

Małgorzata WRONIAK, Krzysztof KRYGIER, Andrzej ANDERS, Robert RUSINEK

TECHNOLOGICZNE ASPEKTY OTRZYMYWANIA OLEJU RZEPAKOWEGO NA POTRZEBY PRODUKCJI BIOPALIWA

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę metod pozyskiwania oleju rzepakowego pod kątem wykorzystania go do produkcji biopaliwa. Opisano wady i zalety tłoczenia na zimno i na gorąco w prasie ślimakowej oraz ekstrakcji tłuszczu z wycioku za pomocą rozpuszczalnika organicznego. Omówiono rafinację oleju surowego. Stwierdzono, że optymalną metodą otrzymywania oleju rzepakowego do produkcji ekologicznego biopaliwa wydaje się samo tłoczenie, zaś przy większej skali tłoczenie podwójne: pierwsze na zimno, drugie na gorąco.

WSTĘP

Tłuszcze z roślinnych surowców oleistych, w tym i nasion rzepaku, można otrzymać poprzez tłoczenie, ekstrakcję lub wstępne tłoczenie i późniejszą ekstrakcję. Każda z tych metod ma swoje zalety i wady. Celem niniejszego artykułu jest analiza metod otrzymywania oleju rzepakowego pod kątem zastosowania go do produkcji estrów metylowych jako biopaliwa.

1. TŁOCZENIE

Tłoczenie to bez wątpienia najprostsza metoda wydobywania oleju z nasion rzepaku. Obecnie do tłoczenia stosuje się w zasadzie wyłącznie prasy ślimakowe. Podstawowymi zaletami tłoczenia są:

- praktycznie brak zanieczyszczania środowiska,
- bardzo niskie koszty inwestycyjne,
- bezpieczeństwo produkcji (brak niebezpiecznych rozpuszczalników).

Podstawową wadą jest znacznie niższa wydajność czyli mniejszy uzysk oleju w porównaniu do ekstrakcji. Świadczy o tym dużo wyższa zawartość oleju resztkowego w wycioku po tłoczeniu ok. 7-8%, w porównaniu do śrutu poekstrakcyjnej ok. 1-2% oleju.

Interesującą odmianą tłoczenia jest tzw. tłoczenie na zimno. Pod tym pojęciem należy rozumieć tłoczenie, podczas którego temperatura oleju nie powinna przekraczać 40-50°C. Pozwala to na uzyskanie oleju o bardzo dobrej jakości (jakości spożywczej), bez stosowania procesów rafinacyjnych. Proces tłoczenia na zimno określa się jako zachowawczy, tzn. w zasadzie nie powodujący zmian jakościowych w wydobywanym oleju. Olej otrzymany metodą na zimno ma bardzo niską zawartość zanieczyszczeń nietriacyloglicerolowych, szczególnie w porównaniu do oleju ekstrakcyjnego [2, 11, s. 407-411]. Wyciók z tłoczenia na zimno może być z powodzeniem stosowany jako pasza [10, s. 117-180].

Dodatkową zaletą olejów tłoczonych jest to, że ponieważ nie są ekstrahowane mogą nosić nazwą „virgin” czyli dziewicze, tak jak klasyczna oliwa z oliwek. W USA i niektórych krajach europejskich oleje tłoczone na zimno bywają określane, jako „naturalne” lub „ekologiczne” (ang. organic). Możliwość stosowania tego typu terminy ma niewątpliwy walor marketingowy, tym bardziej, że wytlók również jest „ekologiczny” i może być wykorzystywany np. w produkcji mleka „ekologicznego” [3, s. 165].

Jak wspomniano wcześniej proces tłoczenia jest bardzo prosty i składa się z następujących etapów:

- usuwanie zanieczyszczeń metalowych – elektromagnes,
- rozdrabnianie nasion – walce płatkujące,
- kondycjonowanie nasion – ogrzanie (tylko w wersji na gorąco),
- tłoczenie miazgi nasiennej – prasa ślimakowa,
- filtracja wytłoczonego oleju – różne typy pras.

Ta prostota powoduje, że urządzenia do tłoczenia tanie i możliwe do zastosowania w małej skali i w stosunkowo prymitywnych warunkach. Niektórzy producenci pras ślimakowych (np. Anderson, Farmet) podają nawet, że ich prasy nie wymagają rozdrabniania nasion, więc proces jeszcze bardziej się upraszcza. W dużych olejarniach przemysłowych proponuje się obecnie podwójne tłoczenie: na zimno, w celu uzyskania oleju o bardzo wysokiej jakości i potem na gorąco, którego celem jest maksymalne usunięcie resztek oleju z wytlóków. Niektóre zakłady produkują oleje tłoczone zarówno na zimno jak i na gorąco, w zależności od potrzeb rynkowych.

