

MAŁGORZATA TAŃSKA¹, DANIELA ROTKIEWICZ¹, MARTA AMBROSEWICZ-WALACIK²

¹Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

²Katedra Mechatroniki i Edukacji Techniczno-Informatycznej

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

WPLYW WARUNKÓW OGRZEWANIA NASION LNU I LNIANKI NA JAKOŚĆ OLEJÓW PRZEZNACZONYCH DO PRODUKCJI BIODIESLA

IMPACT OF CONDITIONS OF THE HEATING OF FLAX
AND FALSE FLAX SEEDS ON THE CHARACTERISTIC
OF OILS FOR THE BIODIESEL PRODUCTION

Streszczenie. Celem badań było określenie wpływu zróżnicowanych warunków ogrzewania nasion lnu i lnianki na wydajność tłoczenia oraz cechy olejów jako potencjalnych surowców do produkcji biodiesla. Nasiona lnu i lnianki poddano ogrzewaniu w trzech temperaturach (60, 80 i 100°C) przez 30, 60 i 90 min, a następnie wytlóczono oleje na laboratoryjnej prasie ślimakowej. Jakość olejów określono poprzez oznaczenie zawartości wody i związków lotnych, stopnia hydrolizy i utlenienia, zawartości chlorofilu i fosforu oraz składu kwasów tłuszczowych. Wykazano, że wzrost temperatury i wydłużenie czasu ogrzewania nasion przyczyniły się do zwiększania wydajności tłoczenia, ale równocześnie wpłynęły na pogorszenie jakości olejów. Za najbardziej korzystne dla produkcji biodiesla, z uwagi na wysoką wydajność tłoczenia oraz niewielkie zmiany jakościowe olejów, uznano ogrzewanie nasion w temperaturze 80°C w czasie 60 min.

Słowa kluczowe: len, lnianka, ogrzewanie, tłoczenie, jakość olejów, skład kwasów tłuszczowych

Wstęp

Obecnie najważniejszym surowcem do produkcji biodiesla jest olej rzepakowy. Główną przeszkodą w powszechnym wykorzystaniu estrów oleju rzepakowego jako paliwa do silników Diesla, są jego ceny – wyższe w porównaniu z olejem napędowym (BOCHEŃSKI 2003). W wielu krajach UE celem zmniejszenia kosztów produkcji bio-

komponentów wprowadza się różnego rodzaju dopłaty bądź zwolnienia z podatku od produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych z przeznaczeniem na biopaliwo. Nieustannie także prowadzone są badania nad wykorzystaniem innych tłuszczów roślinnych oraz opracowaniem technologii, z których pomocą produkcja biodiesla stałaby się opłacalna. Wśród jadalnych tłuszczów roślinnych wymienia się m.in. olej sojowy, lniankowy, palmowy i z nasion bawełny (KÖSE i IN. 2002, CHEN i IN. 2009, TAUFIQ-YAP i IN. 2011, KUMAR i IN. 2013), a spośród niejadalnych – olej z rącznika, miodły indyjskiej, olej talowy oraz oleje przepracowane (ZHANG i IN. 2003, DEMIRBAS 2008). Wydaje się, iż doskonałym rozwiązaniem mogłoby być wykorzystanie odpadowych tłuszczów zwierzęcych z przetwórstwa spożywczego, ubojni oraz gastronomii, które zgodnie z obowiązującymi przepisami należy zbierać i oddawać do utylizacji. Głównym problemem wykorzystania tych surowców jest m.in. brak odpowiednich uregulowań prawnych wspierających ich odbiór od przedsiębiorstw (KUPCZYK i IN. 2008). Oszacowana przez ROSZKOWSKIGO (2003) wielkość produkcji tłuszczów zwierzęcych (odpadowych, technicznych) uzyskanych w produkcji żywca wołowego i wieprzowego w latach 2009-2012 wyniosła około 70 tys. t. MOSIO-MOSIEWSKI i IN. (2008) ocenili, że ilości te są zbyt małe, aby zaspokoić zapotrzebowanie na surowiec do produkcji biopaliw. Z tego powodu tłuszcze te nie mogą być podstawowym surowcem do produkcji biopaliw, lecz stanowić jedynie dodatkowy biokomponent. Stwierdzono, że estry otrzymane z odpadowych tłuszczów zwierzęcych charakteryzują się wysoką temperaturą blokady zimnego filtra (CFPP), co utrudnia ich wykorzystanie (MOSIO-MOSIEWSKI i IN. 2008).

