstrakcji eterem dietylowym i bez neutralizacji, 12: hydrolizat ze śruty po ekstrakcji eterem dietylowym i neutralizacji.

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

Tabela 3. Zawartość kwasów karboksylowych we frakcjach hydrolizatów odpadowej biomasy rzepakowej uzyskanych po oznaczeniu ligniny Klasona (g/l)

Surowiec	Kwas szczawiowy	Kwas mrówkowy + glikolowy ¹⁾	Kwas mlekowy	Kwas octowy	Suma zawartości kwasów
Słoma	$1,83 \times 10^{-2}$	$9,62 \times 10^{-2}$	$6,03 \times 10^{-2}$	$1,175 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-1}$
Makuchy	$2,96 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-2}$	$9,83 \times 10^{-2}$	$1,430 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-1}$
Śruta	$2,98 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-2}$	$6,26 \times 10^{-2}$	$1,836 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-1}$

¹⁾ W zastosowanych warunkach analizy chromatograficznej kwas mrówkowy ulega elucji w czasie retencji odpowiadającym kwasowi glikolowemu.

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

Tabela 4. Zawartość HMF i FA we frakcjach hydrolizatów odpadowej biomasy rzepakowej uzyskanych po oznaczeniu ligniny Klasona

Surowiec	HMF (g/l)	FA (g/l)
Słoma	$8,33 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$
Makuchy	$3,77 \times 10^{-3}$	$2,71 \times 10^{-4}$
Śruta	$3,96 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-4}$

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

zawartości oligo- i monosacharydów otrzymane metodą HPLC. Dzięki wykorzystaniu metody Luff-Schoorla, oprócz sacharydów, oznaczeniu ulegają także obecne w próbkach aldehydy (np. glikolowy, glicerynowy, pirogronowy) i niektóre ketony (np. dihydroksyacetony); tab. 2.

W trakcie oznaczenia ligniny Klasona następuje równocześnie wtórne przekształcenie części powstałych sacharydów (glukozy, fruktozy) do produktów, takich jak kwasy karboksylowe, aldehydy i ketony (tab. 3, 4) [11; 24]. Na podstawie zawartości oznaczonego metodą HPLC kwasu octowego (tab. 3) wyznaczono także stężenie grup karboksylowych obecnych w hemicelulozie zawartej w badanych surowcach, które wynosi dla słomy 2,32% m/m, makuchów – 2,83% m/m i śruty – 3,64% m/m.

Oznaczenie rodzaju pierwotnych i wtórnych produktów hydrolizy odpadowej biomasy rzepakowej oraz ich zawartości we frakcji produktów ciekłych było szczególnie istotne ze względu na zaplanowane wykorzystanie mieszaniny powstałej w wyniku hydrotermalnego rozkładu słomy i wytlóków jako surowca do procesu fermentacji alkoholowej. Z tego powodu konieczne było także określenie zawarto-

ści powstałych we frakcji produktów ciekłych HMF i FA, które stanowią składniki mieszaniny niekorzystnie wpływające na przebieg fermentacji.

3.3. Analiza frakcji hydrolizatów po oznaczeniu NDF – kwasy uronowe

Hemiceluloza jest heteropolimerem zawierającym jednostki powtarzalne, składającym się z pentoz (ksylozy, arabinozy), heksoz (mannozy, glukozy, galaktozy) oraz kwasów uronowych [25]. Zawartość kwasów uronowych we frakcjach hydrolizatów, uzyskanych w trakcie oznaczenia włókna neutralno-detergentowego (NDF) w badanych surowcach, jest miarą stopnia depolimeryzacji hemicelulozy (tab. 5).

Rezultaty badania zawartości hemicelulozy w odpadowej biomacie rzepakowej są zgodne z wynikami otrzymanymi metodami analizy tradycyjnej [15], ale zastosowana metoda spektrofotometrii w zakresie UV/VIS w porównaniu z klasyczną metodyką pozwala na szybkie i sprawne oznaczenie zawartości hemicelulozy zarówno w stosowanych surowcach, jak i we frakcji produktów ciekłych, które zostaną otrzymane w wyniku termochemicznego przetworzenia odpadowej biomasy.

Tabela 5. Zawartość kwasów uronowych we frakcjach hydrolizatów odpadowej biomasy rzepakowej uzyskanych po oznaczeniu NDF (mg/g)

Surowiec	Kwasy uronowe
Słoma	21,1
Makuchy	5,0
Śruta	6,5

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

3.4. Analiza składu elementarnego odpadowej biomasy rzepakowej i jej substancji modelowych

Wyniki analizy elementarnej odpadowej słomy rzepakowej, makuchów i śruty przedstawiono w tab. 6.

Uzyskane rezultaty potwierdzają przydatność analizy elementarnej jako instrumentalnej metody badania składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej i pozwoliły one na określenie sumarycznych wzorów chemicznych badanych surowców. W stosunku do słomy rzepakowej makuchy i śruta zawierają znacznie więcej azotu i siarki. Skład elementarny słomy, bogatej we frakcję holocelulozy i ligninę, różni się od składu mikrokrystalicznej celulozy, alkaligniny i ksylanu wybranych dla niej jako substancje modelowe. Natomiast skład elementarny próbki będącej symulacją słomy rzepakowej sporządzonej z wykorzystaniem % (m/m) zawartości substancji modelowych celulozy mikrokrystalicznej, ksylanu i alkaliligniny jest zgodny ze składem słomy rzepakowej.

