

NAUKI INŻYNIERSKIE I TECHNOLOGIE

1

Redaktor naukowy

Elżbieta Kociołek-Balawejder



Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
Wrocław 2009

Spis treści

Wstęp	7
Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Recent developments in L(+)-lactic acid biotechnology	11
Franciszek Kapusta , Przemysł mięsny w Polsce – wybrane problemy.....	21
Franciszek Kapusta , Włókiennictwo i produkcja włókien naturalnych w Polsce	34
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Systemy zarządzania jakością i ich integracja w przemyśle żywnościowym – praca przeglądowa	47
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Trudności związane z funkcjonowaniem systemu HACCP i sposoby ich przewyżczenia w wybranym zakładzie piekarniczym	72
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Aspekty technologiczne a funkcjonowanie systemu HACCP w wybranym przedsiębiorstwie przemysłu mięsnego	101
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Przegląd metod otrzymywania aromatów stosowanych do aromatyzowania żywności	124
Katarzyna Górską, Jerzy Jan Pietkiewicz , Funkcje technologiczne i charakterystyka kwasów dodawanych do żywności	141
Joanna Harasym , Gryka jako źródło substancji organicznych i związków mineralnych	159
Andrzej Krakowiak , Rozkład beztlenowy jako proces mineralizacji odpadów organicznych i odzyskania energii w postaci biogazu	170
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 1. Klasyczne metody analizy.....	184
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 2. Analiza z wykorzystaniem wybranych metod instrumentalnych	196
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Nadchlorany – nowe mikrozanieczyszczenie środowiska naturalnego	216
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Środki odstrasżające owady (<i>insect repellents</i>) w ochronie ludzi	230
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Brzoza – kierunki wykorzystania biomasy	252

Summaries

Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Najnowszy rozwój w biotechnologii kwasu L(+)-mlekowego.....	20
Franciszek Kapusta , Meat industry in Poland – selected problems	33
Franciszek Kapusta , Textile industry and production of natural fibres in Poland	46
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Quality management systems and their integration in food industry – the review.....	70
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Difficulties of system HACCP functioning and overcoming difficulties in a chosen bakery plant	100
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Technological Aspects and functioning of HACCP system in chosen meat industry company	123
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Review of the aromas' production methods applied in food aromatization	139
Katarzyna Górską, Jerzy Jan Pietkiewicz , Technological functions and characteristic of food acids	158
Joanna Harasym , Buckwheat as the source of organic compounds and minerals.....	169
Andrzej Krakowiak , Anaerobic digestion as a process for mineralization of organic wastes and energy recovery in the form of biogas.....	183
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 1. Classical analytical methods	195
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 2. Application of instrumental methods of analysis	214
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Perchlorate – the new micropollutant of the environment.....	229
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Insect repellents as the most effective protection of human against insect bites	251
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Birch tree biomass – the ways of its practical applications	265

Hanna Pińkowska*, **Paweł Wolak**

Katedra Technologii Chemicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO ODPADEWYJ BIOMASY RZEPAKOWEJ JAKO SUROWCA DO PRZETWORZENIA W WARUNKACH HYDROTHERMALNYCH NA UŻYTECZNE BIOPRODUKTY CHEMICZNE. CZĘŚĆ 1. KLASYCZNE METODY ANALIZY**

Streszczenie: W celu oceny przydatności odpadowej biomasy rzepakowej (słoma, makuchoy i śruta) do przetworzenia zaplanowaną do realizacji metodą termochemicznej konwersji w warunkach hydrotermalnych przeprowadzono badania metodami analizy chemicznej i instrumentalnej składu chemicznego i zawartości poszczególnych frakcji w badanych surowcach. Dzięki wysokiej zawartości hemicelulozy i celulozy słoma może zostać wykorzystana do otrzymania w procesie hydrotermalnej depolimeryzacji użytecznych bioproduktów: oligo- i monosacharydów oraz produktów ich rozkładu, takich jak aldehydy, ketony i kwasy karboksylowe. Wytłoki pochodzące z produkcji oleju rzepakowego zawierają znaczne ilości białka ogólnego, co pozwala na planowanie ich przetworzenia w kierunku otrzymania rozpuszczalnych protein i aminokwasów. Makuchy zawierają ponadto pewne ilości tłuszczu surowego, co można wykorzystać do przerobu mającego na celu otrzymanie kwasów tłuszczowych. Zastosowane w pracy metody badań składu chemicznego i zawartości frakcji poszczególnych składników w odpadowej biomase rzepakowej oraz w stałych i ciekłych produktach jej hydrolizy zostaną wykorzystane jako instrument planowania i optymalizacji procesów hydrotermalnego rozkładu oraz kontroli przebiegu ich przebiegu.

Słowa kluczowe: odpadowa biomasa rzepakowa, słoma, makuchoy, śruta, skład chemiczny.

1. Wstęp

Okolo 95% światowej produkcji chemikaliów i produktów chemicznych opiera się na ropie naftowej i gazie ziemnym [1]. Wobec nieuchronnego wyczerpywania się tradycyjnych źródeł surowcowych i materiałowych oraz postępującego od lat wzrostu ich cen konieczne staje się znalezienie sposobu powszechnego i kompleksowego wykorzystania zasobów odnawialnych do otrzymywania biochemikaliów.