Przydatność roślinnych surowców olejarskich do produkcji biodiesla warunkowana jest m.in. gatunkiem i odmianą roślin, plonem nasion i tłuszczu oraz wskaźnikami efektywności energetycznej (HEIMANN 2002, JANKOWSKI i BUDZYŃSKI 2003, BUDZYŃSKI i BIELSKI 2004). Z badań przeprowadzonych przez JANKOWSKIEGO i BUDZYŃSKIEGO (2003, 2004) jednoznacznie wynika, iż najlepszym surowcem do produkcji biodiesla jest rzepak. W porównaniu z innymi olejami, np. z nasion gorczyicy białej i sarepskiej oraz z nasion lnu i lnianki, olej rzepakowy wykazuje największą wartość energetyczną (28,5 MJ·kg⁻¹). Ze względu jednakże na rosnące zapotrzebowanie na nasiona rzepaku, zarówno do celów konsumpcyjnych, jak i paliwowych, niezbędne jest wykorzystanie innych dostępnych w warunkach krajowych nasion oleistych, np. lnu i lnianki.

Powszechnie stosowaną metodą wydobywania oleju przeznaczonego do produkcji biodiesla jest tłoczenie, ze względu na niski koszt. Wydajność tłoczenia w dużej mierze zależy od sposobu przygotowania nasion, zwłaszcza parametrów obróbki termicznej (RADZIEMSKA i IN. 2009). Ogrzewanie powoduje rozpad struktur komórkowych nasion, przez co uwalniany jest zarówno tłuszcz zapasowy, jak i strukturalny. Równocześnie także zmniejsza się lepkość oleju (UNGER 1990, NIEWIADOMSKI 1993, TAŃSKA i ROTKIEWICZ 2003). Z drugiej jednak strony wysoka temperatura ogrzewania nasion przyczynia się do znacznego obniżania jakości olejów, co się wiąże ze zwiększeniem zawartości związków nietriacyloglicerolowych, utrudniających konwersję oleju do biodiesla (PRIOR i IN. 1991, ROTKIEWICZ i KONOPKA 1998, VAN GERPEN 2005). W związku z powyższym za cel pracy przyjęto określenie wpływu warunków ogrzewania nasion lnu i lnianki na cechy wytłoczonych olejów w kontekście ich przydatności do produkcji biodiesla.

Material i metody

Materiałem badań były nasiona lnu i lnianki. Próbkę nasion ze 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/R-66160) (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka nasion lnu i lnianki
Table 1. Characteristics of flax and false flax seeds

Wyróżnik Discriminant	Len Flax	Lnianka False flax
Wilgotność (%) Moisture (%)	8,27	8,24
Zawartość tłuszczu (% s.m.) Oil content (% d.wt.)	37,93	40,68
Zawartość zanieczyszczeń ogółem (%) Total content of impurities (%)	5,98	3,56
– zanieczyszczenia użyteczne (%) – useful impurities (%)	3,59	1,22
– zanieczyszczenia nieużyteczne (%) – useless impurities (%)	2,39	2,35
Obecność rozkruszków (szt./kg nasion) Presence of mites (pcs/kg of seeds)		
– żywych – live	Brak Lack	Brak Lack
– martwych – dead	Brak Lack	Brak Lack

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 temperaturze 60, 80 i 100°C przez 30, 60 i 90 min.

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 nadtlencowej (PN-EN ISO 3960, 2005) i liczby anizydynowej (PN-93/A-86926), zawartości chlorofilu (BEUTNER i IN. 2001), zawartości fosforu (PN-88/A-86930) oraz składu kwasów tłuszczowych. Skład kwasów tłuszczowych oznaczono zgodnie z PN-EN ISO 5508, 1996, przygotowując estry metylowe według metody opisanej przez ZADERNOWSKIEGO i SOSULSKIEGO (1978). Rozdziału estrów metylowych dokonano z zastosowaniem chromatografu

gazowego GC 8000 serii FISIONS Instrument, stosując: detektor płomieniowo-jonizacyjny, kolumnę pakowaną typ DB-225 (30 m × 0,25 mm) z wypełnieniem chromosorbem GP oraz helem jako gazem nośnym. 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 Tukeya, w którym za krytyczny poziom istotności przyjęto $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Ogrzewanie nasion wpłynęło na zwiększenie wydajności tłoczenia oraz cechy olejów (tab. 2, 3).

