

*Bogusław Cieślikowski, Zbigniew Ślipek  
Katedra Inżynierii Mechanicznej i Agrofizyki  
Akademia Rolnicza w Krakowie*

## **ZMIENNOŚĆ CECH OLEJU RZEPAKOWEGO W WARUNKACH PRZECHOWYWANIA**

### **Streszczenie**

Przeprowadzone badania oleju wytłoczonego z odmian rzepaku: Kaszub, Heros, Kano, Mozart, Sponsor, Rasmus, Landmark, Lirajet, wykazały istnienie zależności pomiędzy okresem przechowywania a spadkiem wartości pH. Wyznaczono kolejność najniższego tempa spadku pH dla badanych próbek w warunkach laboratoryjnych w różnorodnych warunkach przechowywania. Dobór zróżnicowanych pod względem materiałowym pojemników został podyktowany rodzajem materiałów z jakich wykonane są zbiorniki paliwowe pojazdów oraz zbiorniki przeznaczone do przechowywania oleju rzepakowego. Pomiar pH dla każdej próbki dokonywany był w okresie 105 dni w cyklu co 15 dni. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń wykazano, że każda odmiana rzepaku cechuje się indywidualną wrażliwością na proces przechowywania. Badania te pozwolą na wskazanie optymalnych warunków przechowywania oleju, a także wyznaczą odmiany rzepaku, z których uzyskany olej będzie charakteryzował się najniższym wzrostem kwasowości.

**Słowa kluczowe:** olej rzepakowy, cecha, jony wodorowe

### **Wstęp**

Próbie określenia wymaganego składu i własności oleju rzepakowego podjęto w Niemczech w 1996 r. wprowadzając standardy jakościowe (tabela 1) zarówno dla oleju pochodzącego z tłoczenia nasion rzepaku na zimno, jak też dla oleju rafinowanego [Kern i in. 1998]. Producenci silników wymagają standaryzacji określonych właściwości oleju rzepakowego i ograniczenia zawartości zanieczyszczeń. Brak jest zaleceń dotyczących kwasów tłuszczowych zawartych w olejach rzepakowych. Zawartość tych kwasów zależy nie tylko od rodzaju i stopnia dojrzałości ziarna, ale również od miejsca upraw i warunków klimatycznych. Kwasy tłuszczowe mają wpływ na pracę katalizatora, a zwiększona obec-

ność kwasów nienasyconych na wzrost emisji sadzy [Bocheński 2003]. Oleje niskiej jakości mogą zawierać więcej zanieczyszczeń, takich jak: fosfolipidy, wolne kwasy tłuszczowe, barwniki, woda. Liczba kwasowa ze względu na obecność wolnych kwasów tłuszczowych nie powinna przekraczać 1,5 KOH/g ze względu na zwiększenie ilości mydeł w procesie transestryfikacji. Niezbędne jest ograniczenie liczby jodowej wskazującej na obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych, odpowiedzialnych za odkładanie osadów [Szlachta 2002].

*Tabela 1. Standardy jakościowe dla oleju rzepakowego [Kern 1998]*

*Table 1. Qualitative standards for rape oil [Kern 1998]*

Parametr	Jednostka	Granice wartości		Metoda badań
		min	max	
Gęstość w 15°C	[g/ml]	0,90	0,93	ISO 3675
Lepkość kinematyczna w 40°C	[mm <sup>2</sup> /s]	-	38	ISO 3104
Temperatura zapłonu	[°C]	300	-	ISO 2719
Liczba cetanowa	-	38	-	ISO 5165
Wartość opałowa	[kJ/g]	35	-	DIN51 900 T3
Węgiel pozostałościowy	[% mas.]	-	0,03	ISO 10370
Zawartość cząstek stałych	[mg/kg]	-	25	DIN51 419
Zawartość popiołu	[% mas.]	-	0,02	ISO 6245
Zawartość siarki	[% mas.]	-	0,03	ASTM D5453
Zawartość wody	[mg/kg]	-	1000	ASTM D1744
Zawartość fosforu	[mg/kg]	-	25	DIN 51 363 T1
Liczba kwasowa	[mgKOH/g]	-	1,5	DIN 51 558 T1
Liczba jodowa	[g/100 g]	-	120	DIN 53 241