Źródłem użytecznych produktów ciekłych i gazowych o składzie uzależnionym od pochodzenia stosowanego surowca i zastosowanej metody przetworzenia może

* Adres do korespondencji: hanna.pinkowska@ue.wroc.pl.

** Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy.

być biomasa zarówno pierwotna, jak i odpadowa. Badaniom naukowym poddawana jest biomasa ligninocelulozowa, celulozowo-skrobiowa, biomasa roślinna i zwierzęca bogata w białka, oleje i tłuszcze, a także produkty uboczne i odpadowe powstałe podczas przetwarzania biomasy [2].

Jednym z rodzajów biomasy, który można użytecznie wykorzystać do otrzymania bioproduktów konkurujących z produktami uzyskanymi z ropy naftowej, jest odpadowa biomasa powstała podczas otrzymywania oleju rzepakowego do celów konsumpcyjnych i przemysłowych (produkcji biodiesla) [3].

Rzepak jest najważniejszą rośliną oleistą w Polsce [4]. Zbiory rzepaku w Polsce w 2005 r. wyniosły 1,45 mln t [4]. Jednakże udział rzepaku w krajowej strukturze zasiewów wynosi zaledwie 4,9% (2005 r.), co w stosunku do innych krajów UE i ze względu na możliwości produkcyjne Polski jest wartością zbyt niską [5]. Z 1 ha uprawy rzepaku uzyskuje się ok. 1000 kg oleju, co stanowi 40% masy ziarna [6]. Prognozy na najbliższe lata zakładają wzrost produkcji i zużycia oleju rzepakowego do wartości 2,5 mln t w 2010 roku [4]. Konsekwencją rosnącej ilości zużywanego oleju będzie wzrost liczby produktów odpadowych powstałych w trakcie jego otrzymywania i przerobu. W procesie otrzymywania oleju rzepakowego powstają duże ilości produktów odpadowych, do których należą słoma rzepakowa i wytloki [6].

Słomę można przyorywać na polach [4] lub wykorzystać do celów energetycznych, poddając spalaniu (średnia wartość opałowa słomy wynosi 12 MJ kg⁻¹) [7], chociaż uważa się, że z powodu znacznej zawartości siarki (2-, 3-krotnie więcej niż w słomie zbóż) jej spalanie nie jest korzystne ze względów ekologicznych [4]. Prowadzone są także prace mające na celu zastosowanie słomy jako napelnacza w kompozytach z polimerami termoplastycznymi [8].

Olej rzepakowy otrzymuje się z nasion metodą mechanicznego prasowania na zimno (w małych tłoczniach) lub przez chemiczną ekstrakcję (w dużych przetwórnictwach) polegającą na rozpuszczeniu i wytlukaniu oleju ze śrutowanych nasion za pomocą rozpuszczalników (np. n-heksanu). Pozostałością z nasion po wytłoczeniu oleju są wytloki – w metodzie prasowania na zimno nazywane makuchami, a w metodzie ekstrakcyjnej – śrutą poekstrakcyjną. Z 1 t nasion rzepaku uzyskuje się 650 kg makuchów [9] lub ok. 580 kg śruty [4]. Zarówno makuchy, jak i śruta są wykorzystywane jako bogate w strawne składniki pokarmowe dodatki do pasz i koncentratów dla zwierząt hodowlanych. Istnieją jednakże ograniczenia ilościowe dotyczące maksymalnej zawartości wytlóków w produktach spożywanych przez zwierzęta, ponieważ ich zbyt duża ilość pogarsza smak paszy treściwej i wpływa ujemnie na stan zdrowia zwierząt [10].

Rosnąca produkcja rzepaku spowoduje w najbliższej przyszłości trudności w tradycyjnym zagospodarowaniu nadmiaru odpadowej biomasy rzepakowej [9], a możliwości wykorzystania istniejących metod jej utylizacji i zagospodarowania mogą się okazać niewystarczające [4].

Na świecie od lat podejmowane są próby zastąpienia surowców pochodzenia petrochemicznego surowcami otrzymywanymi z biomasy na drodze jej przekształ-

ceń termicznych, chemicznych i biologicznych prowadzących przede wszystkim do otrzymywania biopaliw [11-15].

Nową metodą umożliwiającą zagospodarowanie odpadowej biomasy prowadzącą do uzyskania wartościowych produktów jest jej termochemiczna konwersja w wodzie w stanie pod- i nadkrytycznym. Najwięcej uwagi poświęcono dotąd badaniu przebiegu termohydroлізу odpadowej biomasy celulozowo-ligninowej. Przebieg i mechanizm rozkładu były przedmiotem licznych badań i zostały przedstawione w wielu pracach [16-22], natomiast znacznie mniej uwagi poświęcono prezentacji wyników badań nad hydrotermalnym rozkładem odpadowej biomasy białkowo-tłuszczowej [23-28].