Wydajność tłoczenia olejów z nasion lnu i lnianki była tym większa, im wyższe były temperatury i dłuższy czas ogrzewania. Generalnie stwierdzono, że ogrzewanie nasion lnianki w większym stopniu zwiększało wydajność tłoczenia aniżeli ogrzewanie nasion lnu. Wyjątek wykazano jedynie w przypadku próbki lnu ogrzewanej w temperaturze

Tabela 2. Charakterystyka olejów wytłoczonych z nasion lnu
Table 2. Characteristics of pressed flax oils

Wyróżnik Discriminant	Nasiona nieogrzewane Unheated seeds	Nasiona ogrzewane – Heated seeds								
		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
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wydajność tłoczenia (%) Pressing yield (%)	66,58 ^a	67,90 ^{bc}	68,74 ^{cde}	69,95 ^f	67,44 ^{ab}	69,18 ^{ef}	69,26 ^{ef}	68,28 ^{cd}	69,03 ^{de}	74,54 ^g
Zawartość wody i substancji lotnych (%) Water and volatile matter content (%)	0,28 ^c	0,28 ^c	0,27 ^d	0,25 ^c	0,27 ^d	0,25 ^c	0,23 ^b	0,24 ^{bc}	0,23 ^b	0,21 ^a
Liczba kwasowa (mg KOH w 1 g) Acid value (mg KOH per 1 g)	1,24 ^a	1,33 ^b	1,49 ^{cd}	1,55 ^c	1,47 ^c	1,66 ^{fg}	1,68 ^g	1,51 ^{de}	1,53 ^{de}	1,63 ^f
Wolne kwasy tłuszczowe (%) Free fatty acids (%)	0,62	0,67	0,75	0,78	0,74	0,83	0,84	0,76	0,77	0,82
Liczba nadtlenkowa (mEq O ₂ w 1 kg) Peroxide value (mEq O ₂ per 1 kg)	0,52 ^{ab}	0,54 ^{bc}	0,55 ^c	0,59 ^d	0,50 ^a	0,54 ^c	0,61 ^d	0,55 ^c	0,58 ^d	0,65 ^c
Liczba anizydynowa Anisidine value	3,47 ^b	3,51 ^b	3,38 ^a	4,28 ^c	3,61 ^c	3,40 ^a	4,63 ^f	4,02 ^d	5,04 ^g	6,10 ^b

Tańska M., Rotkiewicz D., Ambrosewicz-Walacik M., 2013. Wpływ warunków ogrzewania nasion lnu i lnianki na jakość olejów przeznaczonych do produkcji biodiesla. Nauka Przym. Technol. 7, 4, #57.

Tabela 2 – cd. / Table 2 – cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zawartość chlorofilu (mg/kg) Content of chlorophyll (mg/kg)	2,32 ^a	3,82 ^b	4,20 ^c	4,48 ^d	5,32 ^e	5,46 ^f	6,36 ⁱ	5,89 ⁱ	5,66 ^g	5,71 ^b
Zawartość fosforu (mg/kg) Content of phosphorus (mg/kg)	5,38 ^a	5,43 ^a	6,21 ^b	7,34 ^c	5,87 ^{ab}	6,89 ^{bc}	9,21 ^d	10,34 ^e	14,21 ^f	17,19 ^g

Wartości średnie w wierszach oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie statystycznie ($p \leq 0,05$).
Mean values in lines marked with the same letter do not differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

Tabela 3. Charakterystyka olejów wytłoczonych z nasion lnianki
Table 3. Characteristic of pressed false flax oils

