

PROIZVODNJA BIODIZELSKOG GORIVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

PRODUCTION OF BIODIESEL FUEL FROM RAPE SEED IN REPUBLIC OF CROATIA

Tajana Krička, N. Voća, Ž. Jukić

Stručni članak
UDK: 636.085.14.086.72.
Primljeno: 20. travanj 2001.

SAŽETAK

Biodizel je motorno gorivo koje se dobiva iz repičnog ulja ili drugih biljnih ulja esterifikacijom s metanolom. Ima svojstva jednaka onima koja ima klasični dizel dobiven iz mineralnih ulja, a koristi se kao zamjena mineralnog dizela ili u određenoj smjesi s njim. Današnji sve zahtjevniji ekološki standardi, kao i obveze smanjivanja emisije stakleničkih plinova daju snažan poticaj njegovoj proizvodnji i korištenju u europskim državama.

Podršku za proizvodnju biodizelskog goriva u nas dala je Vlada Republike Hrvatske, unutar Nacionalnog energetskog programa BIOEN, krajem prošle godine.

U posljednjih trideset godina selekcijskim radom stvoreni su kultivari uljane repice s povoljnim sadržajem masnih kiselina i dobre kakvoće sačme. Smanjen je sadržaj nepoželjne eruka kiseline ispod 2% i visokonezasićene kiseline ispod 10%, a povećan je sadržaj poželjnih, oleinske (iznad 60%) i linolne (iznad 15%). Time se vrijednost ulja uljane repice izjednačila s biljnim uljima najbolje kakvoće. Uz to i sačma (nakon ekstrakcije ulja iz zrna) sadrži 35 do 40% sirovih bjelančevina vrlo povoljnog aminokiselinskog sastava za krmne smjese. Ovi "0" kultivari uvedeni su u našu proizvodnju 1979. godine. Daljnjim oplemenjivanjem stvoren je "00" kultivar u kojem je daljnjim oplemenjivanjem smanjen sadržaj glukozinolata u sačmi s preko 150 $\mu\text{mol/g}$ na današnjih 20 do 25 $\mu\text{mol/g}$. Novi "00" kultivari sadrže ispod 0,1% eruka kiseline i 8 do 12 $\mu\text{mol/g}$ glukozinolata, što daje dobru kakvoću ulja i sačme dobivenih od uljane repice. Daljnja poboljšanja nastaju uzgojem novih "000" kultivara. U skladu s poboljšanjem u studiji se detaljnije objašnjava razlika između sačme, pogača i ljuske, te njihove hranidbene vrijednosti u krmnim smjesama.

Ključne riječi: biodizel, uljana repica, pogača

Prof. dr. sc. Tajana Krička, Neven Voća, dipl. ing., Mr. sc. Željko Jukić, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport, Svetošimunska 25, Zagreb - Hrvatska - Croatia.

UVOD

Uljana repica (*Brassica napus* L.ssp.oleifera) se u Hrvatskoj, do sada, uglavnom uzgajala za dobivanje konzumnog ulja i sačme. Njezino sjeme sadrži 40 do 48% ulja i 18 do 25% bjelančevina. U zadnje vrijeme, oplemenjivačkim radom stvoreni su novi kultivari uljane repice ("00" kultivari) koji imaju poboljšanu kakvoću ulja i sačme. U trigliceridima ovih kultura umjesto eruka kiseline, dominantna je (preko 60%) poželjna oleinska kiselina. Smanjen je sadržaj linolenske kiseline (ispod 10%), a povećan sadržaj linolne kiseline na 18 do 20%. Ova promjena sastava masnih kiselina povećala je konzumnu vrijednost ulja i izjednačila ga s biljnim uljima najbolje kakvoće. Ovi noviji kultivari su potrebne kakvoće i za dobivanje biodizela.

