

Małgorzata Tańska, Daniela Rotkiewicz, Marta Ambrosewicz-Walacik*

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych

* Katedra Mechatroniki i Edukacji Techniczno-Informatycznej

Autor korespondencyjny – M. Ambrosewicz-Walacik, e-mail: marta.ambrosewicz@uwm.edu.pl

DOI: 10.5604/12338273.1083533

Wpływ warunków ogrzewania nasion rzepaku i gorczycy białej na cechy olejów do produkcji biodiesla

Impact of heating conditions of rapeseed and mustard seeds on the characteristics of oils for the biodiesel production

Słowa kluczowe: nasiona rzepaku, nasiona gorczycy, ogrzewanie, tłoczenie, wydajność, jakość olejów, biodiesel

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu zróżnicowanych warunków ogrzewania nasion rzepaku i gorczycy białej na wydajność tłoczenia oraz cechy olejów, jako potencjalnych surowców do produkcji biodiesla. Nasiona rzepaku i gorczycy poddano ogrzewaniu w trzech temperaturach (60, 80 i 100°C) przez okres 30, 60 i 90 min, a następnie wytłoczono oleje na laboratoryjnej prasie ślimakowej. Jakość olejów określono poprzez oznaczenie zawartości wody i związków lotnych, stopnia hydrolizy i utlenienia, zawartości chlorofilu i fosforu, barwy oraz składu kwasów tłuszczowych. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu ogrzewania nasion następowało stopniowe zwiększanie wydajności tłoczenia, przy równocześnie istotnym pogarszaniu cech olejów. Oleje wydobyte z nasion ogrzewanych w najbardziej drastycznych warunkach, tj. 100°C/90 min, cechowały się wprawdzie najniższą zawartością wody i związków lotnych, ale najwyższą zawartością wolnych kwasów tłuszczowych, nadtlenków, barwników chlorofilowych i związków fosforu. Wykazano także, że ogrzewanie nasion rzepaku nie spowodowało zmian w składzie kwasów tłuszczowych. Biorąc pod uwagę zarówno wydajność tłoczenia, jak i jakość olejów w kontekście przydatności do produkcji biodiesla, za najbardziej optymalne warunki uznano ogrzewanie nasion w temperaturze 80°C w czasie 60 min.

Key words: rapeseeds, mustard seeds, heating, pressing, yield, quality of oils, biodiesel

Abstract

The aim of the study was to determine the effect of heating conditions of rapeseed and mustard seeds on the pressing yield and characteristics of oils as potential materials for the biodiesel productions. Oils have been pressed from seeds heated at temperatures of 60, 80 and 100°C for 30, 60 and 90 minutes. Pressing was carried out in a laboratory expeller. Quality of oils was defined by determining water and volatile compound contents, the degree of hydrolysis and oxidation, content of chlorophyll and phosphorus, color and the fatty acids composition. It was found that with the

increasing temperature and time of heating condition the yield of pressing increased while the quality of oils deteriorated. Oils extracted from seeds heated in the most drastic conditions, 100°C/90 min, were characterized by the lowest water and volatile compounds content and the highest amount of free fatty acids, peroxides, chlorophyll pigments and phosphorus compounds. It was also shown that heating of rape seeds has not changed the fatty acids composition. Taking into consideration the yield of pressing and the quality of oils in terms of suitability for the biodiesel production, the most optimum heating condition of seeds was at 80°C for 60 min.

Wstęp

Wzrost zapotrzebowania na energię, spowodowany szybkim rozwojem gospodarczym, przy równocześnie ograniczonej ilości zasobów kopalnych oraz nadmierne zanieczyszczenie środowiska spowodowały, iż w ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się odnawialnym źródłom energii, w tym biopaliwom ciekłym. Lewandowski (2001) wskazuje, że Polska, ze względu na brak naturalnych źródeł ropy naftowej oraz ze względów ekologicznych, strategicznych i gospodarczych, powinna w większym stopniu zwrócić uwagę na produkcję biopaliw. Określenie „biopaliwa” w warunkach krajowych odnosi się głównie do estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych oraz ich mieszanek z olejem napędowym (biodiesel) oraz do alkoholu etylowego (bioetanol), wprowadzanego do benzyn silnikowych (Biernat 2007).

W skali światowej do produkcji biodiesla wykorzystuje się zarówno tłuszcze roślinne, jak i zwierzęce (Zhang i in. 2003, Chen i in. 2009, El Diwani i in. 2009, Hossain i Boyce 2009, Karmakar i in. 2010, Wądrzyk i Jakóbiec 2011). Spośród tłuszczów roślinnych wykorzystywane są przede wszystkim oleje jadalne (sojowy, rzepakowy, słonecznikowy, palmowy, z ziaren palmowych) i niejadalne (z jatrofy, pongamii, jojoby, wilczomleczka, tłuszcze posmażalnicze i sopstoki). Spośród zwierzęcych wymienia się m.in. tłuszcze odpadowe.