Wyróżnik Discriminant	Nasiona nieogrzewane Unheated seeds	Nasiona ogrzewane – Heated seeds								
		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 (%) Pressing yield (%)	73,15 ^a	75,65 ^c	78,78 ^{ef}	80,11 ^{gh}	74,44 ^b	79,49 ^{fg}	80,81 ^h	77,29 ^{de}	77,42 ^d	79,08 ^{gh}
Zawartość wody i substancji lotnych (%) Water and volatile matter content (%)	0,30 ^c	0,30 ^c	0,28 ^d	0,27 ^c	0,29 ^{dc}	0,27 ^c	0,25 ^b	0,26 ^{bc}	0,25 ^b	0,24 ^a
Liczba kwasowa (mg KOH w 1 g) Acid value (mg KOH per 1 g)	1,05 ^a	1,23 ^b	1,27 ^{bc}	1,28 ^{cd}	1,31 ^d	1,50 ^f	1,80 ^h	1,46 ^e	1,62 ^g	1,78 ^h
Wolne kwasy tłuszczowe (%) Free fatty acids (%)	0,53	0,62	0,64	0,64	0,66	0,75	0,90	0,73	0,81	0,89
Liczba nadtlenkowa (mEq O ₂ w 1 kg) Peroxide value (mEq O ₂ per 1 kg)	0,38 ^a	0,45 ^b	0,49 ^c	0,59 ^e	0,53 ^d	0,64 ^f	0,66 ^g	0,42 ^b	0,49 ^c	0,77 ^h
Liczba anizydynowa Anisidine value	1,82 ^b	2,39 ^e	2,11 ^c	2,78 ^g	1,55 ^a	2,49 ^f	3,22 ^f	2,25 ^d	4,46 ^h	4,91 ⁱ
Zawartość chlorofilu (mg/kg) Content of chlorophyll (mg/kg)	3,38 ^a	3,87 ^b	4,16 ^c	4,45 ^d	6,15 ^e	7,51 ^f	8,24 ^h	7,82 ^g	8,86 ⁱ	10,18 ^j
Zawartość fosforu (mg/kg) Content of phosphorus (mg/kg)	11,80 ^a	11,90 ^a	12,76 ^b	14,76 ^c	12,89 ^b	14,32 ^c	16,90 ^d	16,78 ^d	21,87 ^d	24,62 ^f

Wartości średnie w wierszach oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie statystycznie ($p \leq 0,05$).
Mean values in lines marked with the same letter do not differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

100°C przez 90 min. Z nieogrzewanych nasion lnu wytłoczono 66,58% oleju, z nasion lnianki natomiast 73,15%. W skrajnych warunkach tłoczenia nasion lnu i lnianki (100°C, 90 min) wydajność wzrosła odpowiednio o 7,96 i 5,93 p.p. (tab. 2, 3).

Warunki ogrzewania nasion lnu i lnianki w istotnym stopniu zmieniały jakość wytłoczonych olejów. Generalnie stwierdzono, iż wraz ze wzrostem temperatury i długości czasu ogrzewania nasion następowało pogorszenie jakości olejów (tab. 2, 3). Wyjątek stwierdzono jedynie w przypadku zawartości wody i związków lotnych. Wartość tego wyróżnika malała wraz ze wzrostem temperatury i wydłużaniem czasu ogrzewania nasion. Oleje z nieogrzewanych nasion lnu i lnianki zawierały najwięcej wody i związków lotnych, odpowiednio 0,28 i 0,30%. Najmniej tych związków, 0,21 i 0,24%, zawierały oleje z nasion ogrzewanych w 100°C przez 90 min (tab. 2, 3). Duża zawartość wody w olejach przyczynia się do hydrolizy triacylogliceroli i powstawania mydeł w przypadku stosowania katalizatorów alkalicznych, co znacznie wpływa na pogorszenie jakości i wydajności biodiesla (MATHIYAZHAGAN i GANAPATHI 2011).

Zwiększone wartości liczby kwasowej (LK), a tym samym większa zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT), wskazały na wzrost stopnia hydrolizy olejów wraz ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu ogrzewania nasion. Wartości liczby kwasowej olejów wydobytych z nasion lnu zawierały się w zakresie od 1,24 do 1,68 mg KOH w 1 g oleju, natomiast lnianki – w przedziale od 1,05 do 1,78 mg KOH w 1 g oleju. Istotnie większe wartości liczby kwasowej wykazywały oleje z nasion ogrzewanych w temperaturze 80 i 100°C przez 90 min (tab. 2, 3). Literatura przedmiotu podaje, iż wartość liczby kwasowej oleju kierowanego do transestryfikacji powinna się mieścić w zakresie od 1 mg KOH w 1 g oleju (WALISIEWICZ-NIEDBALSKA 2004) do 6 mg KOH w 1 g oleju (BUCZEK i CZEPIRSKI 2004, KOTOWSKI 2004, RAMADHAS i IN. 2005, RADZIEMSKA i IN. 2009). Większe wartości tego wyróżnika, do 10 mg KOH w 1 g oleju, są dopuszczalne jedynie przy transestryfikacji z użyciem katalizatora kwaśnego (BUCZEK i CZEPIRSKI 2004).

Konsekwencją zwiększonej zawartości WKT w olejach kierowanych do transestryfikacji zasadowej są niepożądane reakcje zmydlania (tworzenie mydeł), skutkujące wzrostem lepkości, formowaniem się żeli i piany oraz utrudnieniami przy oddzieleniu fazy glicerynowej od estrowej (MA i HANNA 1999, ZHANG i IN. 2003, MATHIYAZHAGAN i GANAPATHI 2011). Podczas katalizy kwaśnej WKT reagują z alkoholem, tworząc estry i wodę, hamującą transestryfikację glicerydów (CANAKCI 2007). WALISIEWICZ-NIEDBALSKA i IN. (2005) podali, że zwiększona zawartość WKT w oleju zwiększa zużycie katalizatora oraz prowadzi do uzyskania frakcji glicerynowej o mniejszej zawartości gliceryny, której oczyszczanie jest trudniejsze.