Celem pracy jest zbadanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej: słomy, makuchów i śruty, jako surowców do przetworzenia na użyteczne bioprodukty chemiczne zaplanowaną do realizacji metodą termochemicznej konwersji w warunkach hydrotermalnych – w wodzie w stanie pod- i nadkrytycznym (projekt badawczy nr N N523 494134 przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego). Znajomość składu chemicznego i zawartości poszczególnych frakcji w zastosowanych surowcach jest warunkiem oceny ich przydatności do dalszego przerobu oraz doboru optymalnych parametrów przetworzenia prowadzącego do otrzymania użytecznych bioproduktów chemicznych, takich jak oligosacharydy, monosacharydy, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, aromatyczne pochodne ligniny, aminokwasy i kwasy tłuszczowe, które będzie można zastosować jako półprodukty w przemyśle, np. farmaceutycznym, spożywczym, kosmetycznym.

2. Część doświadczalna

2.1. Stosowane surowce, odczynniki i reagenty

Do badań wykorzystano słomę rzepakową pochodzącą z uprawy rzepaku w 2007 roku (odmiana Lisek) z gospodarstwa rolnego w woj. opolskim, makuchy z Tłoczni Oleju Rzepakowego firmy Wilmar w Żórawinie (woj. dolnośląskie) oraz śrutę z Zakładów Tłuszczowych Kruszwica SA – z zakładu w Brzegu.

Do badań zastosowano odczynniki i reagenty pochodzące z firmy POCh, Sigma-Aldrich, Fluka i Merck, o czystości cz.d.a. i do HPLC uzależnionej od wymagań stosowanej metody analitycznej.

2.2. Metody analityczne

Badania składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej przeprowadzono, wykorzystując przede wszystkim metodykę zawartą w normach polskich, rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 2.12.2004 r. [29] oraz zagranicznych, uznanych procedurach analitycznych: National Renewable Energy Laboratory (NREL), Chemical Analysis and Testing Laboratory Analytical Procedures [30],

ASTM International, The American Society for Testing and Materials [31], AOAC International [32], The National Forage Testing Association (NFTA) [33]. Część badań wykonano, wykorzystując uznaną metodykę analityczną przedstawioną w artykułach eksperymentalnych [34] i procedury zaczerpnięte z norm amerykańskich [35].

2.3. Metodyka pomiarów

Skład chemiczny odpadowej biomasy rzepakowej i zawartość w niej poszczególnych składników oznaczono typowymi dla tego rodzaju surowca metodami analizy chemicznej i chemiczno-fizycznej. Wszystkie oznaczenia wykonano dla próbek zawierających frakcje rozdrobnione do wielkości ziaren poniżej 1 mm. Z wyjątkiem oznaczenia na zawartość wilgoci i stałej masy rozdrobnione próbki surowców były suszone w suszarce w temp. 105°C do stałej masy. Ponadto w niektórych przypadkach (określonych normami lub uznanymi procedurami) próbki były poddawane analizie po ich uprzedniej ekstrakcji w odpowiednim rozpuszczalniku. Większość oznaczeń wykonano w trzech powtórzeniach, wyznaczając odchylenie standardowe.

W odpadowej słomie rzepakowej, makuchach i śrucie oznaczono zawartość wilgoci i stałej masy [33; 36; 37], popiołu [33; 38-40], azotu i białka ogólnego [35; 41], zawartość substancji ekstrahowalnych za pomocą różnych rozpuszczalników: mieszaniny etanol-toluen (2:1 v/v) [42], n-heksanu [43, 44] i eteru dietylowego [32; 35], zawartość ligniny Klasona nierozpuszczalnej w kwasach ADL (*acid detergent lignin*) [35; 45], ligniny rozpuszczalnej w kwasach ASL (*acid soluble lignin*) metodą spektrofotometryczną [37], włókna surowego [35], włókna neutralno-detergentowego NDF (*neutral detergent fiber*) z użyciem [33-35] i bez użycia siarczanu sodu (IV) i α -amylazy [46], włókna kwaśno-detergentowego ADF (*acid detergent fiber*) [33; 35], celulozy (C) jako różnicy zawartości (ADF – ADL) [33; 35], hemicelulozy (HC) jako różnicy zawartości (NDF – ADF) [33-35], holocelulozy [47] i α -celulozy [48], azotu i białka nierozpuszczalnego w roztworze kwaśno-detergentowym [33] oraz rozpuszczalności w gorącej wodzie [49].

Badania zawartości suchej masy, białka ogólnego, tłuszczu surowego, włókna surowego, ADF, NDF, ligniny, celulozy i hemicelulozy w surowcach wykonano także automatycznie na aparatach firmy Tecator: Fibertec System 1010 Heat Extraction (do oznaczania włókna surowego), Soxtec System HT 1043 Extraction Unit (do oznaczania tłuszczu surowego), Kjeltok 2200 Auto Distillation (do oznaczania azotu) oraz Ancom 220 Fibre Analyzer (do oznaczania frakcji ADF, NDF). Badania prowadzono zgodnie z polskimi normami, a analizy wykonano w dwóch powtórzeniach.