Niekiedy tłoczenie poprzedza się pewnymi procesami mającymi za zadanie zwiększenie wydajności procesu i polepszenie jakości oleju i wytlóków. Klasycznym przykładem takiego procesu jest ekstruzja. Została ona opracowana w USA w latach 80. jako wstępna metoda przed tłoczeniem nasion soi i składa się z następujących etapów:

- wstępne rozdrabnianie przy wilgotności 10-14%,
- ogrzewanie w temp. 135°C przez 30 sekund,
- wytłaczanie w ciągłej prasie ślimakowej.

Obecnie tę metodę wykorzystuje się coraz powszechniej do nasion rzepaku, słonecznika i bawełny [13, s. 139]. Należy podkreślić, że jakość oleju tłoczonego a szczególnie tłoczonego na zimno zależy w decydującym stopniu od jakości nasion. Z kolei najbardziej istotnymi czynnikami determinującymi jakość nasion są:

- stopień dojrzałości,
- zawartość nasion uszkodzonych,
- zawartość innych zanieczyszczeń,
- wilgotność nasion po zbiorze i podczas przechowywania,
- warunki przechowywania.

Olej z nasion złej jakości może mieć mniej oleju a więcej zanieczyszczeń, takich jak:

- fosfolipidów, a w tym szczególnie uciążliwych, bo trudnych do usunięcia fosfolipidów niehydratujących,
- wolnych kwasów tłuszczowych,
- barwników, a szczególnie uciążliwych barwników chlorofilowych,
- produktów autooksydacji.

Podsumowując zalety i wady tłoczenia należy podkreślić raz jeszcze, że jest to metoda ekologiczna, praktycznie niezanieczyszczająca środowiska. Wydaje się to szczególnie istotne w przypadku ekopaliwa, gdyż w tym przypadku zarówno produkcja jak i zastosowanie tworzą specyficzny i niebywale cenny łańcuch ekologiczny.

2. EKSTRAKCJA

Ekstrakcja jest w przemyśle rzadko stosowana jako samodzielna metoda wydobywania oleju. Przeważa metoda łączona – najpierw wstępne tłoczenie, potem ekstrakcja. Jako rozpuszczalnik powszechnie używa się heksanu, w Polsce jeszcze benzynę ekstrakcyjną. Etap tłoczenia jest w zasadzie identyczny jak samego tłoczenia, z tym, że dodatkowo uzyskany wyciek poddaje się procesowi ekstrakcji. Po procesie usuwa się rozpuszczalnik zarówno ze śruty, jak i tzw. misceli (olej z rozpuszczalnikiem) i uzyskuje śrutę poekstrakcyjną i olej ekstrakcyjny. Olej ekstrakcyjny jest bardzo zanieczyszczony, gdyż rozpuszczalnik nie ekstrahuje samego oleju, ale wraz z nim bardzo wiele substancji towarzyszących. Szczególnie uciążliwe są fosfolipidy, czyli tzw. lecytyna i muszą być jak najszybciej usuwane jeszcze w dział ekstrakcji w procesie, tzw. hydratacji czyli odlecytynowania. Jak wspomniano taki układ (tłoczenie+ekstrakcja) jest dominujący głównie ze względów ekonomicznych. Otrzymane oleje, zarówno po tłoczeniu jak i po ekstrakcji (i po odlecytynowania) są zwykle mieszane i tworzą tzw. olej surowy. W $\frac{2}{3}$ składa się on z oleju tłocznego i $\frac{1}{3}$ ekstrakcyjnego.

3. TŁOCZENIE A EKSTRAKCJA

W przeprowadzanych w latach 70. XX w. badaniach porównywano koszty energii elektrycznej, pary, rozpuszczalnika, robocizny, remontów, części zamiennych oraz amortyzacji urządzeń przy stosowaniu różnych metod wydobywania oleju. Stosunek kosztów metody samego tłoczenia, samej ekstrakcji i metody tłoczeniowo-ekstrakcyjnej miał się jak 18:20:17,2. Uwzględniając ówczesne koszty surowca oraz oleju i śruty stosunek zysku wyniósł w przybliżeniu jak 1:2:3. Z tych wyliczeń wynikało, że najmniej opłacalna jest metoda samego tłoczenia, najbardziej zaś - połączenie tłoczenia z ekstrakcją [6, s. 17, 185].