Tabela 6. Skład elementarny odpadowej biomasy rzepakowej i substancji modelowych

	Próbka	Zawartość (% m/m)		C : H : O
1	Słoma	N	0,32 (0,33) ¹⁾	C : H : O = 6 : 9,33 : 5,17
		C	43,20	
		H	5,60	
		S	0,01	
		O	50,87	
2	Makuchy	N	5,64 (5,60)	C : H : O : N 3,91 : 6,25 : 2,54 : 0,4
		C	46,93	
		H	6,25	
		S	0,51	
		O	40,67	
3	Śruta	N	6,37 (6,17)	C : H : O : N 3,88 : 6,07 : 2,55 : 0,46
		C	46,40	
		H	6,07	
		S	0,32	
		O	40,84	
4	Mikrokrystaliczna celuloza	N	0,00	C : H : O = 6 : 10,54 : 4,97
		C	44,44	
		H	6,50	
		S	0,00	
		O	49,06	
5	Alkalilignina	N	0,49	C : H : O = 6 : 6,26 : 2,3
		C	61,31	
		H	5,35	
		S	1,38	
		O	31,47	
6	Ksylan	N	0,01	C : H : O = 5 : 8,62 : 4,82
		C	41,16	
		H	5,91	
		S	0,08	
		O	52,84	
7	Symulacja słomy ²⁾	N	0,10	C : H : O = 6 : 9,12 : 5,22
		C	48,31	
		H	6,12	
		S	0,27	
		O	45,20	

¹⁾ Zawartość azotu wyznaczona metodą Kjeldahla. ²⁾ Próbkę sporządzono, wykorzystując % zawartość substancji modelowych w słomie rzepakowej: celulozę mikrokrystaliczną, ksylan i alkaliligninę.

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

3.5. Analiza termiczna odpadowej biomasy rzepakowej i jej substancji modelowych

Analizę przebiegu rozkładu termicznego odpadowej słomy rzepakowej, makuchów, śruty i substancji modelowych (mikrokrystalicznej celulozy, ksylanu i alkaliligniny) przeprowadzono w celu wyznaczenia przedziału temperaturowego, w którym następuje najbardziej intensywny rozkład frakcji składników zawartych w poszczególnych próbkach. Znajomość przebiegu rozkładu termicznego składników biomasy oraz określenie temperatury, w której zachodzi największy ubytek ich masy, mogą być pomocne w procesie optymalizacji parametrów planowanej do przeprowadzenia hydrotermalnej konwersji odpadowej biomasy rzepakowej do biochemikaliów. Zarejestrowane krzywe TG i DTG oraz ich charakterystykę przedstawiono w tab. 7 i na rys. 1.

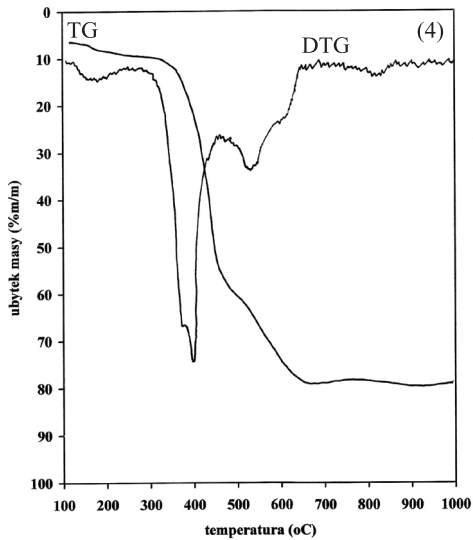
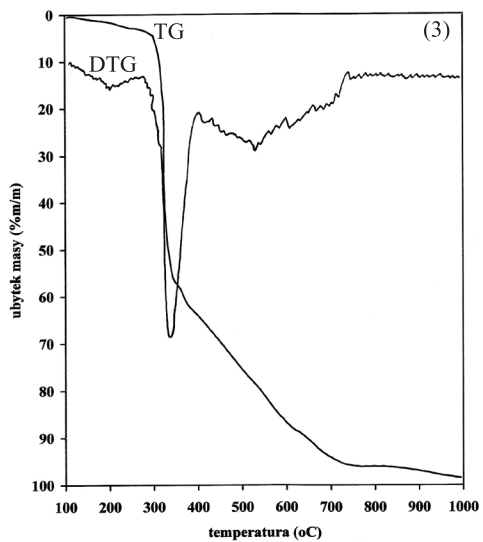
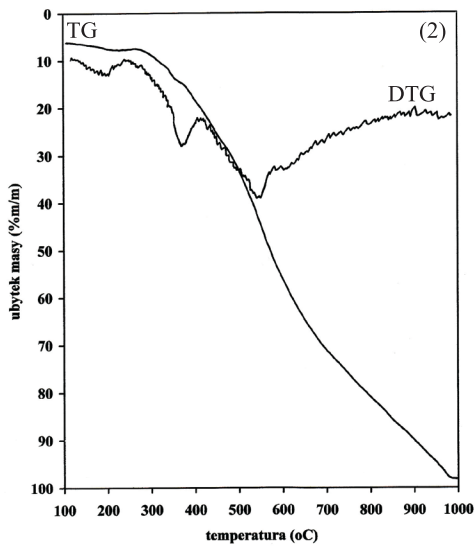
Tabela 7. Charakterystyka przebiegu rozkładu termicznego odpadowej biomasy rzepakowej i jej substancji modelowych