W słomie rzepakowej, makuchach i śrucie oznaczono także zawartość kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej. Badania wykonano dla próbek poddanych 24-godzinnej ekstrakcji za pomocą eteru dietylowego, wykorzystując chromatograf PU 4410 firmy Philips. Rozdział prowadzono na kolumnie kapilarnej Rtx-2330, Restek (program temp. 180-220°C).

Śrutę rzepakową poddano analizie chromatograficznej na zawartość aminokwasów. Oznaczenie przeprowadzono z użyciem analizatora aminokwasów AAA400 firmy Ingos, kolumny Ostion Lg ANB i detektora fotometrycznego dwukanałowego 440 i 570 nm.

3. Omówienie wyników

3.1. Skład chemiczny odpadowej biomasy rzepakowej

Oznaczenia zawartości poszczególnych składników w odpadowej biomacie rzepakowej wykonano zarówno w próbkach surowych (wysuszonych i rozdrobnionych) (tab. 1 i 2), jak i po uprzedniej ekstrakcji mieszaniną etanol-toluen, n-heksanem lub eterem dietylowym (tab. 3). Zastosowane ekstrahenty różnią się zdolnością usuwania nie tylko tzw. tłuszczu surowego, ale także pozostałych frakcji składników zawartych w biomacie, np. witamin, rozpuszczalnych w tłuszczach karotenów, chlorofili, steroli, fosfolipidów, wosków, kutyny [35]. W przypadku oznaczeń włókna surowego, ADF, NDF, ADL, C i HC uzyskane wyniki korygowano następnie o zawartość białka nierozpuszczalnego (tab. 2-3). Zawartość frakcji NDF określono, stosując metodę wymagającą użycia zarówno siarczanu sodu (IV) i α -amylazy (w celu usunięcia skrobi), jak i bez ich dodatku. Ponieważ odpadowa biomasa rzepakowa nie zawiera skrobi, uzyskane wyniki różniły się nieznacznie, przy czym wyższe wartości uzyskano podczas stosowania siarczanu sodu (IV) i α -amylazy – o 0,84% m/m w przypadku słomy, o 0,74% m/m dla makuchów i 0,53% m/m w przypadku śruty. W związku z tym zamieszczone w tab. 2-3 dane dotyczące analizy na zawartość NDF otrzymano metodą niewymagającą użycia siarczanu sodu (IV) i α -amylazy.

Tabela 1. Zawartość suchej masy, popiołu, białka ogólnego i substancji ekstrahowalnych w surowej odpadowej biomacie rzepakowej (% m/m)

Surowiec	Sucha masa	Popiół	Białko ogólne ²⁾	Substancje ekstrahowalne		
				n-heksan	eter dietylowy	etanol-toluen
Słoma	88,29 (0,21) ¹⁾	1,97 (0,25)	2,09 (0,08)	1,74 (0,24)	2,21 (0,98)	4,17 (1,20)
Makuchy	90,52 (0,37)	6,88 (0,06)	34,98 (0,26)	10,51 (0,43)	10,66 (0,73)	25,72 (0,71)
Śruta	86,68 (0,09)	7,73 (0,26)	38,54 (0,90)	2,90 (0,10)	2,53 (0,91)	13,81 (1,17)

¹⁾ Cyfry w nawiasach oznaczają odchylenie standardowe oznaczenia. ²⁾ Zawartość białka ogólnego obliczono, mnożąc zawartość azotu wyznaczoną metodą Kjeldahla przez 6,25 (tzw. współczynnik azotu (*nitrogen factor*)).

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych.

Wyniki składu chemicznego surowej słomy rzepakowej (tab. 1-3) nie odbiegają istotnie od rezultatów otrzymanych przez innych autorów [50; 51]. W przypadku

makuchów i śruty rzepakowej, zawierających dużo białka surowego i substancji ekstrahowalnych (szczególnie za pomocą mieszaniny etanol-toluen; tab. 1), uzyskane wyniki analizy składu frakcyjnego (tab. 2-3), szczególnie w części dotyczącej zawartości substancji włóknistych, odbiegają od opublikowanych w innych pracach [4; 7]. Prawdopodobną przyczyną uzyskiwanych rozbieżności może być zarówno zmienność składu wytlóków uzależniona od badanej odmiany rzepaku, warunków wegetacji, jak i sposób przygotowania próbek do analizy i jej metoda. Oznaczenie zawartości włókna surowego umożliwia wprawdzie oznaczenie poziomu celulozy, ale tylko niektórych frakcji hemicelulozy i ligniny [35]. Oznaczenie zawartości poszczególnych frakcji w słomie rzepakowej, makuchach i śrucie wykonano także instrumentalnie, wykorzystując aparaty firmy Tecator (tab. 4).

Tabela 2. Zawartość (% m/m) włókna surowego, NDF, ADF, ADL, C i HC w surowej odpadowej biomase rzepakowej po korekcie o zawartość białka nierozpuszczalnego (% m/m)

Surowiec	Włókno surowe	NDF ¹⁾	ADF	ADL	C	HC
Słoma	53,15 (0,43) ²⁾	82,76 (0,33)	67,02 (0,67)	19,08 (0,55)	47,94	15,74
Makuchy	9,39 (1,08)	28,61 (1,06)	22,97 (0,45)	15,75 (1,64)	7,22	5,64
Śruta	9,55 (1,22)	35,18 (1,13)	30,37 (1,14)	17,98 (0,42)	12,39	4,81

¹⁾ Bez użycia siarczanu sodu (IV) i α -amylazy. ²⁾ Cyfry w nawiasach oznaczają odchylenie standardowe oznaczenia.