Tak przedstawia się historia. A jak jest na początku XXI wieku? Obserwacja aktualnych trendów w światowym przemyśle tłuszczowym wykazuje wzrost zainteresowania samym tłoczeniem. I nie dotyczy to - jak się potocznie uważa – jedynie małych olejarni. W ostatnich latach wybudowano kilka wielkich tłoczni m.in. w Kanadzie (Canadian Agra Foods, Manitoba) do przerobu nasion rzepaku o wydajności 500 ton na dobę i w USA (West Central Cooperative SoyCenter, Ralston) do przerobu soi o wydajności 1 tys. ton na dobę. Instalacja kanadyjska (Krupp, Niemcy) jest największą i pierwszą w Ameryce Północnej do samego tłoczenia nasion rzepaku [3, s. 165]. W przypadku soi został obalony mit, że soja nie nadaje się do samego tłoczenia z powodu bardzo niskiej (około 20%) zawartości tłuszczu w nasionach.

Jakie są – a przynajmniej mogą być – przyczyny obserwowanego trendu? Można ich znaleźć co najmniej kilka, ale jedna jest najbardziej istotna: ochrona środowiska.

Słusznie wzrastające restrykcje dotyczące zanieczyszczenia środowiska kosztują przemysł – zresztą nie tylko tłuszczowy – coraz więcej pieniędzy. Niekiedy tworzy się tak ostre limity zanieczyszczeń, że niektórzy producenci nie są w stanie ich spełnić. To może dotyczyć również przemysłu tłuszczowego, w którym dwa działy dominują w zanieczyszczaniu środowiska: ekstrakcja z powodu emisji rozpuszczalnika i rafinacja z powodu chemicznej neutralizacji.

Straty rozpuszczalnika wynoszą w Polsce rzędu 2-4 kg na tonę przerabianych nasion. Oznacza to, że zakład przerabiający 1 tys. ton na dobę emituje codziennie do środowiska 2-4 tony rozpuszczalnika. Światowe przepisy są w tym przypadku coraz bardziej ostre. Podczas Międzynarodowej Konferencji poświęconej m.in. ochronie środowiska w przemyśle tłuszczowym (Environmental Challenges in Oilseeds Processing, Surfactants and Detergents and Oleochemicals, 1997) poinformowano, że w krajach Unii Europejskiej limit strat rozpuszczalnika powinien być ograniczony do 1 kg na tonę nasion. Takie ograniczenie strat rozpuszczalnika jest niezwykle trudne a w polskim przemyśle tłuszczowym wydaje się nierealne.

Heksan jest powszechnie stosowanym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji oleju. Jest on używany od lat 30. XX w. i mimo swych wad (m.in. palność i wybuchowość) oraz podejmowanych wielu prób stosowania innych rozpuszczalników zajmuje pozycję dominującą. Jednakże w ostatnich latach wykazano dodatkowo inne wady heksanu. Pierwszą z nich jest możliwe działanie neurotoksyczne na człowieka. Drugą łączy się z zaostrzeniem przepisów dotyczących rozpuszczalników organicznych. M.in. heksan zaliczono do grupy rozpuszczalników, które mogą przyczyniać się do niszczenia warstwy ozonowej [8, s. 147]. Rozwiązania są dwa: zastosowanie innych rozpuszczalników albo wyeliminowanie ekstrakcji.

Spośród przebadanych rozpuszczalników największe szansę na zastąpienie heksanu ma izopropanol i aceton, tym bardziej, że nie znajdują się na amerykańskiej liście szkodliwych zanieczyszczeń powietrza (Hazardous Air Pollutants). Zastosowanie gazów w stanie nadkrytycznym nie ma szans w skali przemysłowej ze względu na konieczność stosowania bardzo wysokich ciśnień (ok. 50 MPa).

Jak wspomniano olej ekstrakcyjny jest olejem bardzo zanieczyszczonym. Jest to wyraźnie widoczne nawet w porównaniu z przemysłowo uzyskiwanym olejem tłoczonym na gorąco. Największą różnicę obserwuje się w zawartości fosforu (tab. 1). Innym istotnym elementem jakości oleju jest stabilność oksydacyjna. Wyniki badań porównawczych są dość zróżnicowane, należy jednak podkreślić, że w przypadku olejów tłoczonych, szczególnie na zimno niezwykle ważnym czynnikiem jest jakość nasion poddawana tłoczeniu [4, s. 301-306, 5, s. 307-313, 12, s. 293-300].