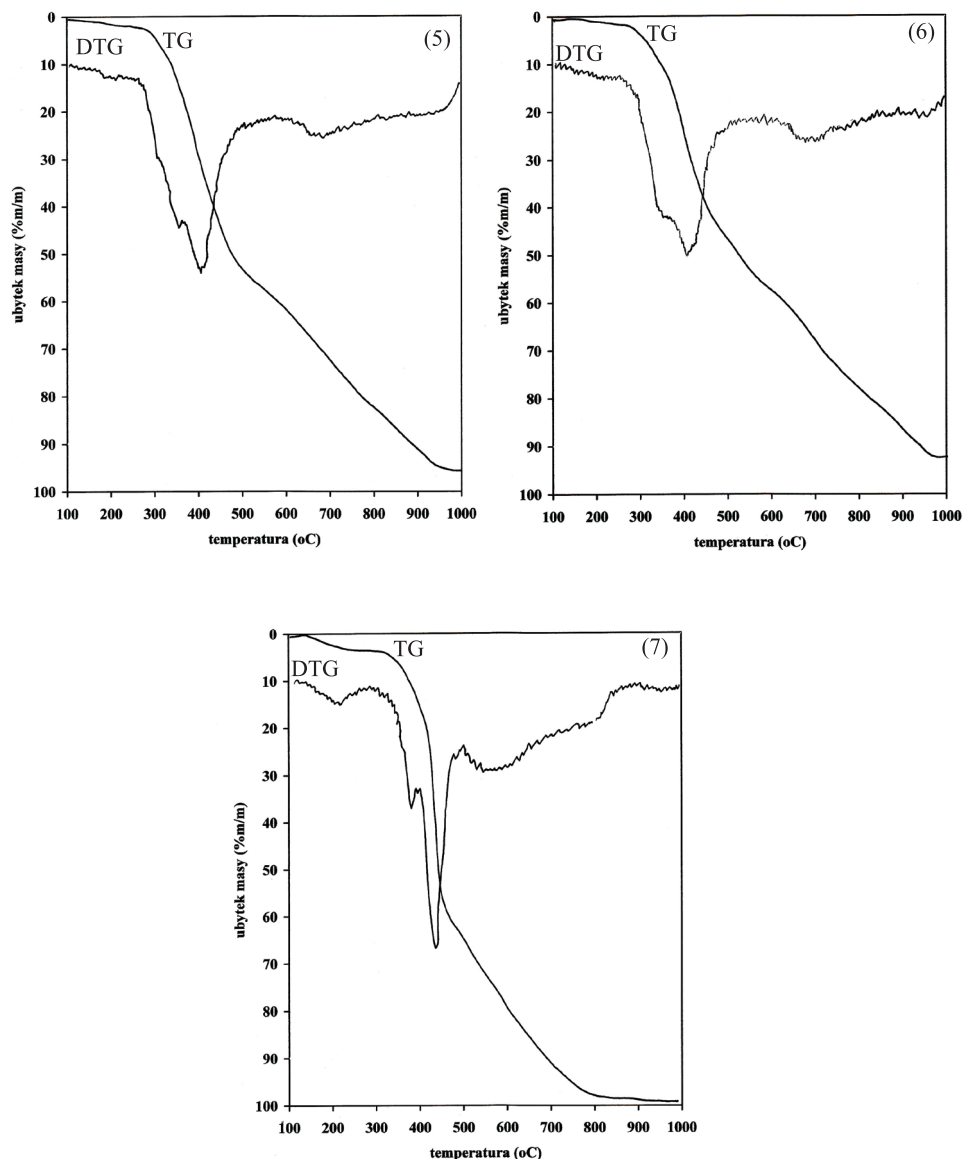
	Próbka	TG Pik maksimum rozkładu (°C)	TG Ubytek masy (%)
1	Mikrokrystaliczna celuloza	320	87
2	Alkalilignina	242, pasmo 340-600 z maksimum przy 420	13, 25-69
3	Ksylan	282, pasmo 348-600 z maksimum przy 380 i 442	51, 59-86
4	Słoma	295, 318 ¹⁾ , 440	20, 36, 58
5	Makuchy	268, 310, 440	17, 36, 53
6	Śruta	265, 308, 442	15, 30, 52
7	Symulacja słomy ²⁾	262, 309, 448	5, 30, 73

¹⁾ Pik o największej intensywności. ²⁾ Próbkę sporządzono, wykorzystując zawartość substancji modelowych w słomie rzepakowej: celulozę mikrokrystaliczną, ksylan i alkaliligninę.

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

Z danych literaturowych opisujących rozkład termiczny odpadowej biomasy roślinnej (łodygi kukurydzy) i odpowiednich dla niej substancji modelowych (celuloza, ksylan i sól sodowa kwasu ligninosulfonowego) wynika, że istnieją podobieństwa w przebiegu ich degradacji. W przypadku łodyg kukurydzy rozkład termiczny zachodził głównie w temperaturze mieszczącej się w przedziale ok. 230-380°C. Na krzywej DTG obserwowano dwa wyraźne piki – przy 299 i 341°C – oraz następujący po nich ogonujący pik w wyższej temperaturze. Uzyskane wyniki porównano z danymi zarejestrowanymi podczas rozkładu termicznego substancji modelowych, co pozwoliło na przyporządkowanie temperatury najbardziej intensywnego ubytku masy łodyg kukurydzy odpowiednio hemicelulozie (299°C), celulozie (341°C) i ligninie (powyżej 400°C) [26].