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych autorów.

Tabela 3. Zawartość (% m/m) białka ogólnego, włókna surowego, NDF, ADF, ADL, ASL, C i HC w poddanej ekstrakcji odpadowej biomase rzepakowej po korekcie o zawartość białka nierozpuszczalnego

Surowiec/ekstrahent		Białko ogólne	Włókno surowe	NDF	ADF	ADL	ASL	C	HC
Słoma	n-heksan	2,05	52,24	81,34	65,87	18,75	3,87	47,12	15,47
	eter dietylowy	2,04	52,00	80,97	65,57	18,67	3,85	46,90	15,40
	etanol-toluen	2,01	51,02	79,45	64,33	18,32	3,77	46,02	15,11
Makuchy	n-heksan	31,65	8,50	25,89	20,79	14,25	7,01	6,53	5,10
	eter dietylowy	31,61	8,49	25,85	20,76	14,23	7,00	6,52	5,10
	etanol-toluen	27,82	7,47	22,76	18,27	12,53	6,16	5,72	4,49
Śruta	n-heksan	37,45	9,28	34,19	29,51	17,47	6,83	12,04	4,67
	eter dietylowy	37,59	9,31	34,31	29,62	17,54	6,86	12,08	4,69
	etanol-toluen	33,86	8,39	30,91	26,69	15,80	6,18	10,89	4,23

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych autorów.

Tabela 4. Skład chemiczny odpadowej biomasy rzepakowej (% m/m) wyznaczony z użyciem analizatorów Tecator

Surowiec	Popiół	Białko ogólne	Tłuszcz surowy	Włókno surowe	NDF	ADF	ADL	C	HC
Słoma	3,29	3,05	0,55	57,50	82,34	71,33	13,42	57,91	11,01
Makuchy	6,92	35,30	9,60	13,04	29,04	24,82	11,29	13,53	4,22
Śruta	7,92	39,82	2,38	13,71	39,18	33,66	18,52	15,14	5,52

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych autorów.

Wyniki uzyskane tradycyjnymi metodami chemicznymi (tab. 1-3) nie różnią się istotnie od rezultatów badań otrzymanych automatycznie (tab. 4). Rozbieżności występują w przypadku oznaczenia zawartości poszczególnych frakcji włókna i wynikają przede wszystkim z rodzaju rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji tłuszczu poprzedzającej oznaczenia ADF, NDF i ADL. Konsekwencją powstałych w ten sposób dysproporcji jest także inna zawartość celulozy i hemicelulozy, które oblicza się odpowiednio z różnicy zawartości (ADF – ADL) i (NDF – ADF). Z tego powodu zawartość celulozy i hemicelulozy w odpadowej biomase rzepakowej wyznaczono także eksperymentalnie (tab. 5).

α -Celuloza jest nierozpuszczalną włóknistą pozostałością otrzymaną w wyniku ekstrakcji biomasy celulozowo-ligninowej w środowisku mocno zasadowym [52]. Zawartość α -celulozy w surowych makuchach i śrucie oznaczona doświadczalnie jest zgodna z wynikami uzyskanymi metodami tradycyjnymi. Natomiast rozbieżności występują w przypadku wyników otrzymanych metodą tradycyjną i automatyczną. Dotyczą zawartości α -celulozy w słomie, makuchach i śrucie. Zawartość holocelulozy wyznaczona metodą eksperymentalną jest większa od wyznaczonej na podstawie sumy zawartości (C + HC) zarówno metodą tradycyjną, jak i automatycznie, a odstępstwa są większe w przypadku metody tradycyjnej.

Tabela 5. Zawartość α -celulozy i holocelulozy w surowej odpadowej biomase rzepakowej (% m/m)

Surowiec	α -celuloza	Celuloza ¹⁾	Celuloza ²⁾	Holoceluloza	(C + HC) ¹⁾	(C + HC) ²⁾
Słoma	38,53	47,12	57,91	70,51 (0,81) ³⁾	62,59	68,92
Makuchy	6,65	6,53	13,53	26,82 (2,46)	11,63	17,75
Śruta	12,13	12,04	15,14	27,97 (2,97)	16,71	20,67

¹⁾ Dane zaczerpnięte z tab. 3 – ekstrakcja n-heksanem. ²⁾ Dane pochodzą z tab. 4. ³⁾ Cyfry w nawiasach oznaczają odchylenie standardowe oznaczenia.

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych autorów.