Tab. 1. Charakterystyka tłoczonego i ekstrakcyjnego oleju rzepakowego otrzymanego w warunkach przemysłowych [9]

Wskaźnik	Tłoczony	Ekstrakcyjny
Liczba nadtlenkowa [mrówn.tlenu/kg]	3,2	3,7
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	2,8	3,4
Zawartość fosforu [mg/kg]	181	465
Zawartość żelaza [mg/kg]	2,12	3,50
Zawartość miedzi [mg/kg]	0,32	0,42

4. RAFINACJA OLEJU

Oleje ekstrakcyjne i tłoczone na gorąco muszą być rafinowane, aby pozbawić je większości zanieczyszczeń i uzyskać lepszą jakość, np. jakość spożywczą. Klasyczna rafinacja tłuszczów składa się z czterech podstawowych etapów:

- odszlamowanie (odśluzowanie), w którym za pomocą kwasu fosforowego lub cytrynowego usuwa się głównie związki fosforowe, ale i częściowo barwniki i metale,
- odkwaszanie (neutralizacja), w którym za pomocą ługu sodowego usuwa się głównie wolne kwasy tłuszczowe ale i związki fosforu, barwniki i metale,
- bielenie (odbarwianie), w którym za pomocą ziemi bielącej poprzez adsorpcję usuwa się głównie barwniki, ale i związki fosforu i metale,
- odwanianie (dezodoryzacja), w której w procesie próżniowej destylacji z parą wodną usuwa się związki lotne, takie jak produkty autooksydacji, wolne kwasy tłuszczowe, barwniki, związki siarkowe typowe dla rzepaku itp.

Jak wspomniano na wstępie rafinacja jest drugim działem najsilniej zanieczyszczającym środowisko w przetwórstwie tłuszczów, obok emisji rozpuszczalnika. Głównym źródłem tego zanieczyszczenia jest ług sodowy stosowany w procesie chemicznej neutralizacji (odkwaszania) oleju. Metodą rafinacji eliminującą ten proces jest, tzw. fizyczna rafinacja, w której eliminuje się proces chemicznej neutralizacji. Istotnym ogranicznikiem stosowania tej metody są niektóre zanieczyszczenia oleju surowego, w tym przede wszystkim zbyt wysoka zawartość fosforu i żelaza. Olej ekstrakcyjny w największym stopniu ogranicza stosowanie wspo-

mnianej – przyjaznej dla środowiska – fizycznej rafinacji. To druga przyczyna, dla której wzrasta zainteresowanie znacznie czystszym olejem tłoczonym. Polskie próby przemysłowe wykazują, że olej tłoczony na gorąco może być skutecznie rafinowany metodą fizyczną, a więc o minimalnym zanieczyszczeniu środowiska.

Olej może być również rafinowany częściowo tzn. wykorzystując jeden czy dwa etapy z klasycznego ciągu technologicznego rafinacji. Jak wspomniano najbardziej uciążliwym – szczególnie trudnym do usunięcia – zanieczyszczeniem są fosfolipidy i ich pochodne. Dlatego opracowano specyficzne metody ich usuwania. Poniżej przedstawiono przykładowo dwie metody usuwania fosfolipidów.

Pierwsza z nich dotyczy olejów o bardzo wysokiej zawartości fosforu – ok. 3% fosfolipidów (1000 mgP/kg) w oleju określana w świecie jako superodśluzowanie (superdegumming):

- ogrzanie do 70°C,
- dodanie kwasu fosforowego,
- mieszanie 5-30 min,
- ochłodzenie do 25°C,
- dodanie 1-1,5% wody,
- mieszanie 2 godz.: hydratacja fosfolipidów,
- wirowanie.

W efekcie można uzyskać spadek zawartości fosforu max. 30 mg P/kg.

Druga metoda jest przeznaczona dla olejów o niższej zawartości fosfolipidów 0,3-0,4%:

- dodanie 0,1% wody,
- dodanie do 1,5% kwasu fosforowego,
- dodanie 2,5% ziemi bielącej,
- ogrzanie do 170°C w próżni (trwałe połączenie fosforu z ziemią bielącą),
- szybkie schłodzenie.