W warunkach krajowych do produkcji biodiesla wykorzystuje się głównie olej z nasion rzepaku. Jego przydatność warunkowana jest m.in. odmianą, w tym plonem nasion i tłuszczu oraz wskaźnikami efektywności energetycznej (Heimann 2002, Jankowski i Budzyński 2003, Budzyński i Bielski 2004). Wartość energetyczna surowego oleju z nasion rzepaku wynosi 28,5 MJ·kg⁻¹, natomiast z nasion gorczycy białej i sarepskiej, odpowiednio 31,5 i 29,6 MJ·kg⁻¹. Wartość energii skumulowanej w oleju, makuchach i słomie z 1 ha, jest równoważna wartości energetycznej 3,4 ton oleju napędowego (NO) w przypadku rzepaku ozimego, 2,1–2,3 ton ON w przypadku gorczycy białej i rzepaku jarego oraz 1,5 ton ON w przypadku gorczycy sarepskiej (Jankowski i Budzyński 2003, 2004).

Oleje do produkcji biodiesla otrzymuje się poprzez tłoczenie, które jest tańszą technologią niż ekstrakcja. Wydajność tłoczenia w dużej mierze zależy od sposobu przygotowania nasion, zwłaszcza ogrzewania (Radziemska i in. 2009). Ogrzewanie ułatwia wydobywanie oleju, gdyż powodując rozpad struktur komórkowych

uwalnia zarówno tłuszcz zapasowy, jak i strukturalny oraz zmniejsza lepkość oleju (Unger 1990, Niewiadomski 1993, Tańska i Rotkiewicz 2003). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt znacznego obniżania jakości olejów w sytuacji działania zbyt wysokich temperatur, zwiększających zawartość związków nietriacyloglicerolowych, utrudniających konwersję oleju do biodiesla (Prior 1991, Rotkiewicz i Konopka 1998, van Grepen 2005). W związku z tym za cel pracy przyjęto określenie wpływu warunków ogrzewania nasion rzepaku i gorczycy białej, na cechy wytłoczonych z nich olejów, rozpatrywane w kontekście przydatności do produkcji biodiesla.

Material i metody badań

Materiałem do badań były nasiona przemysłowej masy nasiennej rzepaku i gorczycy białej odmiany Bamberka. Próbkę nasion za zbiorów 2009 roku otrzymano z Katedry Agrotechnologii i Zarządzania Produkcją Roślinną UWM w Olsztynie. Próbkę wyjściową (nasiona nieogrzewane) scharakteryzowano pod względem wilgotności (PN-62/R-66163), zawartości tłuszczu (PN-EN ISO 659:2009) oraz zawartości różnych grup zanieczyszczeń (PN-91/R66160) (tab. 1).

Tabela 1
Charakterystyka nasion rzepaku i gorczycy — *Characteristics of rapeseeds and mustard seeds*

Wyróżniki — <i>Discriminates</i>	Nasiona rzepaku <i>Rapeseeds</i>	Nasiona gorczycy <i>Mustard seeds</i>
Wilgotność — <i>Moisture</i> [%]	8,04	9,12
Zawartość tłuszczu [% s.m.] — <i>Content of oil</i> [% d.m.]	43,12	30,13
Zawartość zanieczyszczeń — <i>Content of impurities</i> [%]		
— ogółem — <i>total</i>	4,97	2,91
— zanieczyszczenia użyteczne — <i>useful impurities</i>	4,05	2,51
— zanieczyszczenia nieużyteczne — <i>useless impurities</i>	0,92	0,40
Obecność rozkruszków [szt./kg nasion] <i>The presence of mites</i> [number of pieces/kg of seed]		
— żywych — <i>live</i>	brak — <i>lack</i>	brak — <i>lack</i>
— martwych — <i>dead</i>	brak — <i>lack</i>	brak — <i>lack</i>

Oceny wpływu warunków ogrzewania nasion na cechy olejów dokonano prowadząc ogrzewanie w warunkach laboratoryjnych. Jednakowe próbki nasion, opakowanych w folię aluminiową, umieszczano w komorze cieplnej i prowadzono ogrzewanie w temp. 60, 80 i 100°C, przez okres 30, 60 i 90 minut.

Oleje z nasion nieogrzewanych i ogrzewanych wydobywano przez tłoczenie w laboratoryjnej prasie ślimakowej „Komet” typ CA-596.

Jakość olejów określono na podstawie zawartości wody i związków lotnych (PN-EN ISO 662:2001), wartości liczby kwasowej (PN-ISO 660:1998), zawartości wolnych kwasów tłuszczowych ($\%WKT = LK / 2$), wartości liczby nadtlenkowej (PN-ISO 3960:1996) i liczby anizydynowej (PN-93/A-86926), zawartości chlorofilu (Beutner i in. 2001), zawartości fosforu (PN-88/A-86930), barwy olejów (PN-A-86934:1995) oraz składu kwasów tłuszczowych. Skład kwasów tłuszczowych oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-EN ISO 5508:1996, przygotowując estry metylowe według metody opisanej przez Zadernowskiego i Sosulskiego (1978). Zarówno badane próbki, jak i wzorce kwasów tłuszczowych zostały przeprowadzone do postaci estrów metylowych. Do analizy jakościowej kwasów tłuszczowych wykorzystano metodę chromatografii gazowej. Użyto chromatografu gazowego GC 8000 serii FISONIS Instrument: detektor płomieniowo-jonizacyjny, kolumna pakowana DB-225 (30 m \times 0,25 mm \times 0,15 μ m). Kwasy tłuszczowe zidentyfikowano na podstawie czasów retencji wyznaczonych dla wzorców kwasów tłuszczowych.