Wartości liczby nadtlenkowej (LOO) olejów wytłoczonych z nieogrzewanych nasion lnu i lnianki wynosiły odpowiednio 0,52 i 0,38 mEq O₂ w 1 kg, ogrzewanych zaś w skrajnych warunkach – 0,65 i 0,77 mEq O₂ w 1 kg (tab. 2, 3). Ogrzewanie nasion spowodowało wzrost zawartości nadtlenków w olejach z nasion obu badanych gatunków, z tym że był on bardziej równomierny w niższych temperaturach ogrzewania (60 i 80°C) (tab. 2, 3).

Zawartość wtórnych produktów utleniania w olejach, określona wartością liczby anizydynowej (LA), zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury i wydłużania czasu ogrzewania nasion. Stwierdzono, że oleje wydobyte z nasion lnu cechowały się istotnie większymi wartościami LA (3,47-6,10) aniżeli oleje wydobyte z nasion lnianki (1,82-

-4,91) (tab. 2, 3). Całkowity wzrost zawartości wtórnych produktów utlenienia w olejach, obliczony na podstawie różnicy między wartością LA olejów z nasion nieogrzewanych i ogrzewanych w 100°C przez 90 min, wynosił dla lnu 2,63, a dla lnianki 3,09 (tab. 2, 3).

Biorąc pod uwagę fakt dość wyrównanych wartości liczb nadtlennych olejów z nasion surowych, należy stwierdzić, iż zauważalny jest brak związku pomiędzy nimi a wartościami LA. Jest to widoczne także na przykładzie olejów z ogrzewanych nasion lnu i lnianki, gdzie tempo wzrostu wartości LA było wyższe niż tempo wzrostu LOO (tab. 2, 3). W oleju lnianym otrzymanym z nasion ogrzewanych w 100°C przez 90 min wartość LA wzrosła 1,75 razy, a w oleju lniankowym – 2,7 razy (tab. 2, 3).

Zawartość barwników chlorofilowych w olejach wydobytych z nieogrzewanych i ogrzewanych nasion lnu była większa (3,38-10,18 mg/kg) aniżeli w olejach wydobytych z nasion lnianki (2,32-5,71 mg/kg). Ogrzewanie nasion lnu i lnianki w 80°C przez 90 min zwiększyło mniej więcej 2,5 razy zawartość tych barwników, w przypadku zaś nasion lnianki ogrzewanych w 100°C przez 90 min – zwiększyło tę zawartość o blisko 3 razy (tab. 2, 3).

Barwniki chlorofilowe są uznawane za związki wpływające na kształtowanie stabilności olejów, ponieważ wykazują aktywność proutleniającą (ROTKIEWICZ i IN. 2002). Wykazano, iż w obecności światła związki te inicjują reakcje konwersji tlenu tripletoowego do wysoce reaktywnego tlenu singletowego, przez co wzmagają utlenianie lipidów (RAWLS i VAN SANTEN 1970).

Generalnie stwierdzono, iż ogrzewanie nasion w 100°C przez 90 min wpłynęło na blisko trzykrotne zwiększenie zawartości fosforu w oleju lnianym (z 5,38 do 17,19 mg/kg) oraz dwukrotne w oleju z nasion lnianki (z 11,80 do 24,62 mg/kg) (tab. 2, 3). Wyniki wskazały, że zawartość fosforu w żadnym z badanych olejów lnianych i lniankowych nie przekraczała wartości 50 mg/kg, którą wymienia się jako dopuszczalną w przypadku olejów przeznaczonych do produkcji biodiesla (WALISIEWICZ-NIEDBALSKA 2004). Taka zawartość fosforu w oleju, według WALISIEWICZ-NIEDBALSKIEJ i IN. (2005), zapewnia otrzymanie biodiesla o zawartości tego pierwiastka ≤ 10 mg/kg, zgodnej z wymaganiami europejskiej normy PN-EN 14214, 2012.