W tabeli 6 zawarto wyniki analizy zawartości substancji rozpuszczalnych w gorącej wodzie obecnych w surowej odpadowej biomase rzepakowej. Badanie miało na celu określenie ilości składników, które podczas zaplanowanych do realizacji ba-

dań nad hydrotermalnym rozkładem biomasy mogą ulegać ekstrakcji do wody będącej środowiskiem prowadzonej przemiany. W przypadku wytlóków rzepakowych zawartość frakcji rozpuszczalnych w gorącej wodzie jest prawie 3-krotnie większa niż wyniki uzyskane dla słomy. Prawdopodobnie w zastosowanych warunkach oznaczenia część tłuszczów obecnych w makuchach i śrucie ulega rozpuszczeniu.

Tabela 6. Rozpuszczalność odpadowej biomasy rzepakowej w gorącej wodzie

Surowiec	Rozpuszczalność w gorącej wodzie (% m/m)
Słoma	9,30 (2,13) ¹⁾
Makuchy	28,73 (1,51)
Śruta	25,55 (0,62)

¹⁾ Cyfry w nawiasach oznaczają odchylenie standardowe oznaczenia.

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych autorów.

3.2. Kwasy tłuszczowe w odpadowej biomase rzepakowej

W odpadowej biomase rzepakowej, której próbki poddano uprzednio suszeniu i 24-godzinnej ekstrakcji za pomocą eteru dietylowego, oznaczono metodą chromatografii gazowej zawartość kwasów tłuszczowych i ich skład frakcyjny (tab. 7).

Tabela 7. Zawartość indywidualnych kwasów tłuszczowych w odpadowej biomase rzepakowej oraz handlowym oleju rzepakowym (% m/m)

Kwas tłuszczowy ¹⁾	Słoma	Makuchy	Śruta
C15:0	5,61	0,11	0,08
C16:0	27,61	8,63	11,58
C17:0	1,86	0,07	0,09
C18:0	16,01	2,36	2,26
C20:0	4,49	0,51	0,47
C21:0	0,69	0,61	0,21
C22:0	0,44	0,34	0,18
C24:0	0,42	0,31	0,12
C16:1n7	–	0,59	1,51
C18:1n7	0,88	9,22	18,97
C16:1n9	0,32	0,16	0,12
C18:1n9	21,00	57,83	42,14
C20:1n9	–	0,86	0,40
C18:2n6	14,10	14,80	18,77
C18:3n3	4,13	3,39	2,93

¹⁾ Zawartość frakcji kwasów C8:0-C14:0 w badanych surowcach jest bardzo mała i nie została umieszczona w tabeli.

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych autorów.

Badanie było szczególnie istotne w przypadku makuchów zawierających ok. 10% m/m tłuszczu surowego.

Suma zawartości kwasów nasyconych wyniosła w odniesieniu do słomy 59,52% m/m, dla makuchów – 13,16% m/m, a dla śruty – 15,16% m/m, kwasów n-7 – odpowiednio: 0,88% m/m, 9,81% m/m i 20,48% m/m, a kwasów n-9 – 21,37% m/m, 58,84% m/m i 42,66% m/m. Suma zawartości indywidualnych kwasów nasyconych (C8:0 -C24:0) jest duża w przypadku słomy i mała dla makuchów oraz śruty. Odwrotna zależność występuje w przypadku zawartości frakcji kwasów mononienasyconych (C16:1-C20:1). Z kolei zawartość kwasów wielonienasyconych jest mała w przypadku zarówno słomy, jak i wyłoków – makuchów i śruty. Uzyskane wyniki zawartości indywidualnych kwasów tłuszczowych i ich skład frakcyjny są zgodne z danymi literaturowymi [53; 54].

3.3. Aminokwasy w śrucie rzepakowej

Analizę chromatograficzną na zawartość aminokwasów wykonano tylko dla śruty rzepakowej, ponieważ zawiera ona więcej białka ogólnego niż makuchy. Całkowita zawartość aminokwasów w śrucie rzepakowej wynosi 320,86g/kg. W wyniku przeprowadzonego badania zidentyfikowano obecność 18 aminokwasów (tab. 8).

Tabela 8. Zawartość aminokwasów w śrucie rzepakowej (g/kg)

Asp	Thr	Ser	Glu	Pro	Gly	Ala	Val	Ile
27,7	17,37	16,12	60,50	23,20	19,79	17,49	18,31	13,28
Leu	Tyr	Phe	His	Lys	Arg	Cys	Met	Try
26,83	8,58	15,58	9,20	10,37	19,10	7,65	7,17	3,62

Źródło: opracowanie na podstawie badań własnych autorów.

4. Podsumowanie

Odpadowa biomasa rzepakowa jest surowcem wieloskładnikowym o skomplikowanym i trudnym do precyzyjnego i dokładnego określenia składzie chemicznym. Słoma, makuchy i śruta pochodzące od różnych dostawców mają zmienny skład w zależności od źródła pozyskania i warunków pogodowych, w jakich nastąpił wzrost rzepaku.

Słoma rzepakowa zawiera znaczne ilości hemicelulozy (ok. 10-15% m/m), celulozy (ok. 50% m/m) i ligniny (ok. 20% m/m). Jej kontrolowany i stopniowy rozkład hydrotermalny może pozwolić na otrzymanie frakcji produktów ciekłych zawierających (w zależności od zastosowanych parametrów: czasu trwania przemiany, temperatury, ciśnienia) użyteczne bioprodukty depolimeryzacji poszczególnych frakcji.