Uzyskane wyniki badań analizowano statystycznie z użyciem programu Statistica 9.0 PL (StatSoft Polska). Do wykazania istotności różnic pomiędzy próbkami olejów wykorzystano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) z testem Tukey'a, w którym jako krytyczny poziom istotności przyjęto $p \leq 0,05$.

Wyniki

Wydajność tłoczenia oleju, zarówno z nasion rzepaku, jak i gorzycy, była istotnie zależna od warunków ogrzewania nasion. Z nieogrzewanych nasion rzepaku wytłoczono 51,30% oleju, natomiast z nasion gorzycy 56,63% (tab. 2, 3). Wydajność tłoczenia z nasion ogrzewanych obu gatunków była tym wyższa, im wyższa była temperatura i dłuższy czas ogrzewania. Zaobserwowano przy tym, że ogrzewanie nasion rzepaku w temperaturach 80 i 100°C, w większym stopniu zwiększało wydajność tłoczenia niż ogrzewanie nasion gorzycy. W rezultacie wydajność tłoczenia oleju z nasion rzepaku i gorzycy ogrzewanych w najbardziej drastycznych warunkach (100°C/90 min), wyniosła odpowiednio 69,36 oraz 67,70%. Odpowiadało to wzrostowi wydajności tłoczenia nasion rzepaku o 18,06 punktów procentowych, nasion gorzycy natomiast o 11,07 punktów procentowych (tab. 2, 3).

Jakość olejów wytłoczonych z nasion rzepaku i gorzycy ogrzewanych w różnych warunkach okazała się być gorsza niż olejów z nasion nieogrzewanych (tab. 2, 3). Pogorszenie jakości olejów było tym większe, im wyższa była temperatura i dłuższy czas ogrzewania nasion. Nie dotyczyło to jedynie zawartości wody i związków lotnych, która, co jest oczywiste, obniżała się wraz ze wzrostem temperatury i czasu ogrzewania nasion. Najwięcej wody i związków lotnych (odpowiednio 0,46 i 0,51%) zawierały oleje z nieogrzewanych nasion rzepaku i gorzycy, natomiast

Tabela 2

Charakterystyka olejów wycioczonych z nasion rzepaku ozimego — *Characteristic of oils pressed from winter variety of rapeseed*

Wyróżniki <i>Discriminates</i>	Nieogrzewane <i>Unheated</i>	Warunki ogrzewania nasion — <i>Conditions of heating seeds</i>											
		temp. 60°C			temp. 80°C			temp. 100°C					
		30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min			
Wydajność tłoczenia [%] <i>Yield of pressing</i>	51,30 ^a	57,08 ^c	57,43 ^{cd}	58,07 ^d	60,65 ^e	61,33 ^{ef}	61,60 ^f	61,78 ^f	69,36 ^g				
Zawartość wody i związków lotnych [%] <i>Water and volatile compounds content</i>	0,46 ^e	0,36 ^{cd}	0,36 ^{cd}	0,38 ^d	0,35 ^{bcd}	0,33 ^b	0,36 ^{bcd}	0,34 ^{bc}	0,28 ^a				
Liczba kwasowa [mg KOH/g] <i>Acid value</i>	3,87 ^a	4,22 ^{bc}	4,34 ^c	4,19 ^{bc}	4,57 ^d	4,64 ^e	4,23 ^c	4,66 ^e	4,86 ^f				
Wolne kwasy tłuszczowe [%] <i>Free fatty acids</i>	1,94	2,11	2,17	2,09	2,29	2,32	2,12	2,33	2,43				
Liczba nadtlenkowa [mEq O ₂ /kg] <i>Peroxide value</i>	0,87 ^a	1,35 ^c	1,48 ^d	1,49 ^d	1,58 ^e	1,64 ^e	1,77 ^f	1,95 ^g	2,62 ^h				
Liczba anizydynowa <i>Anisidine value</i>	2,45 ^a	3,52 ^c	4,46 ^d	2,74 ^b	3,43 ^c	8,35 ^f	6,83 ^e	10,47 ^g	12,42 ^h				
Absorbancja ₄₄₂ — <i>Absorbance</i> ₄₄₂	0,410 ^a	0,460 ^b	0,465 ^b	0,505 ^c	0,550 ^d	0,580 ^e	0,590 ^e	0,630 ^f	0,720 ^g				
Absorbancja ₆₆₈ — <i>Absorbance</i> ₆₆₈	0,290 ^a	0,330 ^{bc}	0,360 ^{cd}	0,380 ^{de}	0,395 ^e	0,410 ^e	0,400 ^e	0,450 ^f	0,470 ^f				
Barwa ogółem — <i>Total color</i>	700 ^a	790 ^b	825 ^b	885 ^c	945 ^d	990 ^d	990 ^{cd}	1080 ^e	1190 ^f				
Zawartość chlorofilu [mg/kg] <i>Content of chlorophyll</i>	8,10 ^a	9,32 ^c	10,74 ^d	10,23 ^e	12,58 ^f	14,01 ^g	14,53 ^h	18,77 ⁱ	21,36 ^j				
Zawartość fosforu [mg/kg] <i>Content of phosphorus</i>	11,80 ^a	12,65 ^b	13,62 ^c	11,98 ^a	14,90 ^d	16,32 ^e	18,90 ^f	25,67 ^g	34,81 ^h				