Ograniczenie zawartości wody do 0,1% jest niezbędne ze względu na polimeryzację kwasów tłuszczowych i możliwość zatarcia elementów układu paliwowego [Dreszer i in. 2003]. Zawartość wody powyżej 300 mg/kg jest przyczyną znacznego wzrostu bakterii w oleju rzepakowym jak i w EMKOR, co osłabia stabilność tych produktów [Podkówka 2002]. Rozwój mikroorganizmów może być hamowany przez stosowanie biocydów. Nadmierna zawartość wody z reguły powodowana jest wadami w technologii produkcji i niewłaściwym magazynowaniem. Hydrofilność estrów jest wyraźnie wyższa niż ON. Do określenia wartości pH używa się skali pH, która jest ilościową skalą kwasowości i zasadowości roztworów wodnych związków chemicznych. Skala ta jest oparta na stężeniu jonów hydroniowych -  $[H_3O^+]$  w roztworach wodnych [Danek 1968]:  $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$ .

## Material i metody

Do badań użyto osiem odmian rzepaku, z których uzyskany olej został umieszczony i przechowywany w różnego rodzaju pojemnikach i zróżnicowanych warunkach zgodnie z realiami rzeczywistego przechowywania. Celem badań było wskazanie odmian rzepaku, z których uzyskany olej będzie odznaczał się niskim wzrostem kwasowości, a także określenie czynników zewnętrznych powodujących wzrost kwasowości. Pozwoli to na wyznaczenie okresu bezpiecznego przechowywania oleju rzepakowego jako surowca do produkcji estrów. W celu wyeliminowania wpływu rodzaju gleby oraz warunków pogodowych, nasiona ośmiu odmian rzepaku zostały pozyskane z Instytutu Hodowli Roślin Strzelce oddział Borowo. Odmiany rzepaku, na których wykonywano badania to: Kaszub, Heros, Kano, Mozart, Sponsor, Rasmus, Landmark i Lirajet. Dobór odmian rzepaku został podyktowany następującymi kryteriami:

- relatywnie nowoczesne odmiany,
- odmiany dające wysoki plon oleju.



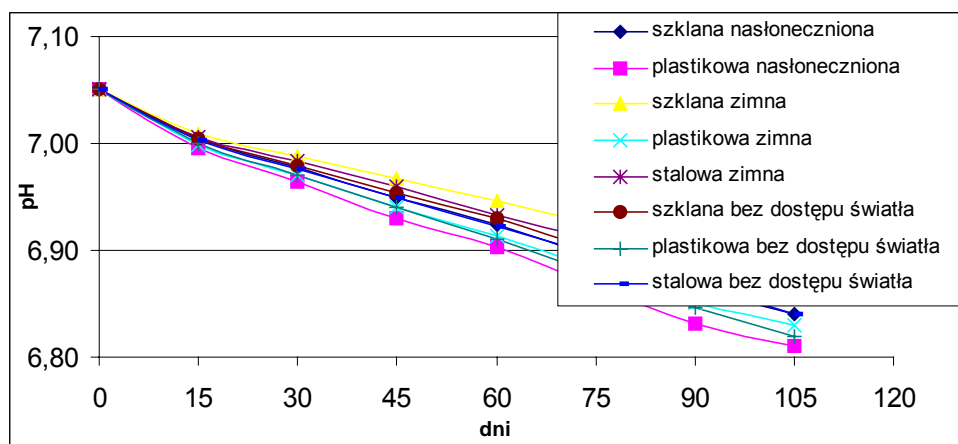
Rys. 1. PH-metr firmy TESTO model 230

Fig. 1. pH-meter by TESTO model 230

Proces wytlaczania został dokonany na wytłaczarce olejowej firmy KOMET przy zastosowaniu metody jednostopniowego tłoczenia na zimno bez ekstrakcji reszty oleju z wycieków. Tak przygotowane próbki oleju, zostały umieszczone i przechowywane w różnych warunkach mających na celu odwzorowanie warunków rzeczywistych, panujących podczas przechowywania oleju rzepakowego. Pomiar wykonywane były metodą potencjometryczną (wykorzystującą zasadę Ernsta) przyrządem firmy TESTO model 230 (rys. 1) przy użyciu sondy dla pomiarów w zakresie od 0 do 14 pH i z dokładnością do 0,1 pH. Pomiar pH wszystkich próbek był wykonywany co 15 dni i zakończony po 8 cyklach pomiarowych. Ze względu na zminimalizowanie błędu każda seria pomiarów powtarzana była trzy razy. Badania zostały przeprowadzone w laboratorium na Wydziale Agrotechnologii AR w Krakowie.

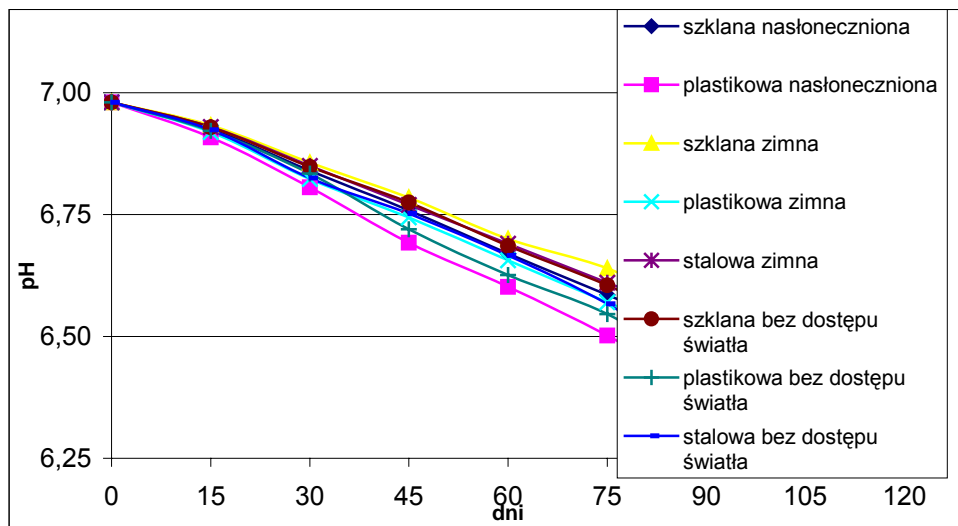
### Wyniki badań

Zaobserwowane zmiany wartości pH przedstawiono dla wybranych odmian na rys. 2-4.



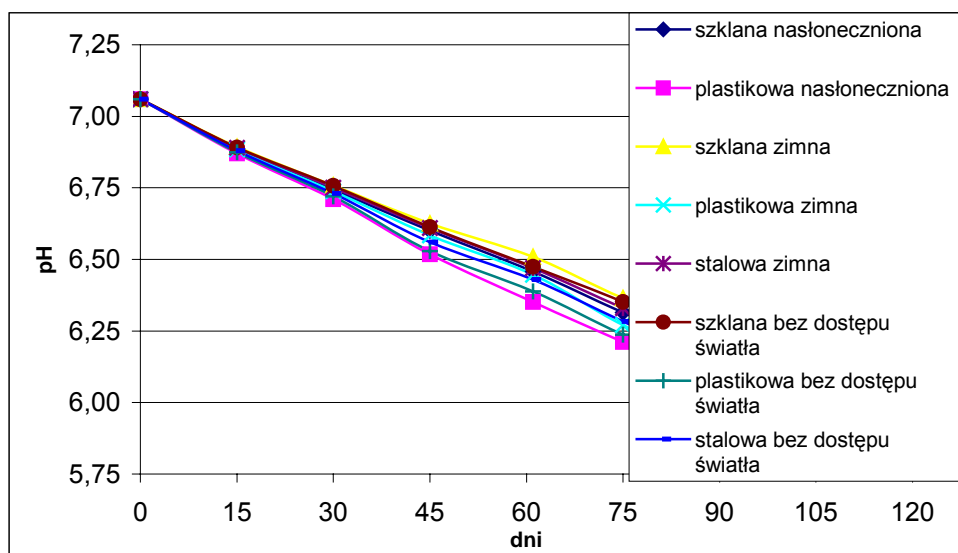
Rys. 2. Zmiana pH podczas przechowywania dla oleju rzepakowego wytłoczonego z odmiany Kaszub

Fig. 2. pH change during storage for rape oil pressed from Kaszub variation



Rys. 3. Zmiana pH podczas przechowywania dla oleju rzepakowego wytłoczonego z odmiany Landmark

Fig. 3. pH change during storage for rape oil pressed from Landmark variation



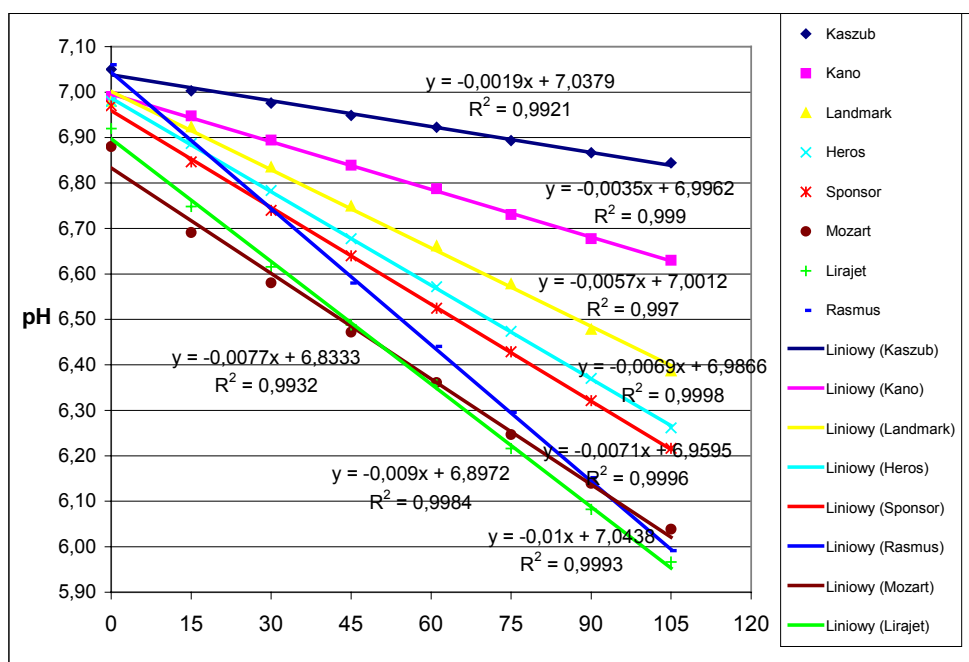
Rys. 4. Zmiana pH podczas przechowywania dla oleju rzepakowego wytłoczonego z odmiany Rasmus

Fig. 4. pH change during storage for rape oil pressed from Rasmus variation

We wszystkich ośmiu analizowanych odmianach (Kaszub, Heros, Kano, Mozart, Sponsor, Rasmus, Landmark, Lirajet) pod wpływem przechowywania nastąpił spadek pH. Można także zaobserwować, że w zależności od odmiany rzepaku po okresie 105 dni występuje różna rozpiętość pomiędzy skrajnymi próbkami danej odmiany i tak dla odmiany Kaszub wynosi ona 0,08pH, Heros 0,12pH, Sponsor 0,12pH, Mozart 0,12pH, Landmark 0,13pH, Kano 0,14pH, Rasmus 0,18pH, Lirajet 0,2pH i Landmark 0,21pH. Można zauważyć, że odmiana Kaszub charakteryzuje się najmniejszą rozpiętością wyników pomiarów dla skrajnych próbek, co świadczy o niskiej wrażliwości odmiany na rodzaj i warunki w jakich jest przechowywany olej, natomiast przebieg odwrotny można zaobserwować w odmianie Landmark.

### Dyskusja

Obliczone średnie wartości pH dla wszystkich rodzajów próbek z każdego cyklu pomiarowego (co 15 dni) w obrębie jednej odmiany zostały zamieszczone na rys. 5. Powstałe punkty posłużyły do wyznaczenia linii trendu i zapisania równań, które przedstawiają wzajemne powiązanie pomiędzy pH a okresem przechowywania.