Wytłoki pochodzące z produkcji oleju rzepakowego – makuchy i śruta – zawierają znaczne ilości białka ogólnego (ponad 30% m/m). Pozwala to na planowanie ich przetworzenia metodą hydrotermalnego rozkładu w kierunku otrzymania rozpuszczalnych protein i aminokwasów. Makuchy zawierają ponadto pewne ilości tłuszczu surowego (ok. 10% m/m), co można wykorzystać do przerobu mającego na celu otrzymanie kwasów tłuszczowych. Aminokwasy uzyskane w wyniku termohydrolizy makuchów i śruty poekstrakcyjnej mogą stanowić substancję pomocniczą w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, a także żywieniu zwierząt. Z kolei otrzymane z makuchów kwasy tłuszczowe (linolowy, linolenowy, oleinowy) można wykorzystać jako reagenty w przebiegającym bez konieczności stosowania katalizatora procesie otrzymywania biodiesla metodą estryfikacji metanolem w stanie nadkrytycznym.

Zastosowane w pracy metody badań składu chemicznego i zawartości frakcji poszczególnych składników w odpadowej biomase rzepakowej oraz w stałych i ciekłych produktach jej hydrolizy zostaną wykorzystane jako instrument planowania i optymalizacji procesów hydrotermalnego rozkładu oraz kontroli ich przebiegu.

Literatura

- [1] Anonim, *Biała technologia-alternatywny kierunek rozwoju przemysłu chemicznego*, Przem. Chem., 2006, **10**, 1448.
- [2] Burezyk B., *Woda: użyteczne i nieszkodliwe dla środowiska naturalnego medium reakcyjne*, Przem. Chem. 2007, **3**, 184.
- [3] Warowny W., Kwiecień K., *Paliwa z biomasy i ich wykorzystanie*, Przem. Chem. 2006, **12**, 1598.
- [4] Kuś J., *Uwarunkowania i możliwości wzrostu produkcji rzepaku na cele energetyczne na Lubelszczyźnie*, 1-10, www.oze.bpp.lublin.pl/dokumenty/konf/ref/06.J.K.pdf.
- [5] Korycińska A., *Rynek rzepaku*, www.kzpr.com.pl/.
- [6] Kotowski W., *Rozwój biopaliw – efektywniejsze rolnictwo, cz. 1*, http://www.ekoenergia.pl/index.php?id_akt=417&pplik=Rozwoj_biopaliw_-_efektywniejsze_rolnictwo_cz.1.html.
- [7] Tys J., Piekarski W., Jackowska I., Kaczor A., Zajac G., Starobrat P., *Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku*, Acta Agrophys. 2003, **99**, 1.
- [8] Pauksza D., *Kompozyty otrzymywane z materiału lignocelulozowego ze słomy rzepakowej oraz z polimerów termoplastycznych*, „Rośliny Oleiste” 2005, **2**, 489, abstrakt, <http://www.ihar.poznan.pl/XXVI-2pl-abs.htm>.
- [9] Cieślowski B., Łapczyńska-Kordon B., Knapik P., *Analiza energetyczna mieszaniny paliw stałych z udziałem biokomponentu*, Inż. Roln. 2006, **13**, 55.
- [10] Adamiak A., http://www.kzpr.com.pl/index.php?option=com_content&task=view&id=70&Itemid=60.
- [11] Küçük M.M., Demirbaş A., *Biomass conversion processes*, Energ. Convers. Manage. 1977, **38**, 151.
- [12] Okkerse C., Van Bekkum H., *From fossil to green*, Green Chem. 1999, **1**, 107.
- [13] Danner H., Braun R., *Biotechnology for the production commodity chemicals from biomass*, Chem. Soc. Rev. 1999, **28**, 395.