ULJANA REPICA

Posljednja tri desetljeća dogodile su se znatne promjene u kakvoći ulja i sačme uljane repice. Intenzivnim oplemenjivačkim radom selekcionara stvoreni su kultivari potpuno izmijenjenog sastava masnih kiselina i kakvoće sačme. Krajem 70-tih godina stvoreni su oplemenjivačkim radom, najprije u Kanadi, a zatim i u Europi kultivari sa smanjenim sadržajem nepoželjne eruka kiseline ispod 2% i visokozasićene linolenske kiseline ispod 10%, a povećan je sadržaj poželjnih, oleinske (iznad 60%) i linolne (iznad 15%). Ta promjena sastava masnih kiselina povećala je konzumnu vrijednost ulja uljane repice i izjednačila ga s biljnim uljima najbolje kakvoće (Schlesinger, 1987.; Mustapić, Pospišil 1995.). Ovi kultivari označeni su kao "0"-kultivari, a na temelju brojnih ispitivanja uvedeni su i u našu proizvodnju 1979. godine (Mustapić i sur., 1984.; 1985.; 1988.; Farkas i sur., 1979.; Eberhart, 1980.). Nakon ekstrakcije ulja iz sjemena repice zaostaje sačma koja sadrži 35 do 40% sirovih bjelančevina vrlo povoljnog aminokiselinskog sastava, po čemu je dobra komponenta za krmne smjese. Njezino korištenje kao izvora bjelančevina u krmnim smjesama bilo je doskora također ograničeno zbog relativno visokog sadržaja goitrogenih tvari - glukozinolata u njezinom sastavu. Smanjenje sadržaja

glukozinolata u sačmi s nekadašnjih preko 150 $\mu\text{mol/g}$ na današnjih 20 do 25 ($\mu\text{mol/g}$) postignuto je opet oplemenjivanjem ove kulture i stvaranjem "00" - kultivara. U znanosti i struci praćene su ove promjene i 1993. godine u Republici Hrvatskoj obavljena je i druga izmjena asortimana, tj. "0"-kultivari zamijenjeni su s "00"-kultivarima koji imaju smanjen sadržaj glukozinolata (Mustapić i sur., 1993.; 1994.; Pospišil i sur., 1997.). Uvođenjem "00"-kultivara zadržana je postignuta kakvoća ulja, a značajno se povećala kakvoća sačme, što je omogućilo njeno korištenje u krmnim smjesama u znatno većoj količini (Gross, 1988.; Mustapić i sur., 1994.; Janječić, 1998.). Novi "00"-kultivari uljane repice sadrže ispod 0,1% eruka kiseline i 8 do 12 μmol glukozinolata/g sjemena, što ih čini pogodnim za hranidbu životinja. Povećanje sadržaja energije u sačmi uljane repice može se provesti tehnološkim postupcima: uklanjanjem ljuske od sjemena, frakcioniranjem ili uzgojem novih kultivara ("000") sa smanjenom razinom vlaknine i tanina (Kolodziej, 1995.; Jamroz, 1995.).

BIODIZELSKO GORIVO

Metilni ester repičinog ulja (MERU), komercijalno nazvan biodizel, dobiva se iz ulja uljane repice ili recikliranog otpadnog jestivog ulja. Kemijski se biodizel opisuje kao monoalkoholni ester. Kroz proces esterifikacije, biljno ulje reagira s metanolom i natrijevim hidroksidom kao katalizatorom, te nastaje ester masnih kiselina zajedno s ostalim nusproduktima: glicerolom, gliceridskim talogom i sapunom. Biodizel pripada skupini derivata srednje dugih, C16 do C18-lančanih masnih kiselina. Te molekule pokazuju strukturnu sličnost s molekulama mineralnog dizelskog goriva.

U reakciji preesterifikacije kroz zamjenu trovalentnog alkohola glicerola s jednovalentnim alkoholom metanolom nastaju tri molekule metilnog estera masnih kiselina. Novostvoreni ester ima niži viskozitet od neesterificiranog repičinog ulja. Kod te reakcije oslobađa se glicerol koji se kao takav ili pročišćen koristi u farmaceutskoj industriji, industriji lakova i boja i u duhanskoj industriji.