a, b, ... — wartości średnie oznaczone w wierszach tą samą literą nie różnią się istotnie statystycznie ($p \leq 0,05$)
mean values in lines marked with the same letter do not differ significantly statistically ($p \leq 0,05$)

Tabela 3

Charakterystyka olejów wycioczonych z nasion gorczycy białej — *Characteristic of oils pressed from white mustard seeds*

Wyróżniki <i>Discriminates</i>	Nieogrzewane <i>Unheated</i>	Warunki ogrzewania nasion — <i>Conditions of heating seeds</i>											
		temp. 60°C			temp. 80°C			temp. 100°C					
		30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min	30 min	60 min	90 min			
Wydajność tłoczenia [%] <i>Yield of pressing</i>	56,63 ^a	61,19 ^b	62,82 ^c	63,53 ^{cd}	63,90 ^{de}	65,60 ^f	63,61 ^d	64,02 ^e	67,70 ^g				
Zawartość wody i związków lotnych [%] <i>Water and volatile compounds content</i>	0,51 ^e	0,40 ^{cd}	0,39 ^c	0,40 ^{cd}	0,38 ^c	0,35 ^b	0,38 ^c	0,34 ^b	0,30 ^a				
Liczba kwasowa [mg KOH/g] <i>Acid value</i>	1,77 ^b	1,70 ^a	2,27 ^d	1,83 ^b	1,85 ^b	2,09 ^c	2,03 ^c	2,33 ^e	3,49 ^f				
Wolne kwasy tłuszczowe [%] <i>Free fatty acids</i>	0,89	0,85	1,14	0,92	0,93	1,05	1,02	1,17	1,75				
Liczba nadlenkowa [mEq O ₂ /kg] <i>Peroxide value</i>	0,66 ^b	0,75 ^c	0,92 ^e	0,80 ^d	1,47 ^f	1,71 ^g	0,91 ^e	1,92 ^h	2,92 ⁱ				
Liczba anizydynowa <i>Anisidine value</i>	1,54 ^b	1,85 ^c	2,58 ^d	1,46 ^a	1,82 ^c	3,26 ^g	2,79 ^e	2,92 ^f	4,02 ^h				
Absorbancja ₄₄₂ — <i>Absorbance</i> ₄₄₂	0,354 ^a	0,476 ^c	0,499 ^d	0,474 ^c	0,533 ^e	0,619 ^f	0,665 ^g	0,689 ^h	0,750 ⁱ				
Absorbancja ₆₆₈ — <i>Absorbance</i> ₆₆₈	0,177 ^a	0,241 ^c	0,256 ^c	0,273 ^d	0,300 ^e	0,326 ^f	0,386 ^g	0,420 ^h	0,522 ⁱ				
Barwa ogółem — <i>Total color</i>	531 ^a	717 ^c	755 ^d	747 ^d	833 ^e	945 ^f	1051 ^g	1109 ^h	3013 ⁱ				
Zawartość chlorofilu [mg/kg] <i>Content of chlorophyll</i>	6,09 ^a	8,90 ^c	9,22 ^d	9,98 ^e	11,74 ^f	13,27 ^g	14,29 ^h	16,37 ⁱ	29,29 ^j				
Zawartość fosforu [mg/kg] <i>Content of phosphorus</i>	20,57 ^a	21,54 ^b	22,21 ^c	20,89 ^a	23,98 ^d	26,34 ^e	22,02 ^c	29,90 ^f	37,11 ^g				

a, b, ... — wartości średnie oznaczone w wierszach tą samą literą nie różnią się istotnie statystycznie ($p \leq 0,05$)
mean values in lines marked with the same letter do not differ significantly statistically ($p \leq 0,05$)

najmniej, 0,28 i 0,30%, oleje z nasion ogrzewanych w 100°C przez 90 min (tab. 2, 3). Stwierdzone zawartości wody i związków lotnych we wszystkich olejach z nasion ogrzewanych nie przekraczały wartości 0,5% dopuszczalnej dla olejów kierowanych do metanolizy (Walisiewicz-Niedbalska 2004). Wysoka zawartość wody w olejach przeznaczonych do produkcji biodiesla jest niepożądana ze względu na to, iż przyczynia się do hydrolizy triacylogliceroli i powstawania mydeł w przypadku stosowania katalizatorów alkalicznych (Mathiyazhagan i Ganapathi 2011).

