

Puławy, 14.09.2026 r.

Prof. dr hab. inż. Edward Rój
Emerytowany pracownik
Sieć Badawcza Łukasiewicz -
Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Aleja Tysiąclecia Państwa Polskiego 13 a
24-110 Puławy
edwardroj13@wp.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Aleksandry Modzelewskiej

pt. „Potential for recovery of valuable bioactive compounds from spent hops”

wykonanej w Katedrze Inżynierii Bioprosesowej, Mikro i Nanoinżynierii, Wydziału
Chemicznego Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu

pod kierunkiem Promotorki

prof. dr hab. inż. Anny Trusek

Podstawa wykonania recenzji

Podstawą wykonania recenzji jest Uchwała 289/25/RDND05/2024-2028 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna z dnia 14 lipca 2026 r, w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz Zawiadomienia nr 22/07/D05/2026 o wyznaczeniu mnie na Recenzenta w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora.

Znaczenie tematyki badawczej

Ksantohumol (XN) jest prenylowanym chalkonem występującym w szyszkach chmielu (*Humulus lupulus* L.). Związek ten jest przedmiotem intensywnych badań ze względu na szerokie spektrum potencjalnej aktywności biologicznej, obejmujące m.in. właściwości przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwdrobnoustrojowe oraz oddziaływanie na szlaki związane z metabolizmem komórkowym. Z tego względu ksantohumol jest interesującym surowcem dla przemysłu nutraceutycznego, farmaceutycznego, kosmetycznego i spożywczego. Dotychczas brak było efektywnych

i tanich metod wytwarzania ksantohumolu o odpowiedniej czystości i wydajności. Niniejsza rozprawa doktorska proponuje kompleksowe rozwiązanie tego problemu. Zaproponowane rozwiązanie eliminuje straty ksantohumolu na poszczególnych etapach produkcji oraz umożliwia wytwarzanie finalnego produktu przy dużej sprawności odzysku ksantohumolu i jego wysokiej czystości.

Informacja o rozprawie doktorskiej

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Modzelewskiej pt. „**Potential for recovery of valuable bioactive compounds from spent hops**” została przygotowana w języku angielskim w postaci druku zwartego liczącego łącznie 154 strony. Rozprawa zawiera 10 rozdziałów. W rozdziale 1 Doktorantka przedstawiła przegląd piśmiennictwa w zakresie przetwarzania szyszek chmielowych oraz ich zastosowania w przemyśle piwowarskim. Omówiona została metoda ekstrakcji substancji goryczkowych z chmielu z użyciem dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym, stanowiąca wstępny etap przetwórstwa chmielu. Pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej chmielu użyta została jako surowiec do dalszych badań i przetwarzania. Doktorantka omówiła związki chemiczne, które pozostają w pozostałości poekstrakcyjnej po ekstrakcji szyszek chmielowych CO₂ w stanie nadkrytycznym oraz wskazała na występowanie oprócz ksantohumolu, także innych cennych związków, w tym białkowych oraz fenolowych. Szersza uwaga została poświęcona ksantohumolowi, jednemu z ważniejszych związków chemicznych, występującym tylko w chmielu. Doktorantka wskazała na duży potencjał aplikacyjny, w tym terapeutyczny ksantohumolu, co uzasadniało prowadzenie badań nad jego pozyskiwaniem oraz oczyszczaniem. Następnie omówiła badane metody wstępnego przygotowania surowca przed ekstrakcją związków biologicznie aktywnych. Wśród badanych metod znalazły się metody fizyczne (zamrażanie i rozmrażanie), enzymatyczne i chemiczne (hydroliza kwasowa i zasadowa). Spośród tych metod do dalszych badań wybrano zamrażanie i rozmrażanie, co udokumentowano w rozprawie doktorskiej. Następnie Doktorantka omówiła znane sposoby ekstrakcji polifenoli oraz flawonoidów, w tym ksantohumolu, z chmielowych pozostałości poekstrakcyjnych, z uwzględnieniem metod: metoda ciało stałe-ciecz, metoda PLE,