Głównymi związkami fosforu w olejach są fosfolipidy, będące lipidami strukturalnymi, uwalnianymi do oleju na skutek fizycznej i termicznej degradacji membran biologicznych, mającej miejsce podczas rozdrabniania i obróbki termicznej nasion (PRIOR i IN. 1991, NIEWIADOMSKI 1993, ROTKIEWICZ i KONOPKA 1998, ROTKIEWICZ i IN. 2002). Duża zawartość fosfolipidów w olejach kierowanych do transestryfikacji przyczynia się do dezaktywacji stosowanego katalizatora, emulgowania układu reakcyjnego i tym samym zmniejszania wydajności procesu oraz utrudniania rozdziału fazy estrowej od glicerynowej (VAN GERPEN 2005).

Zarówno w oleju lnianym, jak i lniankowym dominował kwas linolenowy, którego udział wynosił odpowiednio 34,59 i 53,29% sumy kwasów. Udział kwasów oleinowego i linolowego w oleju z nasion lnianki był na zbliżonym poziomie (ok. 17,5%), natomiast w oleju lnianym udział kwasu oleinowego był dwukrotnie większy aniżeli linolowego. Obecność kwasu erukowego stwierdzono tylko w oleju lniankowym (2,68%), w którym także był duży udział kwasu eikozenowego (14,53%) (tab. 4).

Tabela 4. Skład kwasów tłuszczowych olejów (%)
Table 4. Oils fatty acid composition (%)

Kwas tłuszczowy Fatty acid	Olej z lnu Flax oil		Olej z lnianki False flax oil	
	nasiona nieogrzewane unheated seeds	100°C/90 min	nasiona nieogrzewane unheated seeds	100°C/90 min
Kwas palmitynowy C _{16:0} Palmitic acid C _{16:0}	6,72	6,38	5,88	5,74
Kwas stearynowy C _{18:0} Stearic acid C _{18:0}	6,02	5,72	2,45	2,39
Kwas oleinowy C _{18:1} Oleic acid C _{18:1}	21,48	21,34	17,19	17,26
Kwas linolowy C _{18:2} Linoleic acid C _{18:2}	11,88	11,98	17,96	18,19
Kwas linolenowy C _{18:3} Linolenic acid C _{18:3}	53,29	54,00	34,59	34,61
Kwas arachidowy C _{20:0} Arachidic acid C _{20:0}	0,34	0,22	1,32	1,30
Kwas eikozenowy C _{20:1} Eicosanoic acid C _{20:1}	0,27	0,36	14,53	14,41
Kwas behenowy C _{22:0} Behenic acid C _{22:0}	0,00	0,00	0,25	0,24
Kwas erukowy C _{22:1} Erucic acid C _{22:1}	0,00	0,00	2,68	2,77
Inne Others	0,00	0,00	3,15	3,09

Ogrzewanie nasion w temperaturze 100°C przez 90 min nie spowodowało większych zmian w składzie kwasów tłuszczowych badanych olejów. Według PN-EN 14214, 2012 jednym z głównych wyróżników kwalifikujących olej do produkcji biodiesla jest udział kwasu linolenowego, który nie powinien przekraczać 12%, ze względu na to, iż kwas ten jest szczególnie podatny na utlenianie. Badane w pracy oleje z natury są bogate w kwas linolenowy, w związku z czym nie powinny być samodzielnie stosowane do produkcji biodiesla.

Podsumowanie

Wzrost temperatury i wydłużenie czasu ogrzewania nasion lnu i lnianki przyczyniły się do zwiększenia wydajności tłoczenia olejów, lecz równocześnie wpłynęły na pogorszenie ich jakości. Oleje wydobyte z nasion ogrzewanych w skrajnych warunkach (100°C, 90 min) charakteryzowały się wprawdzie najmniejszą zawartością wody

i związków lotnych, jednakże pozostałe analizowane wyróżniki wskazały na ich niezadowalającą jakość. Próbkę te cechowały się największą zawartością wolnych kwasów tłuszczowych, nadtlenków, barwników chlorofilowych i związków fosforu. Równocześnie wykazano, że ogrzewanie nasion lnu i lnianki nie spowodowało istotnych zmian w składzie kwasów tłuszczowych, niemniej jednak, ze względu na duży udział kwasu linolenowego, oleje z tych nasion nie powinny stanowić jedyne surowca do produkcji biodiesla.

Za najbardziej korzystne do produkcji biodiesla, z uwagi na wysoką wydajność tłoczenia oraz niewielkie zmiany jakościowe olejów, uznano ogrzewanie nasion w temperaturze 80°C w czasie 60 min.