POGAČA I SAČMA U HRANIDBI ŽIVOTINJA

Proizvodi i nusproizvodi industrije ulja koji se koriste u hranidbi životinja jesu pogače, sačme i ljsuke. Pogače su proizvodi dobiveni tještenjem (hidraulički ili mehanički) tehnički pripremljenog (oljuštenog, mljevenog, zagrijavanog i sl.) sjemena, klica ili jezgara u proizvodnji ulja.

Sačme su proizvodi dobiveni ekstrakcijom tehnički pripremljenog (oljuštenog, mljevenog, zagrijavanog i tiještenog) sjemena, klica ili jezgara u proizvodnji ulja. Ljsuke su vlaknasti omotači zrna uljarica s manjim udjelom ulja i sirovih bjelančevina, a upotrebljavaju se kao balast pri izradi krmnih smjesa.

Sačme i pogače koje se koriste u hranidbi životinja moraju udovoljiti ovim općim uvjetima:

- miris im mora biti svojstven sirovini od koje su nastale, u njima ne smije biti truleži, ne smiju biti užegle i ne smiju sadržavati otapala kojima je obavljena ekstrakcija;

- ne smiju sadržavati više od 1% stranih primjesa, a ako su od oljuštena orašca udio stranih primjesa može biti do 2%;

- ne smiju sadržavati štetne tvari u količinama većim od dopuštenih.

Važno je istaknuti da Republika Hrvatska godišnje troši 76405 t repičine sačme, za što izdvaja oko 144 256 000 kuna (HGK, 2000.).

UTJECAJ NA OKOLIŠ

Usprkos stalnom razvitku tehnologija za smanjenje emisija, količine različitih onečišćujućih tvari te razina ukupnog onečišćenja stalno se povećavaju.

Pri ocjeni utjecaja na okoliš proizvodnje energije iz različitih goriva najčešće se promatraju emisija sumpor (IV) oksida (SO₂), dušičnih oksida (NO_x) i čestica. Izgaranjem fosilnih goriva dolazi, međutim, do emisije niza drugih štetnih spojeva, među kojima je najznačajnija emisija teških kovina, koja je kod izgaranja biodizela zanemariva.

Tablica 1. Dopušten udio pojedinih tvari u sačmama i pogačama za hranidbu životinja (Pravilnik o kakvoći stočne hrane, 1998.)

Table 1. Tollerated share of some substances in pellets and cakes for feeding animals (Regulations on livestock feed quality, 1998)

Proizvod i nusproizvod Product and by-product	Opis proizvoda i nusproizvoda Description of product and by-product	Sirove bjelančevine najmanje Raw proteins min %	Vlaknina do % Fiber up to %	Sirova vlaknina do % Raw fiber up to %	Sirova mast do % Raw fat up to %	Pepeo do % Ash up to %
Pogača od uljane repice Oil rape meal	Proizvod dobiven tještenjem sjemena uljane repice (<i>Brassica napus oleifera</i> , <i>Brassica napus L. Var. Glauca</i>) i ogrštice (<i>Brassica rapa oleifera</i>); boja je zeleno žuta; botanička čistoća najmanje 94% Product obtained by pressing oil rape seed and rape; greenish-yellow in colour; botanical purity min 94%	27	12	12	7	8
Sačma od uljane repice Oil rape seed cake	Proizvod dobiven ekstrakcijom uljane repice sa smanjenim udjelom glukozinolata do 30 milimol/kg; botaničke čistoće najmanje 94% Product obtained by oil rape extraction with reduced share of glucosinolates up to 30 millimol/kg; botanical purity min. 94%	34	12	12	2	9

Tablica 2. Usporedba nutritivnih vrijednosti ekstrahirane sojine sačme s ekstrahiranom sačmom i pogačom uljane repice (Oleoprogramme, 1996.)