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu ogrzewania nasion rzepaku i gorczycy sukcesywnie zwiększał się stopień hydrolizy olejów, na co wskazują wartości liczby kwasowej (LK) oraz zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT). Istotnie wyższe wartości liczby kwasowej wykazywały oleje z nasion dłużej ogrzewanych w wyższej temperaturze. Warunki ogrzewania w większym stopniu zwiększyły wartości LK oleju gorczycowego, który wytłoczony z nasion ogrzewanych w 100°C/90 min, cechował się dwukrotnie wyższą wartością LK niż olej z nasion nieogrzewanych (tab. 3). W przypadku oleju rzepakowego różnica ta wyniosła 25% (tab. 2). Górecka i in. (2003) badając wpływ ogrzewania rozdrobionych nasion rzepaku (40, 60, 80, 100 i 180°C przez 40 min) na jakość wytłoczonych olejów stwierdzili, iż ze wzrostem temperatury zwiększała się istotnie wartość liczby kwasowej. Cytowani autorzy wykazali także, iż ogrzewanie nasion całych (80 i 100°C przez 40 min) nie spowodowało wzrostu wartości tego wyróżnika.

Według Walisiewicz-Niedbalskiej (2004) wartość liczby kwasowej oleju kierowanego do transestryfikacji nie powinna przekraczać 1 mg KOH/g, co jest równoznaczne z zawartością $WKT \leq 0,5\%$. Z kolei Ramadhas i in. (2005) stwierdzili, że maksymalna wartość LK oleju do produkcji biodiesla nie powinna przekraczać 4 mg KOH/g, natomiast Kotowski (2004), Buczek i Czepirski (2004) oraz Vogel i Noot (cyt. za Radziemską i in. 2009), że 6 mg KOH/g. Wyższe wartości tego wyróżnika, do 10 mg KOH/g oleju, są dopuszczalne jedynie podczas transestryfikacji z użyciem katalizatora kwaśnego (Buczek i Czepirski 2004).

Podwyższona zawartość WKT może wywołać niepożądane reakcje zmydlania w trakcie transestryfikacji zasadowej (Zhang i in. 2003, Mathiyazhagan i Ganapathi 2011). Podczas katalizy kwaśnej natomiast WKT reagują z alkoholem, tworząc estry i wodę, hamującą transestryfikację glicerydów (Canakci 2007). Podwyższona zawartość WKT w oleju zwiększa zużycie katalizatora oraz prowadzi do uzyskania frakcji glicerynowej o mniejszej zawartości gliceryny, której oczyszczanie jest trudniejsze (Walisiewicz-Niedbalska i in. 2005).

Wartości liczby nadtlenkowej olejów wytłoczonych z nieogrzewanych nasion rzepaku i gorczycy nie przekraczały 1 mEq O₂/kg (tab. 2, 3). Ogrzewanie nasion spowodowało istotny wzrost zawartości nadtlenków w olejach z nasion obu gatunków, aczkolwiek tempo wzrostu było niejednakowe. W przypadku rzepaku wzrost zawartości nadtlenków w olejach był bardziej równomierny w niższych tempe-

raturach ogrzewania (60 i 80°C), a w przypadku gorzycy w wyższych temperaturach (80 i 100°C). Całkowity wzrost zawartości nadtlenków w olejach, obliczony na podstawie różnicy pomiędzy wartością liczby nadtlenkowej olejów z nasion nieogrzewanych i ogrzewanych w 100°C przez 90 min, wynosił dla rzepaku 1,75 mEq O₂/kg, dla gorzycy 2,26 mEq O₂/kg (tab. 2, 3).

Nadtlenki są pierwotnymi, lecz nietrwałymi produktami utlenienia, ulegającymi przemianom do bardziej stabilnych produktów wtórnych (Kim i in. 2007), określanymi wartością liczby anizydynowej (LA). Stwierdzono, że wyraźnie wyższe wartości LA (2,25–12,42) wykazywały próbki olejów rzepakowych (tab. 2, 3) w porównaniu do olejów gorzycowych (1,54–4,02). Ogrzewanie w temperaturze 60°C, niezależnie od czasu ekspozycji nasion rzepaku i gorzycy oraz w czasie 30 i 60 minut w temperaturze 80°C, w mniejszym stopniu wpłynęło na wzrost wartości LA niż ogrzewanie intensywniejsze. Ogrzewanie w 80°C przez 90 minut oraz w 100°C przy każdej długości czasu wpłynęło na dwukrotne zwiększenie wartości LA olejów gorzycowych oraz 3,5–5-krotne olejów rzepakowych.

Wartości liczby nadtlenkowej i anizydynowej nie są wprawdzie uznawane za wyróżniki jakościowe olejów do produkcji biodiesla, ale są ważnymi wskaźnikami stopnia przemian oksydacyjnych, rzutujących na trwałość biodiesla (Tańska i in. 2012).