metoda ekstrakcji nadkrytycznej, metody ekstrakcji wspomagane mikrofalami, ultradźwiękami oraz z użyciem rozpuszczalników głęboko eutektycznych. Rozważania tego rozdziału ukierunkowały dalsze prace na układy trójfazowe do ekstrakcji wstępnej, które były poddawane szczegółowym badaniom i finalnie znalazły zastosowanie w opracowanej technologii. W rozdziale 2 Doktorantka zdefiniowała cel pracy. Celem pracy było opracowanie procesu technologicznego umożliwiającego efektywny odzysk ksantohumolu z pozostałości poekstrakcyjnych chmielu oraz przeprowadzenie optymalizacji tego procesu. Badania koncentrowały się głównie na wytwarzaniu ksantohumolu o wysokiej czystości i wydajności. Na uwagę zasługuje umiejętność Doktorantki stawiania zadań oraz znajdowania satysfakcjonujących rozwiązań. W rozdziałach 3 i 4 omówiono użyte surowce oraz materiały do ekstrakcji i badań analitycznych oraz omówiono szeroko metody analityczne zastosowane do analizy stężenia ksantohumolu, flawonoidów oraz związków fenolowych. Doktorantka zademonstrowała znajomość technik analitycznych oraz metod badawczych. W rozdziale 5 omówiono wyniki testów eksperymentalnych. W rozdziale tym Doktorantka omówiła dobór metod ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz dobór optymalnego składu rozpuszczalników, stosunku masy wsadu do cieczy oraz czasu ekstrakcji zapewniający maksymalną wydajność i sprawność ekstrakcji XN. Określono także warunki bezpiecznego przechowywania ksantohumolu, co okazało się kluczowe dla redukcji strat ksantohumolu w procesie produkcji. Przeprowadzono uproszczoną kalkulację kosztów wytwarzania ksantohumolu, z której wynikało, że produkt mógłby z powodzeniem konkurować na rynku istniejących dostawców. W rozdziale 6 Doktorantka podsumowała osiągnięcia pracy oraz wskazała możliwe kierunki rozwoju technologii rozdziału i oczyszczania ksantohumolu oraz implementacje przemysłowe. W rozdziale 7 zestawione zostały odnośniki literaturowe. Liczba pozycji literaturowych jest imponująca i wynosi 325.

Ocena merytoryczna pracy

Celem pracy było opracowanie procesu technologicznego i jego optymalizację umożliwiającego efektywny odzysk ksantohumolu z pozostałości po ekstrakcji chmielu CO₂ w stanie nadkrytycznym.

Uzyskane rezultaty oceniam pozytywnie, na które złożyły się:

- Dobór strategii obróbki wstępnej: Porównanie technik obróbki wstępnej pozostałości poekstrakcyjnych pod kątem wydajności ekstrakcji ksantohumolu i wybór najlepszego rozwiązania. Badania zaplanowane zostały jako kilkuetapowy proces. W pierwszym etapie Doktorantka przeprowadziła badania porównawcze kilku metod obróbki wstępnej, w tym fizycznych, chemicznych i enzymatycznych, pod kątem wydajności ekstrakcji ksantohumolu. Badania wykazały, że spośród badanych metod tylko metoda „zamrażania i rozmrażania” zapewnia najniższy poziom strat ksantohumolu oraz wysoką wydajność produkcji ksantohumolu z użyciem pozostałości poekstrakcyjnych. Ten etap okazał się ważny, gdyż miał duży wpływ na wydajność ekstrakcji XN w kolejnych etapach.
- Optymalizacja wydajności ekstrakcji: Przebadanie wpływu składu i polarności rozpuszczalników (mieszaniny woda-alkohol) oraz stosunku fazy stałej do cieczonej na wydajność i selektywność odzysku XN. W drugim etapie Doktorantka przeprowadziła badania ekstrakcji ksantohumolu z użyciem mieszanin etanolu oraz izopropanolu z wodą, w przedziale wartości wskaźnika polarności od 3 do 9. Uzyskane wyniki wykazały, że największą wydajność i sprawność odzysku XN uzyskano stosując mieszaniny o wskaźniku polarności w przedziale 6.0 - 7.0. Ten etap okazał się decydujący dla badań w zakresie wydajności ekstrakcji ksantohumolu i wykazał umiejętność Doktorantki w zakresie doboru rozpuszczalników.