Rys. 1. Krzywe TG i DTG mikrokrystalicznej celulozy (1), alkaligniny (2), ksyłanu (3), słomy rzepakowej (4), makuchów (5), śruty (6) i próbki, będącej symulacją słomy (7)

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

Najbardziej intensywny rozkład termiczny składników zawartych w odpadowej biomase rzepakowej, któremu towarzyszył największy ubytek masy próbek, następował w temperaturze mieszczącej się w granicach od ok. 190 do ok. 380°C

(tab. 7, rys. 1). Na krzywych DTG słomy w temperaturze 295 i 318°C wystąpiły dwa wyraźne piki. Krzywe DTG makuchów i śruty były do siebie bardzo podobne zarówno w części dotyczącej temperatury rozkładu próbek, jak i następującego ich ubytku masy. Na krzywych DTG najbardziej intensywne piki wystąpiły przy ok. 270 i 310°C. W przypadku substancji modelowych dla składników zawartych w odpadowej biomasie rzepakowej na krzywej DTG mikrokrystalicznej celulozy obecny był pik z maksimum przy ok. 320°C, dla ksylanu – przy ok. 280°C i alkaliligniny – szeroki zakres temperaturowy rozkładu z maksimum przy ok. 420°C. Odnosząc krzywe DTG i TG substancji modelowych do odpowiednich krzywych uzyskanych dla odpadowej biomasy rzepakowej, pik przy ok. 295°C można przypisać ksylanowi (w przypadku słomy), przy 318°C – celulozie, a przy ok. 440°C – ligninie. W przypadku makuchów i śruty pik przy ok. 270°C odpowiada ksylanowi, przy ok. 310°C – celulozie i 440°C – ligninie.

3.6. Widma FTIR

Dla słomy rzepakowej, makuchów i śruty oraz substancji modelowych dla składników w niej zawartych (mikrokrystaliczna celuloza, alkalilignina i ksylan) sporządzono widma FTIR. Uzyskanie widm FTIR ułatwi analizę porównawczą obecnych zarówno we frakcji ciekłej, jak zawartych w stałej pozostałości poreakcyjnej produktów hydrotermalnego rozkładu odpadowej biomasy rzepakowej.

Na widmach wszystkich badanych substancji obecne jest szerokie pasmo przy 3500-3300 cm^{-1} z maksimum przy ok. 3420 cm^{-1} , typowe dla drgań rozciągających grup –OH pochodzących z wody zaadsorbowanej przez próbki (tab. 8, rys. 1-2). Widmo FTIR mikrokrystalicznej celulozy (rys. 2, widmo 1) zawiera pasmo mieszczące się między 3000-2800 cm^{-1} (maksimum przy 2900 cm^{-1}) i 1500-1400 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym grup –CH₂, oraz pasmo przy 1300-1000 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających grup C-O. Pasma przy ok. 1640 cm^{-1} można przyporządkować drganiom rozciągającym pierścienia aromatycznego [27] lub drganiom zginającym grup –OH, pochodzących z zaadsorbowanej wody (przy 1638 cm^{-1}). Ponadto na widmie FTIR mikrokrystalicznej celulozy obecne są także pasma drgań zginających w płaszczyźnie grup HCH i OCH przy ok. 1430 cm^{-1} , pasmo drgań deformacyjnych –CH przy ok. 1370 cm^{-1} , pasmo drgań deformacyjnych i rozciągających grup COC, CCO i CCH przy ok. 900 cm^{-1} i przy ok. 670 cm^{-1} oraz pasmo drgań zginających poza płaszczyznę grup C-OH [28].

Dla alkaliligniny zarejestrowano widmo FTIR (tab. 8, rys. 2, widmo 2) zawierające przy ok. 3000 cm^{-1} pasmo drgań oscylacyjnych grup C-H pochodzących z pierścieni aromatycznych i węgla nienasyconego, przy 3000-2800 cm^{-1} pasmo drgań oscylacyjnych typowe dla drgań alifatycznych grup C-H, przy ok. 1710 cm^{-1} pasmo drgań rozciągających grup C=O, przy 1596 cm^{-1} pik drgań pierścieni aromatycznych, przy 1452 cm^{-1} pik drgań typowy dla grup –OCH₃ [29]. Ponadto widmo zawiera przy ok. 1680 cm^{-1} pasmo drgań grup –OH pochodzących z wody zaadsorbowanej przez

próbkę (interferujące z drganiami grup C=O przy 1710 cm^{-1}). Widoczne są także przy ok. 1600 i 1510 cm^{-1} pasma drgań szkieletowych typowe dla aromatycznych fragmentów ligniny (C=C) [30], pasmo drgań zginających nasyconych węglowodorów aromatycznych przy 1400-1300 cm^{-1} [31], szereg pików w obszarze 1300-1000 cm^{-1} odpowiadających drganiom grup C-O, C-H i C=O [30] oraz pasmo drgań zginających aromatycznych grup C-H przy 900-700 cm^{-1} [31]. Na widmie widoczne są także pasma pochodzące od grup C-O układu aromatycznego przy 1270 cm^{-1} [29]. Widmo alkaliligniny zawiera ponadto przy ok. 1125 cm^{-1} pasmo drgań typowe dla grup eterowych (C-O-C) o intensywności mniejszej niż w przypadku pasma przy ok. 1030 cm^{-1} , odpowiadające drganiom alifatycznych grup -OH [29].

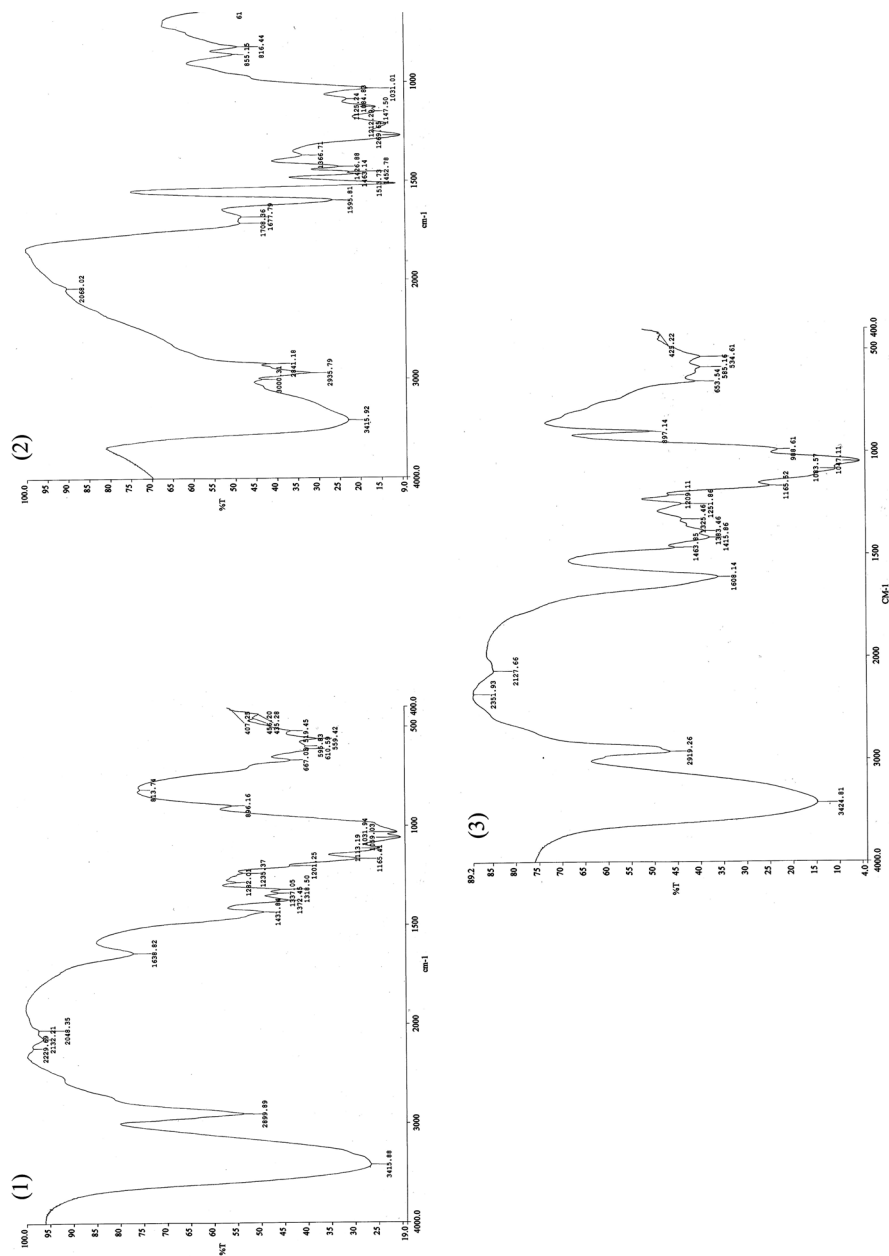
Tabela 8. Widma FTIR substancji modelowych dla stosowanych surowców oraz słomy, makuchów i śruty rzepakowej

	Próbka	Położenie pasma absorpcji – maksimum (cm^{-1})
1	Mikrokrystaliczna celuloza	3398, 2929, 2851, 2143, 1735, 1622, 1508, 1427, 1374, 1332, 1245, 1160, 1106, 1058, 1035, 897, 834, 815, 665, 611, 561, 537, 406
2	Alkalilignina	3424, 3008, 2927, 2855, 1745, 1655, 1541, 1455, 1417, 1379, 1339, 1315, 1238, 1157, 1056, 832, 556, 530, 457
3	Ksylan	3419, 2927, 2857, 1655, 1539, 1452, 1417, 1316, 1237, 1056, 831, 531, 411
4	Słoma rzepakowa	3416, 2899, 2229, 2132, 2048, 1639, 1431, 1372, 1337, 1328, 1282, 1235, 1201, 1165, 1113, 1059, 1031, 896, 814, 667, 610, 596, 559, 519, 456, 435, 407
5	Makuchy	3416, 3000, 2941, 2936, 2068, 1708, 1678, 1596, 1514, 1463, 1453, 1427, 1367, 1270, 1212, 1147, 1125, 1084, 1031, 855, 816, 617, 558, 458
6	Śruta	3425, 2919, 2352, 2128, 1608, 1464, 1416, 1383, 1325, 1252, 1209, 1166, 1083, 1047, 989, 897, 654, 585, 534, 425
7	Symulacja słomy ¹⁾	3411, 2902, 2135, 1599, 1513, 1461, 1451, 1429, 1371, 1335, 1317, 1268, 1204, 1163, 1115, 1055, 1032, 896, 816, 666, 615, 559, 520, 458, 447, 435

¹⁾ Próbkę sporządzono, wykorzystując % zawartość substancji modelowych w słomie rzepakowej: celulozę mikrokrystaliczną, ksylan i alkaliligninę.