Barwa ogółem olejów wytłoczonych z nasion nieogrzewanych, na którą składały się wartości absorbancji barwników karotenoidowych ($\lambda = 442$ nm) i chlorofilowych ($\lambda = 668$ nm), kształtowała się na poziomie 700 w oleju rzepakowym oraz 531 w oleju gorzycowym (tab. 2, 3). Udział barwników chlorofilowych w barwie tych olejów wynosił odpowiednio 42 oraz 33%. Obróbka termiczna przyczyniła się do istotnego wzrostu wartości absorbancji barwników karotenoidowych i chlorofilowych w olejach z nasion obu gatunków. Wzrost wartości absorbancji był tym większy, im wyższa była temperatura i dłuższy czas ogrzewania nasion (tab. 2, 3). Ogrzewanie nasion rzepaku równomiernie uwalniało ze struktur komórkowych obydwie rodzaje barwników, na co wskazuje utrzymywanie się stabilnej proporcji chlorofili (42%) i karotenoidów (58%). Ogrzewanie nasion gorzycy równomiernie uwalniało do olejów chlorofile (33%) i karotenoidy (67%) tylko w temperaturze 60°C, natomiast w wyższych temperaturach tempo uwalniania chlorofilu zwiększyło się i udział tych barwników w barwie ogólnej oleju z nasion ogrzewanych w 100°C/90 min wynosił 40% (tab. 3).

Zawartość barwników chlorofilowych w olejach z nieogrzewanych nasion rzepaku i gorzycy wynosiła odpowiednio 8,10 oraz 6,09 mg/kg (tab. 2, 3). W olejach z nasion ogrzewanych zawartość chlorofilu była istotnie wyższa, przy czym najwyższa w olejach z nasion ogrzewanych w 100°C/90 min (rzepakowy 21,36 mg/kg, gorzycowy 19,33 mg/kg). Górecka i in. (2003) także stwierdzili, iż wraz ze wzrostem temperatury ogrzewania rozdrobnionych i całych nasion rzepaku następowało zwiększenie zawartości barwników chlorofilowych.

Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe współkształtują stabilność olejów (Rotkiewicz i in. 2002). Karotenoidy wykazują aktywność przeciwutleniającą dzięki zdolności do wygaszania stanów wzbudzonych fotosensybilizatorów (np. chlorofilu) i tlenu singletowego oraz do zmiatania wolnych rodników (Beutner i in. 2001). Chlorofile wykazują aktywność proutleniającą, gdyż w obecności światła inicjują reakcje konwersji tlenu tripletowego do wysoce reaktywnego tlenu singletowego, wzmagając utlenianie lipidów (Mińkowski 2008, Rawls i van Santen 1970). Ze względu na aktywność przeciwutleniającą barwników karotenoidowych i proutleniającą chlorofilowych, ich zawartość można uznać za potencjalny wskaźnik stabilności biodiesla.

Zawartość fosforu w olejach wydobytych z nasion ogrzewanych była tym większa, im wyższa była wartość temperatury indukowanej podczas obróbki cieplnej nasion oraz im dłuższy był czas jej działania. Ogrzewanie nasion w warunkach 100°C/90 min 3-krotnie zwiększyło zawartość fosforu w oleju rzepakowym (z 11,8 do 34,81 mg/kg) oraz prawie 2-krotnie w oleju gorczycowym (z 20,57 do 37,11 mg/kg) (tab. 2, 3). Podane zawartości fosforu nie przekraczały wartości 50 mg/kg, którą wymienia się jako graniczną w przypadku olejów przeznaczonych do produkcji biodiesla (Walisiewicz-Niedbalska 2004).

Fosfor występujący w olejach stanowią głównie fosfolipidy, przyczyniające się m.in. do dezaktywacji katalizatora stosowanego podczas estyfikacji, emulgowania układu reakcyjnego i tym samym zmniejszenia wydajności procesu oraz utrudnienia rozdziału faz (Van Gerpen 2005). Fosfolipidy są lipidami strukturalnymi nasion, uwalnianymi do oleju na skutek fizycznej i termicznej degradacji membran biologicznych, mającej miejsce podczas rozdrabniania i obróbki termicznej nasion (Prior i in. 1991, Rotkiewicz i Konopka 1998).

Tabela 4

Skład kwasów tłuszczowych — *Fatty acids composition* [%]

Kwasy tłuszczowe [%] <i>Fatty acids</i>	Olej rzepakowy <i>Rapeseed oil</i>		Olej gorczycowy <i>Mustard seed oil</i>	
	nieogrzewany <i>unheated</i>	100°C/90 min	nieogrzewany <i>unheated</i>	100°C/90 min
Palmitynowy — <i>Palmitic</i> C _{16:0}	5,13	4,79	4,04	3,97
Stearynowy — <i>Stearic</i> C _{18:0}	2,73	2,60	2,55	2,55
Oleinowy — <i>Oleic</i> C _{18:1}	56,61	58,14	63,40	63,59
Linolowy — <i>Linoleic</i> C _{18:2}	21,32	22,21	10,83	10,89
Linolenowy — <i>Linolenic</i> C _{18:3}	12,19	10,09	11,63	11,70
Arachidowy — <i>Arachidic</i> C _{20:0}	0,75	0,74	0,59	0,56
Eikozenowy — <i>Eicosenoic</i> C _{20:1}	1,04	1,23	3,04	2,99
Behenowy — <i>Behenic</i> C _{22:0}	0,23	0,20	3,92	3,75
Erukowy — <i>Erucic</i> C _{22:1}	0,00	0,00	0,00	0,00