W efekcie zawartość fosforu w zmniejsza się do < 10 mg/kg oleju.

Do usuwania fosfolipidów coraz częściej stosowane są również metody enzymatyczne, które są w stanie zmniejszyć zawartość fosforu z ok. 250 do poniżej 10 mg/kg (Novozymes 2001).

PODSUMOWANIE

Dominującą dzisiaj na świecie metodą wydobywania oleju z nasion oleistych jest ekstrakcja. Gwarantuje ona bowiem najmniejsze straty oleju czyli największą wydajność. Jednakże z procesem tym związane jest znaczne zanieczyszczenie środowiska: po pierwsze – rozpuszczalnik, po drugie - ług sodowy z rafinacji oleju ekstrakcyjnego. Rosnące koszty zanieczyszczenia środowiska zaczynają przekraczać zyski ekstrakcji związane z jej wysoką wydajnością. Z tego powodu wydaje się obserwować tendencje wyeliminowania ekstrakcji kosztem metod tłoczenia. Tłoczenie w ogóle, a tłoczenie na zimno w szczególności, praktycznie nie zanieczyszcza środowiska a uzyskany olej jest tak dobrej jakości, że albo wcale nie wymaga rafinacji albo wystarczy np. delikatna rafinacja fizyczna, bez stosowania ługu. Tak więc optymalną metodą otrzymywania oleju rzepakowego do produkcji ekologicznego biopaliwa wydaje się samo tłoczenie, zaś przy większej skali tłoczenie podwójne: pierwsze na zimno, drugie na gorąco.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF RECEIVING THE RAPESEED OIL FOR BIOFUELS PRODUCTION

Abstract

The paper presents information about the various methods obtaining of rapeseed oil for use in the production of biofuels. The advantages and disadvantages cold and hot pressing and screw expeller extraction with an organic solvent are described. Refining of crude rapeseed oil are discussed. It was found that the optimal method for the preparation of rapeseed oil to produce clean biofuels seems to be the same pressing, and embossing on a larger scale double: first, the cold, the other hot pressing.

BIBLIOGRAFIA

1. De Panfilis F., Toschi T.G., Lercker G.: *Quality control for cold-pressed oils*. INFORM, 1998, No. 9.
2. Domysławski W., Krygier K.: *System wiejskich przetwórní rolno-spożywczych. Olejarnie*. Wydawnictwo IBMER, Warszawa, 1992.
3. Haumann B.F.: Mechanical extraction. INFORM, 1997, No. 8.
4. Krygier K., Domian K., Drąka D.: *Porównanie jakości i trwałości olejów rzepakowych: tłoczonego na zimno i na gorąco oraz rafinowanego*. Rośliny Oleiste, 1995, nr 16.
5. Krygier K., Ratusz K., Supeł B.: *Jakość i stabilność olejów tłoczonych na zimno*. Rośliny Oleiste, 1995, nr 16.
6. Niewiadomski H.: *Technologia nasion rzepaku*. PWN, Warszawa, 1983.
7. Novozymes A/S: Materiały informacyjne: *Enzymatyczne odśluzowanie tłuszczu*, 2001.
8. Pigott J.D., Reeves R.M.: *Environmental issues affecting edible oils*. INFORM, 1998, No. 9.
9. Płatek T.: *Badania nad wpływem procesów rafinacyjnych na stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego*, Rozprawa doktorska, Wydział Technologii Żywności SGGW, Warszawa, 1996.
10. Podkówka W., Podkówka Z.: *Wartość pokarmowa wycieków z nasion rzepaku otrzymanych przy zastosowaniu prasy 02 PVO*. Postępy Nauk Rolniczych, 1993, nr 6.
11. Prior E.M., Vadke V.S., Sosulski F.W.: *Effect of heat treatment on canola press oils. II. Oxidative stability*. J.Am.Oil Chem. Soc., 1991, No. 68.
12. Rotkiewicz D., Konopka I., Sobieski G.: *Stabilność olejów rzepakowych tłoczonych i ekstrahowanych na zimno*. Rośliny Oleiste, 1995, nr 16.
13. Said N.W.: *Dry extrusion-mechanical expelling*. INFORM, 1998, No. 9.

Recenzent: prof. dr hab. **Tomasz Dobek** – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Autorzy:

dr inż. **Małgorzata Wroniak** – Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
prof. dr hab. **Krzysztof Krygier** – Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
dr inż. **Andrzej Anders** – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
dr inż. **Robert Rusinek** – Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie