

Wpłynęło 22.02.2012 r.  
Zrecenzowano 20.03.2012 r.  
Zaakceptowano 30.03.2012 r.

A – koncepcja  
B – zestawienie danych  
C – analizy statystyczne  
D – interpretacja wyników  
E – przygotowanie maszynopisu  
F – przegląd literatury

## **Wpływ surowej fazy glicerynowej, powstałej w wyniku estryfikacji oleju posmażalniczego, na przyrost masy organicznej roślin**

**Wojciech GOLIMOWSKI<sup>CDEF</sup>, Andrzej KLIBER<sup>AB</sup>**

*Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, Oddział w Poznaniu*

### **Streszczenie**

Celem badań była ocena doraźnego wpływu surowej, nieoczyszczonej fazy glicerynowej, powstałej w wyniku transestryfikacji oleju posmażalniczego, na vegetację roślin. Badania podstawowe wykonano na poletkach doświadczalnych, założonych na trwałych użytkach zielonych oraz w donicach z kukurydzą. Na sześciu poletkach o powierzchni 1,5 m<sup>2</sup> każde rozprowadzono równomiernie wodny roztwór fazy glicerynowej, dwukrotnie w ilości: 3, 33, 66, 100 kg fazy glicerynowej przeliczonej na ha oraz trzeci raz w ilości: 200, 500, 750, 1000 kg·ha<sup>-1</sup>. Do donic, wypełnionych 16 kg ziemi, wprowadzono jednorazowo fazę glicerynową w ilości: 0,5, 2,5, 5,0 g, również w postaci wodnego roztworu. Określano przyrost względny masy zielonej w stosunku do masy zebranej na poletkach kontrolnych. Nie zaobserwowano istotnego wpływu fazy glicerynowej na zmianę masy zielonej, zbieranej na terenie trwałych użytków zielonych, natomiast zaobserwowano hamujące oddziaływanie na przyrost kukurydzy uprawianej w donicach. W wyniku analizy chemicznej fazy glicerynowej wykazano 17-procentowy udział metanolu. Ze względu na ryzyko skażenia środowiska stwierdzono, że konieczne jest usunięcie tego związku przed wprowadzeniem większej ilości fazy glicerynowej do gleby.

**Słowa kluczowe:** biopaliwa, glicerol, transestryfikacja

### **Wstęp**

Produktami, powstającymi w wyniku wytwarzania biopaliwa przez estryfikację tłuszczów, są: estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych i substancja, zwana fazą glicerynową, której skład zależy od wielu czynników [BOCHEŃSKI 2003; THOMPSON, HE 2006]. Właściwości fizyczne estrów metylowych są zbliżone



do oleju napędowego, dlatego na całym świecie uznano je za paliwa alternatywne do powszechnie stosowanego oleju napędowego [SZLACHTA 2004]. W zależności od wybranej technologii produkcji, paliwa te mogą być wytwarzane w obrębie gospodarstwa rolnego z nasion roślin oleistych [GRZYBEK 2004], tłuszczów zwierzęcych [WYATT 2005] lub tłuszczów odpadowych w postaci olejów posmażalniczych [LAPUERTA i in. 2008; PENG i in. 2008; PHAN i in. 2008]. Dowiedziono, że niezależnie od rodzaju użytych do produkcji olejów roślinnych, właściwości fizykochemiczne biopaliw są zbliżone [MYCZKO, GOLIMOWSKA 2011].

Głównym problemem, wynikającym z produkcji biopaliw jest zagospodarowanie fazy glicerynowej (FG). Można, na drodze jej rafinacji, otrzymywać czystą glicerynę [SZCZEPAŃSKA, CYGAŃSKA 1976], wymaga to jednak dużych nakładów pracy i dostępu do wysoce wyspecjalizowanej aparatury. Proces ten jest ekonomicznie uzasadniony w przypadku rafinacji dużej ilości FG o niskim stopniu zanieczyszczenia. Faza glicerynowa otrzymana z wykorzystaniem technologii transestryfikacji niskotemperaturowej [FRĄCKOWIAK 2002], w zależności od tłuszczów użytych do reakcji i substratów, składa się w 30–40% z gliceryny, nawet 50% mydeł wraz z emulgatorami, a resztę stanowią metanol i woda [MIESIĄC 2003]. Rodzaj tłuszczów również ma wpływ na parametry fizykochemiczne, na przykład faza glicerynowa z oleju posmażalniczego charakteryzuje się wartością opałową prawie dwukrotnie większą niż z innych tłuszczów [THOMPSON, HE 2006], a jej udział wynosi od 27 do 40% całkowitej masy produktów poreakcyjnych [GOLIMOWSKI 2011]. Z uwagi na dużą wartość opałową FG z oleju posmażalniczego przeprowadzono badania nad jej współspalaniem z biomasa stałą [GOLIMOWSKI, GOLIMOWSKA 2010].

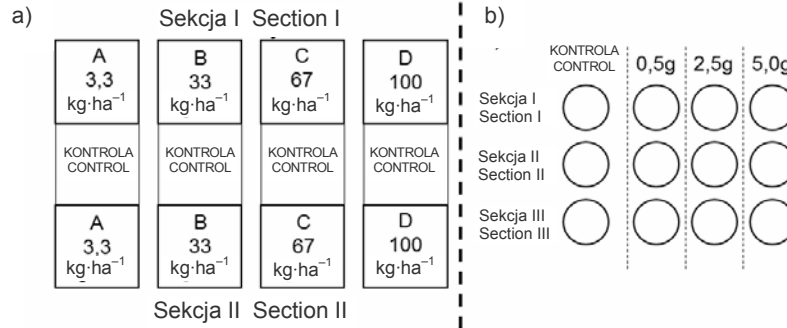
Obecnie brakuje prostej, niskonakładowej metody wykorzystania FG, dlatego celem podjętej pracy była ocena doraźnego wpływu surowej, nieoczyszczonej fazy glicerynowej, będącej produktem ubocznym wytwarzania biodiesla z oleju posmażalniczego, na wegetację roślin. Zakres wykonanych prac ograniczał się wyłącznie do przeprowadzenia badań podstawowych o charakterze poznawczym, w których oceniano wyłącznie wpływ obecności tej substancji na przyrost zielonej masy.

## Metody badań

Do badań użyto fazę glicerynową, powstałą w wyniku niskotemperaturowej transestryfikacji olejów posmażalniczych [GOLIMOWSKI 2011]. Reakcję estryfikacji prowadzono w różnej temperaturze z różnymi systemami mieszania. Materiał użyty do badań był mieszaniną faz glicerynowych, powstałych w badaniach Golimowskiego. Przed przystąpieniem do badań mieszanina FG została poddana analizie fizykochemicznej, wykonanej w Instytucie Technologii i Inżynierii Rolniczej Politechniki Poznańskiej.

Badania wpływu fazy glicerynowej na wzrost roślin prowadzono na poletkach doświadczalnych oraz w donicach. W tym celu utworzono cztery poletka doświadczalne, każde o wymiarach 1,0x4,5 m, na trwałych użytkach zielonych. Następnie

każde z nich podzielono na trzy równe części o powierzchni 1,5 m<sup>2</sup> (rys. 1a). Badania wazonowe prowadzono w donicach (wiadrach) w kształcie walca o średnicy 26,5 cm i wysokości 25 cm. W dnie każdego pojemnika wywiercono 4 otwory o średnicach 10 mm. Każdy z pojemników wypełniono 16 kg tej samej gleby i umieszczono je w ziemi w celu utrzymania odpowiedniej temperatury i chronienia przed nadmiernym wysuszeniem (rys. 1b). W każdym wysiano po 8 nasion kukurydzy kiszonkowej. Po wzejściu pozostawiono po cztery rośliny.



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 1. Stanowiska doświadczalne: a) poletka doświadczalne; b) badania wazonowe

Fig. 1. The experiment stands: a) experimental plots; b) pot experiments

W badaniu poletkowym fazę glicerynową, w ilości: 3,3, 33, 67, 100 kg·ha<sup>-1</sup>, wprowadzono do gleby w formie wodnego roztworu, rozpuszczając próbę w 5 litrach wody (rys. 1a). Do donic wprowadzono natomiast 0,5; 2,5; 5,0 g FG rozpuszczonej każdorazowo w 0,2 dm<sup>3</sup> wody (rys. 1b). W tym samym czasie na poletka kontrolne i do donic wprowadzano tę samą ilość czystej wody.

W badaniach poletkowych fazę glicerynową wprowadzono trzy razy do każdej z sekcji. Pierwsza aplikacja odbyła się jesienią (listopad 2010 r.) do sekcji I, natomiast do sekcji II wiosną następnego roku (marzec 2011 r.). Zbiór masy zielonej odbył się w maju 2011. W dniu zbioru została zaaplikowana kolejna dawka FG równocześnie do obu sekcji, w tych samych ilościach, jak poprzednio. Zbiór masy zielonej odbył się pod koniec lipca 2011 r. Zaaplikowano po raz kolejny frakcję glicerynową, zwiększając dawkę do 200, 500, 750 i 1000 kg·ha<sup>-1</sup> odpowiednio do wartości poprzedniego stężenia. Ostatni zbiór zielonej masy odbył się w październiku 2011 r.

Populację uzyskanych wyników poddano analizie statystycznej. Za zmienne niezależne przyjęto obecność i ilość fazy glicerynowej oraz termin jej wprowadzania do gleby w przypadku poletek doświadczalnych. Za zmienne zależne przyjęto zebraną ilość biomasy roślin z każdego poletka oraz donicy. W badaniach wazonowych ważono część nadziemną i podziemną kukurydzy z dokładnością do 0,001 kg. W celu określenia wpływu obecności FG oraz okresu jej

aplikacji wykonano analizę wariancji jedno- i wieloczynnikowej za pomocą statystycznego modelu ANOVA, na 5-procentowym poziomie ufności [OKTABA 1972].

## Wyniki badań

Właściwości fizykochemiczne użytej w badaniach FG: gęsta ( $1,0\text{--}1,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), lepka (ok.  $50 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  w  $40^\circ\text{C}$ ) ciecz o barwie ciemnobrązowej i charakterystycznym dla tej substancji zapachu. Strata podczas suszenia wynosiła 18%, można ją przypisać obecności składników lotnych, głównie alkoholu metylowego. Zawartość gliceryny wynosiła 36%, co wskazuje na duży udział mydeł i zemulgowanych estrów metylowych. Faza glicerynowa po neutralizacji nadmiarem kwasu fosforowego składała się objętościowo z fazy organicznej – 48%, glicerolu – 37% i osadów soli – 15%. Faza organiczna zawierała 60% kwasu oleinowego, resztę stanowił alkohol metylowy i estry wyższych kwasów tłuszczowych.

Wyniki badań poletkowych zostały przedstawione w tabeli 1. Ilość zebranej masy zielonej oraz określony jej przyrost procentowy w odniesieniu do poletek kontrolnych nie wskazywał jednoznacznie na oddziaływanie FG na mieszanki traw na trwałych użytkach zielonych.

Tabela 1. Przyrost biomasy zielonej na poletkach doświadczalnych  
Table 1. Growth of biomass on experimental fields

Seksja Section	Zbiór Yield	Plon z poletka Yield per plot							
		A		B		C		D	
		MZ [kg]	$\Delta$ MZ [%]	MZ [kg]	$\Delta$ MZ [%]	MZ [kg]	$\Delta$ MZ [%]	MZ [kg]	$\Delta$ MZ [%]
Kontrola Control	I	0,74	–	0,62	–	0,95	–	0,97	–
	II	1,03	–	1,17	–	0,99	–	1,30	–
	III	0,35	–	0,60	–	0,76	–	1,07	–
	suma total	2,12	–	2,39	–	2,70	–	3,34	–
I	I	0,61	–18	0,72	+16	0,67	–29	0,70	–26
	II	0,94	–9	1,13	–3	0,98	–1	1,38	+6
	III	0,40	+14	0,55	–8	0,58	–24	1,28	+20
	suma total	1,95	–8	2,40	0	2,23	–17	3,36	+1
II	I	0,58	–22	0,47	–24	0,73	–23	0,66	–32
	II	0,91	–12	0,90	–23	1,32	+33	1,35	+3
	III	0,48	+37	0,48	–20	0,72	–5	1,12	+4
	suma total	1,97	–7	1,85	–23	2,77	+3	3,13	–6

Objaśnienia:  $\Delta$ MZ – przyrost względny masy zielonej do masy zebranej na poletkach kontrolnych, MZ – zebrana masa zielona; A, B, C, D – poletka doświadczalne, na których rozprowadzono dwukrotnie odpowiednio 3,3; 33; 67; 100  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  i raz 200; 500; 750; 1000  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  FG; kontrola bez wnoszenia fazy glicerynowej.

Explanations:  $\Delta$ MZ – increase of green matter in relation to green matter harvested from control plots, MZ – harvested green matter; A, B, C, D – experimental plots with double distribution of 3.3; 33; 67; 100  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , and once 200; 500; 750; 1000  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , respectively FG; control, without introduction of glycerol phase

Źródło: wyniki własne. Source: own study.

Tabela 2. Wpływ fazy glicerynowej na przyrost masy kukurydzy w donicach<sup>1)</sup> na stanowisku doświadczalnym

Table 2. Influence of glycerol phase on increase of the maize biomass in pots<sup>1)</sup> on experimental stand

Seksja Section	Roślina Plant	Masa rośliny [g na donicę] Mass of plant [g per pot]							
		kontrola control		dawka 0,5 g dose 0.5 g		dawka 2,5 g dose 2.5 g		dawka 5,0 g dose 5.0 g	
		A	B	A	B	A	B	A	B
I	1.	72,1	13,5	55,1	18,6	63,8	11,8	113,3	15,2
	2.	136,6	21,8	85,0	10,1	99,0	14,4	59,0	11,6
	3.	94,5	19,1	76,0	16,6	117,2	28,5	45,4	6,2
	4.	100,1	18,3	170,0	22,4	81,2	21,0	71,9	10,6
	suma total	403,3	72,7	386,1	67,7	361,2	75,7	289,6	43,6
	SD	100,8	18,2	96,5	16,9	90,3	18,9	72,4	10,9
	±SD	23,2	3,0	43,8	4,5	19,9	6,5	25,4	3,2
	ΔMZ [%]	0,0	0,0	-4,5	-7,4	-11,7	4,0	-39,3	-66,7
II	1.	222,4	43,7	118,9	24,6	104,4	31	61,5	8,9
	2.	84,2	8,6	60,9	13,2	34,1	8,2	92,0	15,8
	3.	67,5	9,9	178,1	29,4	117,0	24,6	110,7	25,5
	4.	90,8	16,0	38,1	5,7	56,1	12,8	26,4	7,3
	suma total	464,9	78,2	396,0	72,9	311,6	76,6	290,6	57,5
	SD	116,2	19,6	99,0	18,2	77,9	19,2	72,7	14,4
	±SD	61,9	14,2	54,3	9,3	34,0	9,1	32,0	7,2
	ΔMZ [%]	0,0	0,0	-17,4	-7,3	-49,2	-2,1	-60,0	-36,0
III	1.	109,5	17,8	143,0	21,4	96,0	19,2	94,0	16,3
	2.	93,2	14,5	95,2	18,2	99,2	17,6	67,2	12,1
	3.	68,5	10,1	89,5	14,3	107,0	18,6	73,6	11,5
	4.	136,0	22,6	68,4	8,9	66,3	9,3	58,2	8,5
	suma total	407,2	65,0	396,1	62,8	368,5	64,7	293,0	48,4
	SD	101,8	16,3	99,0	15,7	92,1	16,2	73,3	12,1
	±SD	24,6	4,6	27,3	4,7	15,4	4,0	13,2	2,8
	ΔMZ [%]	0,0	0,0	-2,8	-3,5	-10,5	-0,5	-39,0	-34,3

<sup>1)</sup> Średnica donicy 26,5 cm, wysokość 25,0 cm, ilość gleby 16,0 kg.

<sup>1)</sup> Pot diameter 26.5 cm, height 25.0 cm, quantity of soil 16.0 kg.

Objaśnienia: ΔMZ – procentowy przyrost względem masy zielonej grupy kontrolnej; A – część nadziemna rośliny, B – korzeń.

Explanations: ΔMZ – increase percentage in relation to green matter of control group; A – above-ground part of plant, B – root.

Źródło: wyniki własne. Source: own study.

Na podstawie zebranych wyników badań i obserwacji można wykazać wpływ obecności FG w glebie na przyrost roślin. We wszystkich badanych próbach wraz ze wzrostem udziału fazy glicerynowej wprowadzonej do gleby zaobserwowano zmniejszenie masy kukurydzy, zarówno jej części nadziemnej (A), jak i podziemnej (B). Wzrost udziału fazy glicerynowej w glebie wpłynął na zahamowanie rozrostu roślin. Jednoczynnikowa analiza wariancji wykazała brak sta-

tystycznego dowodu na wpływ obecności FG na masę zebranej części nadziemnej ( $p = 0,139$ ) i podziemnej kukurydzy ( $p = 0,208$ ). Rozbieżność wyników oraz mała wartość  $p$  świadczą o tym, że FG miała wpływ, ale na podstawie wykonanych badań nie można tego jednoznacznie stwierdzić.

Obserwacje poczynione w badaniach poletkowych oraz wazonowych wykazały, że surowa faza glicerynowa, otrzymana z produkcji biopaliw z oleju posmażalniczego, ma negatywny wpływ na przyrost masy kukurydzy, czego nie potwierdza analiza statystyczna, natomiast nie zaobserwowano oddziaływania tej fazy na przyrost masy zielonej na trwałych użytkach zielonych, co zostało potwierdzone statycznie. Rozbieżności między wynikami analizy statystycznej a interpretacją na podstawie dokonanych obserwacji wynikają głównie z niewielkiej populacji zgromadzonych wyników. Na podstawie dokonanej obserwacji wzrostu kukurydzy stwierdzono, że obecność FG w glebie początkowo mocno hamowała wzrost roślin, natomiast w dalszym okresie badań tempo przyrostu było zbliżone względem siebie we wszystkich donicach. Powodem tego mógł być rozkład FG w glebie w pewnym okresie. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga przeprowadzenia dokładniejszych i bardziej szczegółowych badań. W wyniku obserwacji poletek doświadczalnych nie odnotowano wpływu FG na zmianę różnorodności gatunków i liczebności występujących roślin na badanym obszarze. Różnica masy zebranych roślin wynika wyłącznie z losowo przypadającej liczby osobników różnych gatunków traw. Nie zaobserwowano żadnego zahamowania wzrostu roślin, które mogłyby być spowodowane obecnością FG.

## Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych wstępnych badań nad zagospodarowaniem surowej fazy glicerynowej, pochodzącej z produkcji biopaliw z oleju posmażalniczego na własny użytek, zaobserwowano jej hamujące oddziaływanie na przyrost kukurydzy uprawianej w donicach.
2. Nie zaobserwowano istotnego wpływu fazy glicerynowej na zmianę masy zielonej, zbieranej na terenie trwałych użytków zielonych.
3. Poczynione obserwacje hamowania wzrostu roślin były nieistotne statycznie, dlatego wymagają powtórzeń na większych populacjach.
4. Ze względu na ryzyko skażenia środowiska metanolem konieczne jest jego usunięcie z fazy glicerynowej przed jej wprowadzeniem do gleby.

## Bibliografia

BOCHEŃSKI C.I. 2003. Biodiesel. Paliwo rolnicze. Warszawa. Wydaw. SGGW. ISBN 83-7244-412-9 ss. 184.

GRZYBEK A. 2004. Technologie transestryfikacji oleju rzepakowego. W: Biopaliwa gliceryny, pasze z rzepaku. Pr. zbior. Red. W. Podkówa. Bydgoszcz. Wydaw. Uczeln. ATR s. 70–83.

LAPUERTA M., HERREROS J.M., LYONS L.L., GARCIA-CONTRERAS R., BRICEÑO Y. 2008. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. Fuel. Vol. 87 s. 3161–3168.

- PENG B., SHU Q., WANG J., WANG G., WANG D., HAN M. 2008. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. *Process Safety and Environment Protection*. Vol. 86 s. 441–447.
- PHAN A.N., PHAN T.M. 2008. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*. Vol. 87 s. 3490–3496.
- SZLACHTA Z. 2002. Zasilanie silników wysokoprężnych paliwami rzepakowymi. Warszawa WKiŁ. ISBN 83-206-1459-7 ss. 184.
- WYATT V.T., HESS M.A., DUNN R.O., FOGLIA T.A., HAAS M.J., MARMER W.N. 2005. Fuel properties and nitrogen oxide emission level of biodiesel produced from animal fats. *Journal of American Oil Chemists Society*. Vol. 82. No. 8 s. 585–591.
- FRĄCKOWIAK P. 2002. Testing of esterification process of rape oil for tractor fuel in the prototype production plants of 400 dm<sup>3</sup> output. *Journal of Research and Replications in Agricultural Engineering*. Vol. 47(1) s. 67–73.
- MYCZKO A., GOLIMOWSKA R. 2011. Porównanie właściwości estrów metylowych w zależności od pochodzenia i sposobu otrzymywania. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*. Vol. 56(2) s. 111–118.
- MIESIĄC I. 2003. Metody zagospodarowania frakcji glicerynowej z procesu metanolizy oleju rzepakowego. *Przemysł Chemiczny*. T. 82. Nr 8–9 s. 1045–1047.
- THOMPSON J.C., HE B.B. 2006. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture*. Vol. 2(22) s. 261–265
- GOLIMOWSKI W. 2011. Biopaliwa z oleju posmażalniczego wytwarzanego za pomocą technologii na zimno. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. Nr 1(71) s. 163–172.
- WASILEWICZ-NIEDBALSKA W. 2004. Faza glicerynowa W: Biopaliwa gliceryny, pasze z rzepaku Pr. zbior. Red. W. Podkówa. Bydgoszcz. Wydaw. Uczeln. ATR s. 161–165.
- GOLIMOWSKI W., GOLIMOWSKA R. 2010. Ocena wartości opałowej fazy glicerynowej oraz jej mieszanin z biomasą. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. Nr 3(69) s. 103–108.
- OKTABA W. 1972. *Metody statystyki matematycznej w doświadczałnictwie*. Warszawa. PWN ss. 488.

***Wojciech Golimowski, Andrzej Kliber***

**INFLUENCE OF RAW GLYCEROL PHASE  
FROM ESTERIFICATION PROCESS OF WASTE COOKING OIL  
ON THE INCREASE OF PLANT ORGANIC MATTER**

**Summary**

The study aimed at evaluating the influence of raw, unrefined glycerol phase, resulted from transesterification process of waste cooking oil, on plant vegetation. Basic investigations were conducted on experimental plots, established on the permanent grassland and in the pots with maize plants. On six plots of 1.5 m<sup>2</sup> area each, the aqueous solution of glycerol phase was uniformly distributed three times: twice at the rates of 3, 33, 66, 100 kg glycerol phase per 1 ha, and the third time – at the rates of 200, 500, 750, 1000 kg·ha<sup>-1</sup>. To the pots, filled up with 16 kg soil, the glycerin phase was added

once in doses 0.5 g, 2.5 g and 5.0 g, also in aqueous solution. The gain of green matter was determined in relation to green matter of crop harvested from the control plots. No significant effects of the glycerin phase on relative changes in green matter yield harvested from the terrain of permanent grassland, were found. However, an inhibitory impact on the growth of maize plants in pots was observed. The chemical analysis of glycerin phase showed 17% methanol content in it. Due to the risk of environment contamination it is necessary to remove methanol before introducing more glycerol phase into soil.

**Key words:** biofuels, glycerol, transesterification

Adres do korespondencji:

dr inż. Wojciech Golimowski  
Instytut Technologiczno-Przyrodniczy  
Oddział w Poznaniu  
ul. Biskupińska 67, 60-463 Poznań-Strzeszyn  
tel. 61 820-33-31; e-mail: w.golimowski@itep.edu.pl