Doktorantka określiła także wpływ czynników środowiskowych w szczególności światła i temperatury – na stabilność odzyskanego XN podczas transportu i przechowywania. Okazało się, że czynnikiem najsilniej wpływającym na degradację XN, zarówno w pozostałościach oraz w produkcie finalnym, jest światło. Zarekomendowano także przechowywanie XN w warunkach obniżonej temperatury.

- Opracowanie i badanie strategii wzbogacania i oczyszczania: W trzecim etapie Doktorantka zaprojektowała i przeprowadziła badania trójfazowego układu separacji cieczonej składającego się z NaH_2PO_4 (diwodorofosforanu sodu), etanolu oraz n-heksanu do frakcjonowania związków chmielowych i wzbogacania zawartości ksantohumolu. Badania wykazały wysoką efektywność tego układu separacji. Doktorantka umiejętnie dokonała doboru rozpuszczalników, co umożliwiło uzyskanie

ksantohumolu o czystości rzędu 97-98 %. Zaproponowała także metodę poprawy czystości XN poprzez użycie chromatografii z użyciem żywicy makroporowatej, co zapewniało skuteczną i skalowalną metodę izolowania XN z fazy środkowej uzyskanej w układzie trójfazowym. Doktorantka wykazała się znajomością technik analitycznych oraz standardów analitycznych. Były one niezbędne do realizacji zadań badawczych.

Uwagi do dyskusji:

1. Odmiany chmielu mogą posiadać różne zawartości ksantohumolu w szyszkach. Czy były przeprowadzone badania przesiewowe odmian celem wyboru najbardziej zasobnych w ksantohumol?
2. Doktorantka użyła terminu optymalizacja w odniesieniu do parametrów, a nie funkcji kryterialnych, np. str. 47, 55, 112, „....Optimisation of extraction parameters, including extraction time, temperature, solid-liquid ratio, and DES composition, can significantly improve the efficiency and selectivity of DES for flavonoid extraction ...”. Chociaż taka terminologia jest stosowana w literaturze, to optymalizacji poddaje się kryteria optymalizacji lub funkcje celu (objective function), (np. sprawność, selektywność, koszt wytwarzania), natomiast w wyniku otrzymuje się optymalne wartości parametrów np. czas, temperatura, skład, itp.
3. W zastosowaniach aplikacyjnych o sukcesie rynkowym decydują, oprócz niewątpliwej przydatności produktu, także jego koszty wytwarzania. Metoda „zamrażania i rozmrażania” surowca zapewnia najniższy poziom strat ksantohumolu. Jaką wilgotność powinien mieć wsad do zamrażania? Jaki przybliżony udział w kosztach wytwarzania ksantohumolu będą stanowić koszty energii „zamrażania i rozmrażania”?
4. Układy cieczowe do frakcjonowania i oczyszczania ksantohumolu będą wymagały m. in. utylizacji rozpuszczalników, zagospodarowania odpadów, co będzie miało wpływ na koszty wytwarzania. Całość przedsięwzięcia powinna spełniać założenia gospodarki o obiegu zamkniętym. Jaki może być wpływ tych

działań na koszty wytwarzania oraz na opłacalność produkcji w skali przemysłowej?

5. Na podstawie uzyskanych wyników Pani pracy można by było opracować technologię ksantohumolu w skali przemysłowej. W wykazie literatury nie znaleziono zgłoszenia patentowego. Jeżeli zgłoszenia brak, to rozwiązania, które Pani zaproponowała i opublikowała, nie mogą być chronione prawem patentowym.