Rys. 5. Spadek wartości pH dla badanych próbek oleju rzepakowego

Fig. 5. pH decrease for tested rape oil samples

Dla badanych odmian równanie przyjmuje postać:

Kaszub:	$y = -0,0019x + 7,0379$	przy $R^2 = 0,9921$ ,
Kano:	$y = -0,0035x + 6,9962$	przy $R^2 = 0,999$ ,
Landmark:	$y = -0,0057x + 7,0012$	przy $R^2 = 0,997$ ,
Heros:	$y = -0,0069x + 6,6866$	przy $R^2 = 0,9998$ ,
Sponsor:	$y = -0,0071x + 6,9595$	przy $R^2 = 0,9996$ ,
Mozart:	$y = -0,0077x + 6,8333$	przy $R^2 = 0,9932$ ,
Lirajet:	$y = -0,009x + 6,8972$	przy $R^2 = 0,9984$ ,
Rasmus:	$y = -0,01x + 7,0441$	przy $R^2 = 0,9993$ .

W równaniach tych  $y$  oznacza wartość pH, zaś  $x$  liczbę dni. Współczynnik kierunkowy prostej stojący przed  $x$ , równy jest tangensowi kąta jaki tworzy prosta z osią OX i charakteryzuje on tempo spadku pH w poszczególnych odmianach. Dla odmiany Kaszub wynosi on  $-0,0019$  przez co kąt jaki tworzy ta prosta z osią OX jest najmniejszy a co za tym idzie występuje najniższy spadek pH, zaś dla odmiany Rasmus wynosi on  $-0,01$  przez co kąt jaki tworzy ta prosta z osią OX i spadek pH jest największy spośród przebadanych odmian. Dane z wykresu pozwalają na ocenienie, które odmiany wykazują najniższy spadek pH podczas 105 dni przechowywania, a jednocześnie przy użyciu równań opisujących linię trendu umożliwią prognozowanie spadku pH w dłuższym okresie czasu a niżeli 105 dni.

### Wnioski

1. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że każda z odmian rzepaku cechuje się indywidualną wrażliwością na proces przechowywania. Najniższym spadkiem pH po okresie 105 dni przechowywania od wartości początkowej, charakteryzuje się odmiana Kaszub a następnie Kano, Landmark, Heras, Sponsor, Mozart, Lirajet, Rasmus.
2. Najniższy wpływ na wzrost kwasowości wykazują pojemniki szklane umieszczone w niskiej temperaturze a najwyższy pojemniki wykonane z tworzywa sztucznego przechowywane w nasłonecznionym miejscu.
3. Odmiana Kaszub charakteryzuje się najmniejszą rozpiętością wyników pomiarów dla skrajnych próbek następnie Heros, Sponsor, Mozart, Kano, Rasmus, Lirajet, Landmark.

### Bibliografia

- Bocheński C. 2003. Biodiesel paliwo rolnicze. Wydawnictwo SGGW Warszawa.
- Dreszer K., Michałek R., Roszkowski A. 2003. Energia odnawialna – możliwości jej pozyskiwania i wykorzystania w rolnictwie. Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej. Kraków – Lublin – Warszawa.

Kern Ch., Widmann B., Wilharm T. 1998. Standardisation of Rape Seed Oil as a Fuel in Adapted Diesel Engines. Proceedings of the International Conference "Biomass for Energy and Industry". Wurzburg.

Podkówka W. 2002. Rzepak jako surowiec do produkcji biodiesla i pasz. Nowoczesne technologie w rolnictwie. Materiały konferencyjne, Łódź.

Reiser W. 1997. Ermittlung von Motor und verbrennungstechnischen Kenndaten en einem Dieselmotor mit Direkteinspritzung bei Betrieb mit unterschiedlich aufbereitetem Rapsöl Fortschritt. VDI 316.

Szlachta Z. 2002. Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności. Warszawa.

## VARIANCE OF RAPE OIL QUALITIES UNDER STORAGE CONDITIONS

### Summary

Performance of tests of oil pressed off rape variations: Kaszub, Heros, Kano, Mozart, Sponsor, Rasmus, Landmark, Lirajet, revealed existing relationship between a storage period and decrease of pH value. A sequence of the lowest pH decrease rate was set out for tested samples under laboratory conditions in different storage conditions. Selection of containers varying with respect to material was dictated by the type of materials from which vehicle fuel tanks and tanks designed for storing rape oil, are made. The pH measurement for each sample was made within a period of 105 days every 15 days. The performed experiments demonstrated that each rape variation characterized by individual sensitivity to storage process. These tests will allow to indicate optimal oil storage conditions, and set out rape variations, for which the produced oil will be characterized by the lowest increase in acidity.

**Key words:** rape oil, quality, hydrogen ions