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.
- BOCHENSKI C.I., 2003. Biodiesel – paliwo rolnicze. Wyd. SGGW, Warszawa.
- BUCZEK B., CZEPIRSKI L., 2004. Applicability of used rapeseed oil for production of biodiesel. *Int. News Fats Oils Relat. Mater.* 15, 3: 186-188.
- BUDZYŃSKI W., BIELSKI S., 2004. Surowce energetyczne pochodzenia rolniczego. Cz. 1. Biokomponenty paliw płynnych. *Acta Sci. Pol. Agric.* 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. *Energ. Convers. Manage.* 50, 3: 668-673.
- DEMIRBAS A., 2008. New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. *Energ. Educ. Sci. Technol.* 21.
- DROZDOWSKI B., 2002. Lipidy. W: *Chemia żywności*. Red. E. Sikorski. WN-T, Warszawa: 171-228.
- VAN GERPEN J., 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* 86, 10: 1097-1107.
- HEIMANN S., 2002. Aktualne problemy dotyczące badania odmian rzepaku na cele konsumpcyjne oraz biopaliwo i makuchy. W: *Forum producentów roślin zbożowych, kukurydzy i rzepaku. Polagra – Farm*, Poznań: 47-52.
- JANKOWSKI K.J., BUDZYŃSKI W.S., 2003. Energy potential of oilseed crops. *Electr. J. Pol. Agric. Univ. Agron.* 6, 2, #03.
- JANKOWSKI K., BUDZYŃSKI W., 2004. Potencjał energetyczny roślin oleistych. *Probl. Ekol.* 2: 31-38.
- KÖSE Ö., TÜTER M., AKSOY H.A., 2002. Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresour. Technol.* 83, 2: 125-129.
- KOTOWSKI W., 2004. Z przetworzonych tłuszczów. *Agroenergetyka* 3: 9.
- KUMAR R., TIWARI P., GARG S., 2013. Alkali transestrification of linseed oil for biodiesel production. *Fuel* 104: 553-560.

- KUPCZYK A., MANTEUFFEL W., RUCIŃSKI D., WIŚNIEWSKI G., 2008. Analiza rynku paliw płynnych pochodzenia roślinnego do celów energetycznych. Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa (na zlecenie Elektrociepłowni w Rzeszowie).
- MA F., HANNA M.A., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70, 1: 1-15.
- MATHIYAZHAGAN M., GANAPATHI A., 2011. Factors affecting biodiesel production. *Res. Plant Biol.* 1, 2: 1-5.
- MIŃKOWSKI K., 2008. Studia nad stabilnością oksydacyjną olejów roślinnych bogatych w polienowe kwasy tłuszczowe o budowie trienowej. *Rocz. Inst. Przem. Mięsn. Tłuszcz.* 46, 4: 1-17.
- MOSIO-MOSIEWSKI J., MUSZYŃSKI M., NOSAL H., WARZAŁA M., 2008. Nowe możliwości wytwarzania biopaliw oraz biodegradowalnych środków smarowych w oparciu o surowce oleochemiczne. *Środ. Rozw.* 18, 2: 1-13.
- NIEWIADOMSKI H., 1993. *Technologia tłuszczów jadalnych*. WN-T, Warszawa.
- PN-62/R-66163. Oznaczanie zawartości wody w nasionach oleistych, makuchach i śrutach poekstrakcyjnych. PKN, Warszawa.
- PN-88/A-86930. Tłuszcze roślinne jadalne. Metody badań. Oznaczanie zawartości fosforu. PKN, Warszawa.
- PN-91/R-66160. Rośliny przemysłowe oleiste. Oznaczanie zanieczyszczeń i szkodników w ziarnie rzepaku i rzepiku. PKN, Warszawa.
- PN-93/A-86926. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox. PKN, Warszawa.
- PN-EN 14214, 2012. Paliwa do pojazdów samochodowych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) do silników o zapłonie samoczynnym (Diesla). Wymagania i metody badań. PKN, Warszawa.
- PN-EN ISO 5508, 1996. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej. PKN, Warszawa.
- PN-EN ISO 662, 2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie zawartości wody i substancji lotnych. PKN, Warszawa.
- PN-EN ISO 3960, 2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlencowej. PKN, Warszawa.
- PN-EN ISO 659, 2009. Nasiona oleiste. Oznaczanie zawartości oleju (Metoda odwoławcza). PKN, Warszawa.
- PN-ISO 660, 1998. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości. PKN, Warszawa.
- PRIOR E., VADKE V., SOSULSKI F., 1991. Effect on heat treatment on canola press oils. I. Non-triglyceride components. *J. Am. 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. *Chem. Dydak. Ekol. Metrol.* 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. Am. Oil Chem. Soc.* 47, 4: 121-125.
- ROSZKOWSKI A., 2003. Perspektywy wykorzystania biomasy jako źródła paliw silnikowych. *Motrol Mot. Energ. Roln.* 5: 143-151.
- ROTKIEWICZ D., KONOPKA I., 1998. Związki fosforu w nasionach i oleju rzepakowym. *Rośl. Oleiste* 19, 1: 61-70.
- ROTKIEWICZ D., KONOPKA I., TAŃSKA M., 2002. Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe olejów roślinnych oraz ich funkcje. *Rośl. Oleiste* 20, 1: 151-159.
- TAŃSKA M., ROTKIEWICZ D., 2003. Wartość technologiczna frakcji nasiennych rzepaku przechowywanego przez okres jednego roku. *Rośl. Oleiste* 24, 3-4: 709-716.