6. Zauważona pomyłka w druku:

Str. 92, tabela 8, Eq. 7: Pseudo-1st order (305)

jest:

$$\log(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \text{plot: } \log(q_e - q_t) \text{ vs } t$$

Powinno być:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \text{plot: } \ln(q_e - q_t) \text{ vs } t$$

Na stronie 92 jest informacja o wykorzystaniu zależności z tabeli 8 do obliczeń kinetycznych adsorpcji XN na żywicy. "The adsorption kinetic data were analysed using the linear forms of the pseudo-1st and pseudo-2nd models (Table 8)". Jeżeli podany powyżej model pseudo-1 rzędu został użyty, to należałoby poprawić obliczenia.

7. Brak cytowań w tekście pozycji literaturowych 273 i 284.

Dorobek naukowy

Doktorantka ma w wykazanym dorobku 4 publikacje w recenzowanych czasopismach międzynarodowych (w trzech jest pierwszą współautorką), które są związane ściśle z tematyką rozprawy doktorskiej, 5 artykułów w wydawnictwach branżowych, udział w 10 konferencjach krajowych i zagranicznych oraz w jednym projekcie dla doktorantów.

Wniosek końcowy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Modzelewskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także wdrożeniowego, dotyczącego zwłaszcza wytwarzania oczyszczonego ksantohumolu z pozostałości po ekstrakcji chmielu dwutlenkiem węgla (CO₂) w stanie nadkrytycznym

poprzez zastosowanie trójetapowego procesu produkcji: 1 - wstępnego przygotowania pozostałości po ekstrakcji CO₂, 2 – optymalizację sprawności ekstrakcji cieczerwkiej ksantohumolu oraz 3 - frakcjonowania i oczyszczania zwłaszcza ksantohumolu, który może stanowić bazę do opracowania procesu technologicznego w skali przemysłowej.

Na uwagę zasługuje kreatywny dobór i przeprowadzenie badań trójfazowego układu do ekstrakcji, frakcjonowania wyprodukowanych związków z chmielu i oczyszczania ksantohumolu. Takie rozwiązanie pozwala na produkcję ksantohumolu o wysokiej czystości akceptowalnej do zastosowań naukowo-badawczych oraz aplikacyjnych.

Najważniejszym praktycznym rezultatem pracy jest opracowanie technologii pozwalające uzyskać frakcję ksantohumolu o powtarzalnej, wysokiej czystości i określonej wysokiej wydajności.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Modzelewskiej pt. „Potential for recovery of valuable bioactive compounds from spent hops” spełnia wymagania zawarte w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571, z późn. zm.) w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Stawiam zatem wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu o dopuszczenie Pani mgr inż. Aleksandry Modzelewskiej do dalszych etapów postępowania przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. inż. Edward Rój

Wniosek o wyróżnienie

Wnioskuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Modzelewskiej pt. **„Potential for recovery of valuable bioactive compounds from spent hops”**.

Pani mgr inż. Aleksandra Modzelewska opracowała technologię ksantohumolu z użyciem pozostałości po ekstrakcji chmielu dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym.

Zaproponowane rozwiązanie eliminuje straty ksantohumolu na poszczególnych etapach produkcji oraz umożliwia wytwarzanie finalnego produktu przy dużej sprawności odzysku ksantohumolu i jego wysokiej czystości.

Rozwiązanie to można wpisać w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym (circular economy / zero-waste biorefinery). Pozostałość poekstrakcyjna chmielu może być poddawana kolejnym etapom waloryzacji. W rezultacie z tej samej jednostki biomasy można potencjalnie otrzymać kilka produktów o różnej wartości dodanej. Co ważne, końcowa pozostałość po odzysku ksantohumolu nadal może być wykorzystana, np. jako źródło innych składników biologicznie aktywnych, surowiec do dalszej ekstrakcji albo materiał energetyczny. Można zatem utworzyć kaskadę waloryzacji biomasy, a nie tylko pojedynczy proces ekstrakcyjny.

Prof. dr hab. inż. Edward Rój