Table 2. Comparison of nutritive value of extracted soybean meal with extracted oil seed meal and cake (Oleoprogramme, 1996)

Parametar kakvoće Quality parameter	Mjerna jedinica - Unit of measure	Stočna hrana - Livestock feed		
		Sačma ekstrahirane soje - Extracted soybean meal	sačma ekstrahirane uljane repice Extracted oil rape meal	Pogača uljane repice Oil rape cake
Suha tvar - Dry matter	%	88.1	89.3	91.5
Dušične tvari - Nitric matters	g/kg	492.6	372.1	336.9
Mast - Fat	g/kg	18.5	19.6	161.9
Pepeo - Ash	g/kg	72.5	77.3	65.2
Vlaknina - Fibers	g/kg	74.6	133.2	114
Lizin - Lisyine	g/kg	28.6	22.0	16.7
Metionin - Methionine	g/kg	6.1	7.0	5.3
Cistin - Cystine	g/kg	6.8	8.5	7.7
Treonin - Treonine	g/kg	20.5	16.9	13.6
Saharosa - Saccharose	g/kg	96.3	105.6	92.1
Škrob - Starch	g/kg	66.8	62.4	50.7
Kalcij - Calcium	g/kg	4.0	8.0	5.9
Fosfor - Phosphorus	g/kg	7.2	12.5	10.4
Natrij - Sodium	g/kg	0.4	0.5	0.2
Kalij - Potassium	g/kg	23.8	16.5	15.6
Magnezij - Magnesium	g/kg	3.1	4.9	4.3
Mangan - Manganese	mg/kg	44.0	65.2	55.1
Cink - Zinc	mg/kg	60.6	66.4	62.5
Bakar - Copper	mg/kg	20.3	8.1	5.3
Kadmij - Cadmium	mg/kg	0.1	0.1	0.1
Krom - Chromium	mg/kg	-	0.7	-

U Hrvatskoj do sada analize korištenja biodizela nisu provedene, pa se ovdje navode nedavno objavljeni rezultati iz SAD-a.

Korištenje B100 smanjuje emisiju NO_x za 13,35%, dok se pri korištenju mješavine B20 ukupna emisija NO_x smanjuje za 2,67%. Pri korištenju B100 značajno se smanjuje emisija brojnih štetnih tvari kao što su krute čestice (32%), ugljik (II) oksid (35%) te SO_x (8%). Ukoliko se promatra samo emisija ispušnih plinova iz vozila, korištenje B100 potpuno eliminira emisija SO_x. Emisija hidrokarbonata (HC) pri korištenju B100 manja je za 37% (Sheehan i sur., 1999.).

Njemačka udruga za dobavu uljnih i bjelančevinastih biljaka u svojim brošurama izvještava da testovi provedeni na 54 različita dizel motora pokazuju da je emisija CO manja za 10 do 12%, HC 10 do 35%, krutih čestica 24 do 36% i čađe za 50 do 52%. Emisija NO_x je veća za 8 do 12%. Drugi izvori iz SAD-a pokazuju da je emisija CO manja za 21%, HC za 47% i čestica za 31%, a da se smanjuje i emisija NO_x za nekoliko postotaka. Neupitno je, dakle smanjenje emisije sumpor (IV) oksida jer biodizel nema sumpora, pogotovo u odnosu na dizel gorivo koje se koristi kod nas i koje ima i do 1% sumpora (UFOP, 2001.).