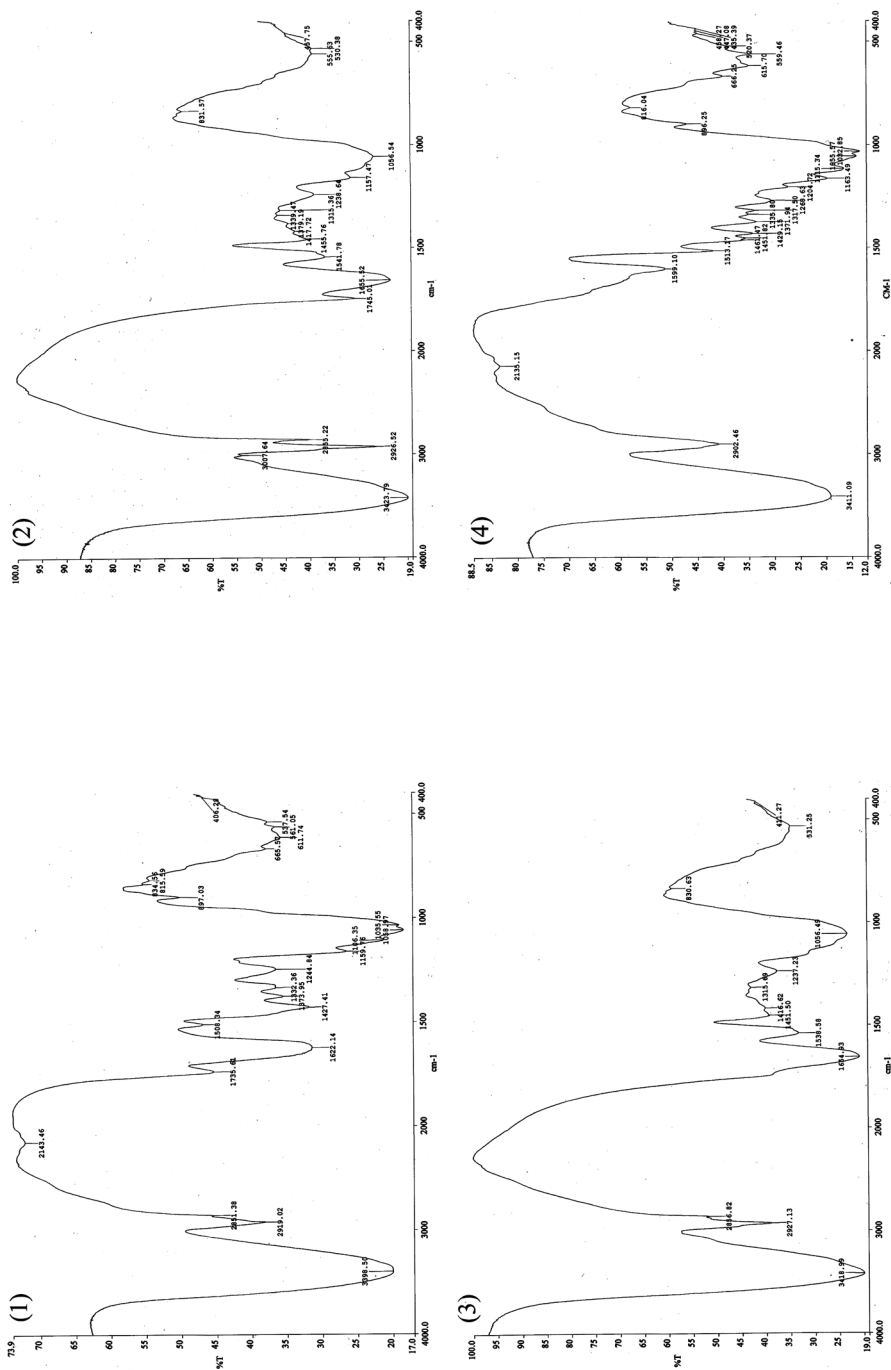
Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

Widmo FTIR ksylanu (tab. 8, rys. 2, widmo 3) zawiera pasmo z maksimum absorpcji przy 1610 cm^{-1} , które prawdopodobnie odpowiada kwasom uronowym, oraz pasma przy 1416 cm^{-1} i 1325 cm^{-1} , które są charakterystyczne dla drgań zginających i wahadłowych grup C-H i -OH. Mało intensywne pasma absorpcji przy 1416, 1380 i 1325 cm^{-1} odpowiadają drganiom zginającym grup -CH₂ i -OH, drganiom zginającym grup -OH oraz drganiom wahadłowym grup C-H. Przy 1165 cm^{-1} obecne jest pasmo, które można przyporządkować drganiom rozciągającym grup C-O i C-O-C. Pasma przy 1047 cm^{-1} odpowiada drganiom grup C-OH, a pasmo przy ok. 900 cm^{-1} jest charakterystyczne dla wiązań β -glikozydowych (co wskazuje na pewną zawar-



Rys. 2. Widma FTIR mikrokrystalicznej celulozy (1), alkalinizyjnej (2), ksylanu (3)

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.



Rys. 3. Widma FTIR słomy rzepakowej (1), makuchów (2), śruty (3) i próbki, będącej symulacją słomy (4)
 Źródło: opracowanie własne na podstawie badań autorów.

tość β -poli(sacharydów) w próbce) [32]. Na widmie ksylanu nieobecne jest pasmo absorpcji przy 1740 cm^{-1} odpowiadające drganiom grup $\text{C}=\text{O}$ pochodzących z grup acetylowych hemicelulozy, co świadczy o tym, że w procesie otrzymywania ksylanu zastosowany surowiec został poddany deacetylowaniu [33].