- [14] Yaman S., *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*, *Energ. Convers. Manage.* 2004, **45**, 651.
- [15] Huber G.W., Iborra S., Corma A., *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*, *Chem. Rev.* 2006, **106**, 4044.
- [16] Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K., *Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, **39**, 2883.
- [17] Kruse A., Gawlik A., *Biomass conversion in water at 330-410°C and 30-50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42**, 267.
- [18] Kamio E., Takahashi S., Noda H., Fukuhara C., Okamura T., *Liquefaction of cellulose in hot compressed water under variable temperatures*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**, 4944.
- [19] Hashaikheh R., Fang Z., Butler I.S., Hawari J., Kozinski J.A., *Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion*, "Fuel" 2007, **86**, 1614.
- [20] Matsunaga M., Matsui H., Otsuka Y., Yamamoto S., *Chemical conversion of wood by treatment in semi-batch reactor with subcritical water*, *J. Supercrit. Fluids* 2008, **44**, 364.
- [21] Garrote G., Yanez R., Alonso J.L., Parajo J.C., *Coproduction of oligosaccharides and glucose from corncobs by hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, **47**, 1336.
- [22] Kong L., Li G., Wang H., He W., Ling F., *Hydrothermal catalytic conversion of biomass for lactic acid production*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008, **83**, 383.
- [23] Holliday R.L., King J.W., List G.R., *Hydrolysis of vegetable oils in sub- and supercritical water*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, **36**, 932.
- [24] Yoshida H., Tavakoli O., *Sub-critical water hydrolysis treatment for waste squid entrails and production of amino acids, organic acids, and fatty acids*, *J. Chem. Eng. Jpn.* 2004, **37**, 253.
- [25] Lamoolphak W., Goto M., Sasaki M., Suphantharika M., Muangnapoh C., Prommuang C., Shotipruk A., *Hydrothermal decomposition of yeast cells for production of proteins and amino acids*, *J. Hazard. Mater.* 2006, **B137**, 1643.
- [26] Tavakoli O., Yoshida H., *Conversion of scallop viscera wastes to valuable compounds using sub-critical water*, *Green Chem.* 2006, **8**, 100.
- [27] Sereewatthanawut I., Prapintip S., Watchirarujj K., Goto M., Sasaki M., Shotipruk A., *Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis*, *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 555.
- [28] Lamoolphak W., De-Eknamkul W., Shotipruk A., *Hydrothermal production and characterization of protein and amino acids from silk waste*, *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 7678.
- [29] DzU z dnia 24 grudnia 2004 r., Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 2 grudnia 2004 r.
- [30] NREL, http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
- [31] ASTM, <http://www.astm.org/>.
- [32] AOAC, <http://www.aoac.org/>.
- [33] NFTA, <http://www.foragetesting.org/index.php?page=about>.
- [34] Van Soest P.J., Robertson J.B., Lewis B.A., *Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition*, *J. Dairy Sci.* 1991, **74**, 3853.
- [35] Van Eys J.E., Offner A., Bach A., *Metody analityczne oceny jakości surowców sojowych w przemyśle paszowym. Podręcznik dla praktyków*, <http://www.asaim-europe.org/pdf/PodrecznikAnalizJakosciowych.pdf>.
- [36] PN-ISO 771, 2000.
- [37] Ehrman T., LAP-001, 1994, <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~lorre/16/research/LAP-001.pdf>.
- [38] PN-ISO 749, 2001.

- [39] ASTM D 1102-84, <http://www.astm.org/>.
- [40] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sliter J., Templeton D., NREL/TP-510-42622, 2008, http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
- [41] PN-EN ISO 20483, 2007.
- [42] ASTM D 1107-56, <http://www.astm.org/>.
- [43] PN-EN 734-1, 2000.
- [44] PN-EN ISO 734-1, 2008.
- [45] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D., NREL/TP-510-42618, 2008, http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.
- [46] Romkaew J., Nagaya Y., Goto M., Suzuki K., Umezaki Y., *Pod dehiscence in relation to chemical components od pod shell in soybean*, Plant Prod. Sci. 2008, **11**, 278.
- [47] ASTM D 1104-56, <http://www.astm.org/>.
- [48] ASTM D 1103-60, <http://www.astm.org/>.
- [49] ASTM 1110-56, <http://www.astm.org/>.
- [50] Abreu J.M.F., Bruno-Soares A.M., *Characterization and utilization of rice, legume and rape straws*, 39-51, <http://ressources.ciheam.org/om/pdf/b17/98606149.pdf>.
- [51] Paukszta D., *Skład chemiczny zdrewniałej części łodygi słomy rzepakowej*, „Rośliny Oleiste” 2006, **1**, 143, abstrakt, <http://www.ihar.edu.pl/biblioteka/index.php>.
- [52] Adams G.A., Bishop C.T., *Polysaccharides associated with alpha-cellulose*, “Nature” 1953, **172**, 28.
- [53] Walisiewicz-Niedbalska W., Kijeński J., Lipkowski A.W., Różycki K., *Postępy w rozwoju badań nad otrzymywaniem biodiesla*, Przem. Chem. 2006, **85**, 1586.
- [54] Krzywdą J., *Wykorzystanie makuchu rzepakowego w żywieniu zwierząt gospodarskich*, 1-8, <http://www.bielmar.pl/bielmar/obrazki/pliki/File/Wykorzystanie%20makuchu.pdf>.

THE INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF WASTE RAPESEED BIOMASS AS A RAW MATERIAL FOR SYNTHESIS OF USEFUL CHEMICAL BIOPRODUCTS UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS. PART 1. CLASSICAL ANALYTICAL METHODS

Summary: The aim of this investigation is to explore the potential of waste rapeseed biomass (straw, oil cake, pulp) for projected thermochemical conversion under hydrothermal conditions. For the determination of biomass chemical composition and the content of different fractions chemical and instrumental methods were used. The high content of hemicellulose and cellulose in straw makes it suitable raw material for production of oligo- and monosaccharides and other useful products of their degradation like aldehydes, ketones carboxylic acids during its hydrothermal depolymerization. Rapeseed pulp from oil production contains large amount of proteins and can be transformed to soluble proteins and amino acids. The rapeseed oil cake due to the crude fat content can be used for fatty acids production. Investigation methods of chemical composition of waste rapeseed biomass and solid and fluid fractions of its hydrolysis will be applied as an instrument for optimization and control of its hydrothermal degradation processes.