Tańska M., Rotkiewicz D., Ambrosewicz-Walacik M., 2013. Wpływ warunków ogrzewania nasion lnu i lnianki na jakość olejów przeznaczonych do produkcji biodiesla. *Nauka Przym. Technol.* 7, 4, #57.

- TAUFIQ-YAP Y.H., ABDULLAH N.F., BASRI M., 2011. Biodiesel production via transesterification of palm oil using NaOH/Al₂O₃ catalysts. *Sains Malays.* 40, 6: 587-594.
- UNGER E.H., 1990. 14. Commercial processing of canola and rapeseed crushing and oil extraction. W: *Canola and rapeseed. Production, chemistry, nutrition and processing technology.* Red. F. Shahidi. Van Nostrand-Reinhold, New York: 235-249.
- WALISIEWICZ-NIEDBALSKA W., 2004. Metanoliza. W: *Biodiesel, gliceryna, pasza z rzepaku.* Red. W. Podkówka. Wyd. Ucz. AT-R, Bydgoszcz: 44-71.
- WALISIEWICZ-NIEDBALSKA W., LIPKOWSKI A.W., KIJEŃSKI J., 2005. Aspekty technologiczne i ekonomiczne wytwarzania biopaliwa estrowego. W: *Materiały Konferencji pt. „Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej”.* Częstochowa – Podlesice, 26-28 września. Red. Z. Bis. Wyd. PCz, Częstochowa: 1-9.
- ZADERNOWSKI R., SOSULSKI F., 1978. Composition of total lipids in rapeseed. *J. Am. 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.

IMPACT OF CONDITIONS OF THE HEATING OF FLAX AND FALSE FLAX SEEDS ON THE CHARACTERISTIC OF OILS FOR THE BIODIESEL PRODUCTION

Summary. The aim of the study was to determine the impact of diverse heating condition of the flax and false flax seeds on the pressing yield and characteristics of oils as potential materials for the biodiesel production. Seeds were heated in three different temperatures (60, 80 and 100°C) over the period of 30, 60 and 90 min. Then using a laboratory screw press the oil samples were extruded from the heated seeds. The quality of oils was determined after the determinant of the water and volatile matter content, the degree of hydrolysis and oxidation, phosphorus and chlorophyll content and fatty acid composition. It has been shown that an increase in temperature and time of heat treatment contributed a gradual increase in pressing yield and deterioration of the quality of the oil samples. The most preferred heating conditions of flax and false flax seeds for the production of biodiesel, due to the high pressing yield and a small changes in quality of oils, were temperature of 80°C and 60 min.

Key words: flax, false flax, heating, pressing, oil quality, fatty acid composition

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Marta Ambrosewicz-Walacik, Katedra Mechatroniki i Edukacji Techniczno-Informatycznej, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Słoneczna 46 A, 10-710 Olsztyn, Poland, e-mail: marta.ambrosewicz@uwm.edu.pl

Zaakceptowano do opublikowania – Accepted for publication:

1.10.2013

Tańska M., Rotkiewicz D., Ambrosewicz-Walacik M., 2013. Wpływ warunków ogrzewania nasion lnu i lnianki na jakość olejów przeznaczonych do produkcji biodiesla. *Nauka Przyr. Technol.* 7, 4, #57.

Do cytowania – For citation:

Tańska M., Rotkiewicz D., Ambrosewicz-Walacik M., 2013. Wpływ warunków ogrzewania nasion lnu i lnianki na jakość olejów przeznaczonych do produkcji biodiesla. Nauka Przyr. Technol. 7, 4, #57.