Widma FTIR słomy rzepakowej (tab. 8, rys. 3 widmo 1), próbki będącej „symulacją słomy” (tab. 8, rys. 3 widmo 4), makuchów (tab. 8, rys. 3 widmo 2) i śruty (tab. 5, rys. 3 widmo 3) zawierają typowe pasma absorpcji charakterystyczne dla ich substancji modelowych. Bardzo zbliżone są do siebie także widma makuchów i śruty, ale skomplikowany skład chemiczny badanych surowców uniemożliwia na obecnym etapie badań jednoznaczną i pełną analizę uzyskanych widm FTIR.

4. Podsumowanie

Zastosowane w pracy metody analizy instrumentalnej odpadowej biomasy rzepakowej: analiza składu elementarnego, chromatografia cieczowa, spektrofotometria w podczerwieni oraz UV/VIS i analiza termiczna, to użyteczne narzędzie oceny jej składu chemicznego oraz wyodrębnionych w wyniku ekstrakcji lub hydrolizy ciekłych i stałych frakcji produktów.

Etanolowo-wodne ekstrakty słomy zawierają ok. 1,5% (m/m), a makuchów i śruty ok. 3,5% (m/m) fenolokwasów. Z kolei we frakcjach produktów hydrolizy kwasowej zidentyfikowano obecność monosacharydów – głównie glukozy i fruktozy, kwasów karboksylowych, przede wszystkim kwasu octowego, mrówkowego i glikolowego oraz 5-hydroksymetylofurfuralu i furfuralu. Najwięcej kwasów uroonowych – jednostek powtarzalnych hemicelulozy jako stopnia jej depolimeryzacji – oznaczono w słomie rzepakowej, a najmniej w makuchach. Uzyskane rezultaty są zgodne z wynikami otrzymanymi podczas badania składu frakcyjnego odpadowej biomasy rzepakowej metodami tradycyjnymi [15]. Analiza składu elementarnego słomy, makuchów i śruty oraz ich substancji modelowych – mikrokrystalicznej celulozy, alkaliligniny i ksylanu – pozwoliła na ustalenie wzorów sumarycznych badanych substratów, które są zgodne z danymi literatowymi [34].

Kontrolowany i stopniowy rozkład hydrotermalny słomy rzepakowej może pozwolić na otrzymanie frakcji produktów ciekłych zawierających (w zależności od zastosowanych parametrów: czasu trwania przemiany, temperatury, ciśnienia) użyteczne produkty depolimeryzacji poszczególnych frakcji: oligo- i monosacharydy (glukoza, fruktoza) oraz produkty ich wtórnego przekształcenia na drodze kondensacji retroaldolowej i pirolizy, takich jak 5-hydroksymetylofurfural, furfural, aldehyd glicerynowy, aldehyd glikolowy, kwas szczawiowy, mrówkowy, glikolowy, mlekowy, octowy, pirogronowy, lewulinowy i in. oraz aromatyczne pochodne ligniny. Występujące różnice w temperaturze rozkładu (analiza termiczna) poszczególnych składników zawartych w słomie rzepakowej wskazują na możliwość prowadzenia jej kontrolowanej temperaturowo hydrotermalnej konwersji, umożliwiając oddzielenie od nieprzereagowanej celulozy i ligniny ciekłych produktów rozkładu hemicelulozy

(280°C), a następnie przeprowadzenie rozkładu hydrotermalnego celulozy (320°C) i oddzielenie ciekłych produktów jej rozkładu od nieprzereagowanej ligniny.

Zastosowane w pracy metody badań składu chemicznego i zawartości frakcji poszczególnych składników w odpadowej biomase rzepakowej oraz w stałych i ciekłych produktach jej hydrolizy zostaną wykorzystane jako instrument planowania i optymalizacji procesów hydrotermalnego rozkładu oraz kontroli ich przebiegu.