Skład kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego był typowy dla tego gatunku. W oleju gorzycowym otrzymanym z nasion polskiej odmiany niskoerukowej, dominował kwas oleinowy, stanowiący 63,5% sumy kwasów tłuszczowych, natomiast kwasy linolowy i linolenowy stanowiły po ok. 11% (tab. 4). Ogrzewanie nasion w temperaturze 100°C przez 90 minut nie spowodowało większych zmian w składzie kwasów tłuszczowych oleju gorzycowego. Niewielki spadek udziału kwasu linolenowego stwierdzony w oleju rzepakowym był prawdopodobnie związany z jego utlenieniem w wyniku działania wysokiej temperatury ogrzewania nasion. Według Polskiej Normy PN-EN 14214:2012 jednym z głównych wyróżników kwalifikujących olej do produkcji biodiesla jest udział kwasu linolenowego, który nie powinien przekraczać 12%. Kwas ten jest szczególnie podatny na utlenianie (Drozdowski 2002) i dlatego uznaje się go za składnik obniżający stabilność biodiesla.

Wnioski

1. Ogrzewanie nasion rzepaku i gorzycy zwiększa wydajność tłoczenia, lecz równocześnie pogarsza jakość oleju.
2. Wzrost wydajności tłoczenia jest tym większy, im wyższa jest temperatura i dłuższy czas ogrzewania nasion przed tłoczeniem.
3. Wyższa temperatura i dłuższy czas ogrzewania nasion uwalniają do oleju więcej związków nietriacyloglicerolowych, takich jak wolne kwasy tłuszczowe, produkty utlenienia lipidów, barwniki chlorofilowe i związki fosforu, co przyczynia się do pogorszenia jakości oleju jako surowca do produkcji biodiesla.
4. Spośród zastosowanych w pracy parametrów ogrzewania nasion przed tłoczeniem, za optymalne uznano temperaturę 80°C i czas 60 minut, które zapewniły ponad 60% wydajność tłoczenia i równocześnie uzyskanie dobrego jakościowo oleju.

Literatura

- Beutner S., Bloedorn B., Frixel S., Hernandez-Blanco I., Hoffman T., Martin H-D., Mayer B., Noack P., Ruck Ch., Schmidt M., Schülke I., Sell S., Ernst H., Haremza S., Seybold G., Sies H., Stahl W., Walsh R. 2001. Quantitative assessment of antioxidant properties of natural colorant and phytochemicals: carotenoids, flavonoids, phenols and idigoids. The role of β -carotene in antioxidant functions. *J. Sci. Food Agric.*, 81: 559-568.
- Biernat K. 2007. Techniczne i środowiskowe uwarunkowania wykorzystania biomasy do celów energetycznych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 33: 9-16.
- Buczek B., Czepirski L. 2004. Applicability of used rapeseed oil for production of biodiesel. *Inform.*, 15 (3): 186-188.
- Budzyński W., Bielski S. 2004. Surowce energetyczne pochodzenia rolniczego. Cz. 1. Biokomponenty paliw płynnych. *Acta Sci. Pol., Agricultura*, 3 (2): 5-14.