Literatura

- [1] Patil T.A., Butala D.N., Raghuanathan T.S., Shankar H.S., *Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 1. Reaction kinetic*, Ind. Eng. Chem. Res. 1988, **27**, 727.
- [2] Yaman S., *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*, Energ. Convers. Manage. 2004, **45**, 651.
- [3] Burczyk B., *Woda: użyteczne i nieszkodliwe dla środowiska naturalnego medium reakcyjne*, Przem. Chem. 2007, **3**, 184.
- [4] Clark J.H., Budarin V., Deswarte F.E.I., Hardy J.J.E., Kerton F.M., Hunt A.J., Luque R., Macquarrie D.J., Milkowski K., Rodriguez A., Samuel O., Tavener S.J., White R.J., Wilson A.J., *Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future*, Green Chem. 2006, **8**, 853.
- [5] Koutinas A.A., Wang R.H., Webb C., *The biochemurgist – bioconversion of agricultural raw materials for chemical production*, Biofuels, Bioprod. Bioref. 2007, **1**, 24-38.
- [6] Buranov A.U., Mazza G., *Lignin in straw of herbaceous crops*, Ind. Crop. Prod. 2008, **28**, 237.
- [7] Spigno G., Pizzorno T., De Faveri D.M., *Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks*, Bioresource Technol. 2008, **99**, 4329.
- [8] Rogalinski T., Ingram T., Brunner G., *Hydrolysis of ligninocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures*, J. Supercrit. Fluids 2008, **47**, 54.
- [9] Cieślowski B., Łapczyńska-Kordon B., Knapik P., *Analiza energetyczna mieszaniny paliw stałych z udziałem biokomponentu*, Inż. Roln., 2006, **13**, 55
- [10] Kuś J., *Uwarunkowania i możliwości wzrostu produkcji rzepaku na cele energetyczne na Lubelszczyźnie*, 1-10, www.oze.bpp.lublin.pl/dokumenty/konf/ref/06.J.K.pdf.
- [11] He W., Li G., Kong L., Wang H., Huang J., Xu J., *Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes*, Resour., Conserv. Recy. 2008, **52**, 691.
- [12] Arai K., Smith R.L., Aida T.M., *Decentralized chemical processes with supercritical fluid technology for sustainable society*, J. Supercrit. Fluids 2009, **47**, 628.
- [13] Brunner G., *Near critical and supercritical water. Part 1. Hydrolytic and hydrothermal processes*, J. Supercrit. Fluids 2009, **47**, 373.
- [14] Cheng L., Ye X.P., He R., Liu S., *Investigation of rapid conversion of switchgrass in subcritical water*, Fuel Process. Technol. 2009, **90**, 301.
- [15] Pińkowska H., Wolak P., *Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część I. Klasyczne metody analizy składu*, Prace Naukowe UE we Wrocławiu, UE, Wrocław 2009.
- [16] Blumenkrantz N., Asboe-Hanson G., *New method for quantitative determination of uronic acids*, Anal. Biochem. 1973, **2**, 484.
- [17] Wedig C.L., Jaster E.H., Moore K.J., *Hemicellulose monosaccharide composition and in vitro disappearance orchard grass and alfalfa hay*, J. Agric. Food Chem. 1987, **35**, 214.
- [18] Perry N.B., Burgess E.J., Glennie V.A., *Echinacea standardization: analytical methods for phenolic compounds and typical levels in medicinal species*, J. Agric. Food Chem. 2001, **49**, 1702.

- [19] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D., NREL/TP-510-42618, 2008.
- [20] Prospekt, <http://www.apexchrom.com/DL/Prevail.pdf>.
- [21] Alcazar A., Jurado J.M., Pablos F., Gonzalez A.G., Martin M.J., *HPLC determination of 2-furaldehyde and 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in alcoholic beverages*, *Microchem. J.*, 2006, **82**, 22-28.
- [22] http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
- [23] DzU z dnia 24 grudnia 2004 r., Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 2.12.2004 r.
- [24] Garrote G., Dominguez H., Parajo J.C., *Production of substituted oligosaccharides by hydrolytic processing of barley husks*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, **43**, 1608.
- [25] Yu Y., Lou X., Wu H., *Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods*, *Energ. Fuel.* 2008, **22**, 46
- [26] Vegas R., Alonso J.L., Dominguez H., Parajo J.C., *Processing of rice autohydrolysis liquors for obtaining food ingredients*, *J. Agric. Food Chem.* 2004, **52**, 7311.
- [27] Song C., Hu H., Zhu S., Wang G., Chen G., *Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in subcritical and supercritical water*, *Energ. Fuel.* 2004, **18**, 90.
- [28] Guo Y., Rockstraw D.A., *Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation*, "Carbon" 2006, **44**, 1464.
- [29] Oh S.Y., Yoo D.I., Shin Y., Seo G., *FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide*, *Carbohydr. Res.* 2005, **340**, 417.
- [30] Li J., Li B., Zhang X., *Comparative studies of thermal degradation between larch lignin and manchurian ash lignin*, *Polym. Degrad. Stabil.* 2002, **78**, 279.
- [31] Gosselin R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J.E.G., *Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin*, *Ind. Crop. Prod.*, 2004, **19**, 271.
- [32] Sasaki W.M., Goto M., *Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water*, *Chem. Eng. Process.* 2008, **47**, 1609.
- [33] Sun R., Hughes S., *Fractional extraction and physio-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp*, *Carbohydr. Polym.* 1998, **36**, 293.
- [34] Yoshida K., Saka S., *Organic acid production from japanese beech by supercritical water treatment*, C-032, The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment", 2006, 1-6, <http://www.jgsee.kmutt.ac.th/see1/cd/file/C-032.pdf>.
- [35] Sasaki M., Adschiri T., Arai K., *Fractionation of sugacane bagasse by hydrothermal treatment*, *Bioresource Technol.* 2003, **86**, 301.

**THE INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION
OF WASTE RAPESEED BIOMASS AS A RAW MATERIAL
FOR SYNTHESIS OF USEFUL CHEMICAL BIOPRODUCTS
UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS.
PART 2. APPLICATION OF INSTRUMENTAL METHODS
OF ANALYSIS**

Summary: The aim of this investigation is the determination of biomass (straw, oil cake, pulp) chemical composition and content of its different fractions using instrumental methods like elemental analysis, HPLC, IR and UV-VIS spectrophotometry and thermal analysis.

Ethanolic extracts of studied raw materials contain a substantial amount of phenolic acids fraction whereas in the products of two stage hydrolysis were identified: saccharides, carboxylic acids, aldehydes, ketones, uronic acids.

The application of instrumental analysis methods to rapeseed biomass characterization and solid, liquid products of its hydrolysis is a complement to classical methods of biomass analysis which can be used as an instrument for the optimization and control of hydrothermal biomass degradation processes.