- Canakci M. 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresour. Technol.*, 98 (1): 183-190.
- Chen Y., Xiao B., Chang J., Fu Y., Lu P., Wang X. 2009. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *Energy Convers. Manage.*, 50 (3): 668-673.
- Drozdowski B. 2002. Lipidy. Rozdz. 7. W: *Chemia żywności*, pod red. E. Sikorskiego, WNT, Warszawa, 171-228.
- El Diwani G., Attia N.K., Hawash S.I. 2009. Development and evaluation of biodiesel fuel and by-products from jatropha oil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (2): 219-224.
- Frega N., Mozzon M., Lercker G. 1999. Effect of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 76 (3): 325-329.
- Górecka A., Wroniak M., Krygier K. 2003. Wpływ ogrzewania nasion rzepaku na jakość wytłoczonego oleju. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXIV (2): 567-576.
- Heimann S. 2002. Aktualne problemy dotyczące badania odmian rzepaku na cele konsumpcyjne oraz biopaliw i makuchy. *Forum producentów roślin zbożowych, kukurydzy i rzepaku*, Polagra – Forum, 47-52.
- Hossain A.B.M.S., Boyce A.N. 2009. Biodiesel production from waste sunflower cooking oil as an environmental recycling process and renewable energy. *Bulg. J. Agric. Sci.*, 15 (4): 312-317.
- Jankowski K., Budzyński W. 2003. Energy potential oilseed crops. *Elect. J. Polish Agric. Univ., Agronomy* 6 (2), www.ejpau.media.pl.
- Jankowski K., Budzyński W. 2004. Potencjał energetyczny roślin oleistych. *Problemy Ekologii*, 2: 31-38.
- Kachel-Jakubowska M., Szpryngiel M. 2009. Analiza perspektyw wytwarzania biopaliw płynnych w Polsce. *Inżynieria Rolnicza*, 8 (117): 47-53.
- Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S. 2010. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour. Technol.*, 101 (19): 7201-7210.
- Khaleghian A., Nakaya Y., Nazari H. 2011. Biodiesel production from *Euphorbia tirucalli* L. *J. Med. Plants Res.*, 5 (19): 4968-4973.
- Kim H.J., Lee H.O., Min D.B. 2007. Effects and prooxidant mechanisms of oxidized alpha-tocopherol on the oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, 72 (4): 223-230.
- Kotowski W. 2004. Z przetworzonych tłuszczów. *Agroenergetyka*, 3: 9.
- Lewandowski W. 2001. Biopaliwa. W: *Proekologiczne odnawialne źródła energii*. WNT, Warszawa, 342-350.
- Mathiyazhagan M., Ganapathi A. 2011. Factors affecting biodiesel production. *Research in Plant Biology*, 1 (2): 1-5.
- Mińkowski K. 2008. Studia nad stabilnością oksydacyjną olejów roślinnych bogatych w polienowe kwasy tłuszczowe o budowie trienowej. *Rozprawa habilitacyjna, Roczniki Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego*, 46 (4): 1-17.
- Niewiadomski H. 1993. *Technologia tłuszczów jadalnych*. WNT, Warszawa.
- PN-62/R-66163. Oznaczanie zawartości wody w nasionach oleistych, makuchach i śrutach poekstrakcyjnych.
- PN-88/A-86930. Tłuszcze roślinne jadalne. Metody badań. Oznaczanie zawartości fosforu.
- PN-91/R-66160. Rośliny przemysłowe oleiste. Oznaczanie zanieczyszczeń i szkodników w ziarnie rzepaku i rzepiku.
- PN-93/A-86926. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.

- PN-A-86934:1995. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Spektrofotometryczne oznaczenie barwy.
- PN-EN 14214:2012. Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań.
- PN-EN ISO 3960:2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- PN-EN ISO 5508:1996. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- PN-EN ISO 659:2009. Nasiona oleiste. Oznaczanie zawartości oleju (metoda odwoławcza).
- PN-EN ISO 662:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości wody i substancji lotnych.
- PN-ISO 660:1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- Prior E., Vadke V., Sosulski F. 1991. Effect on heat treatment on canola press oils. I. Non-triglyceride components. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 68 (6): 401-406.
- Radziemska E., Lewandowski W., Szukalska E., Tynek M., Pustelnik A., Ciunel K. 2009. Biopaliwa z rzepaku. Przygotowanie surowca do otrzymania biodiesla w warunkach gospodarstwa rolnego oraz pilotowe metanolizy. *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia*, 14 (1-2): 79-84.
- Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C. 2005. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84: 335-340.
- Rawls H.R., van Santen P.J. 1970. A possible role for singlet oxygen in the initiation of fatty acid autoxidation. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 47 (4): 121-125.
- Rotkiewicz D., Konopka I. 1998. Związki fosforu w nasionach i oleju rzepakowym. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XIX (1): 61-70.
- Rotkiewicz D., Konopka I., Tańska M. 2002. Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe olejów roślinnych oraz ich funkcje. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXIII (2): 561-580.
- Rotkiewicz, D., Konopka I., Sobieski G. 1995. Stabilność olejów rzepakowych tłoczonych i ekstrahowanych na zimno. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XVI (2): 293-300.
- Tańska M., Rotkiewicz D., Bączek N. 2012. Adsorpcyjne oczyszczanie tłuszczów posmażalniczych przeznaczonych do produkcji biodiesla. *Nauka Przyroda Technologie*, 6 (4): 1-11.
- Unger E. H. 1990. Commercial processing of canola and rapeseed crushing and oil extraction. W: *Canola and rapeseed. Production, chemistry, nutrition and processing technology*. Ed. F. Shahidi. New York, 235-249.
- van Gerpen J. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.*, 86 (10): 1097-1107.
- Walisiewicz-Niedbalska W. 2004. Metanoliza. W: *Biodiesel, gliceryna, pasza z rzepaku*. pod red. W. PodkóWKi, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz, 44-71.
- Walisiewicz-Niedbalska W., Lipkowski A.W., Kijeński J. 2005. Aspekty technologiczne i ekonomiczne wytwarzania biopaliwa estrowego. W: *Materiały Konferencji „Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej”*, Częstochowa – Podlesice, 1-9.
- Wądrzyk M., Jakóbiec J. 2011. Proces pirolizy mikroalg jako efektywny sposób pozyskiwania ciekłego paliwa. *Acta Agrophysica*, 17 (2): 405-419.
- Zadernowski R., Sosulski F. 1978. Composition of total lipids in rapeseed. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 55 (12): 870-872.
- Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.*, 89 (1): 1-16.