Tablica 3. Udio repičine pogače u krmnim smjesama (Oleoprogramme, 1996.)**Table 3. Rape cake share in feed mixtures (Oleoprogramme, 1996)**

Krmne smjese za Feed mixtures for:	Udio repičine pogače u smjesi Rape cake share in mixture (%)
Svinje – Pigs	5
Nesilice – Layers	3
Brojlere - Broilers	5
Krave muzare - Milk cows	15
Tovna goveda - Fattening cattle	10
Rasplodna goveda - Breeding cattle	10

ZAKLJUČAK

Proizvodnjom biodizelskog goriva postižu se brojni višestruko povoljni učinci: uzgojem uljarica, pogotovo uljane repice, mogu se aktivirati velike, sada neobrađene poljoprivredne površine, proširiti plodored i poboljšati strukturu tla,

preradom uljarica u biodizel, svi nusproizvodi se mogu iskoristiti; sačma ili pogača kao visokobjelančevinasta stočna hrana; glicerol kao energent ili kao sirovina za daljnju preradu; talog se kompostiranjem može preraditi u bioplin ili u organsko gnojivo,

izgaranje biodizela je zdravije po okoliš, jer nastaje manje štetnih plinova,

proizvodnjom biodizela smanjuje se utrošak fosilnih goriva, dobivaju se korisni nusproizvodi i energenti, a otvaraju se i nova radna mjesta.

LITERATURA

1. Farkaš, B., S. Eberhart (1979.): Utjecaj oblika vegetacijskog prostora na prinos novih sorata uljane repice, Agronomski glasnik; br. 5-6, Zagreb.
2. Gross, K. J. (1988): 00 - Rapsschrot in der Futerung, Raps 2.
3. Jamroz, D. (1995.): Primjena repice i njezinih nusproizvoda u hranidbi peradi, Krmiva, 37, Zagreb.

4. Janječić, (1998.): Utjecaj povećane količine kalcija i repičine sačme na tov pilića, Magistarski rad, Agronomski fakultet, Zagreb.
5. Kiš, G. (2000.): Osobno priopćenje autoru, Agronomski fakultet, Zagreb.
6. Kolodziej, J. (1995.): Uljana repica "00" u hranidbi domaćih životinja u Poljskoj (preživači, svinje, perad), Krmiva 37, Zagreb.
7. Ministarstvo poljoprivrede i šumarstva, (1998.): Pravilnik o kakvoći stočne hrane, Narodne novine, Glasilo 98/0307.
8. Mustapić, Z., B. Kunšten, A. Radaković (1984.): Analiza proizvodnje uljane repice u 1983. godini i mogućnosti povećanja površina i prinosa u godini 1984, Poljoprivredne aktualnosti, br. 4-5, Zagreb.
9. Mustapić, Z., S. Gašperov (1985.): Problemi tehnologije proizvodnje uljane repice u cilju daljnjeg povećanja prinosa, Poljoprivredne aktualnosti, br. 1-2, Zagreb.
10. Mustapić, Z., V. Hrust (1988.): Utjecaj suvremenih agrotehničkih mjera na uspješnu proizvodnju uljane repice, Agrohemija, Beograd.
11. Mustapić, Z., M. Pospišil, B. Kunšten (1993.): Tehnologija proizvodnje uljane repice u Hrvatskoj 1992. godine i mogućnosti unapređenja, Poljoprivredne aktualnosti, Vol. 29, Zagreb.
12. Mustapić, Z., M. Pospišil, B. Kunšten (1994.): Mogućnosti korištenja sačme uljane repice "00" - kultura u hranidbi stoke, Poljoprivredne aktualnosti, Vol 29, Zagreb.
13. Mustapić, Z., M. Pospišil (1995.): Kakvoća ulja i sačme novih "00" kultura uljane repice, Sjemenarstvo, Vol. 14, Zagreb.
14. Oleoprogramme, (1996): Industrial use of rape for biodiesel production in the Czech Republic, Praha, The Czech Republic.
15. Pospišil, M., Z. Mustapić, K. Sever (1997.): Prinos i kakvoća novih "00" - kultura uljane repice, Sjemenarstvo, Vol. 14, Zagreb.
16. Schiesinger, V. (1987.): Dosadašnji rezultati u selekciji na kvalitetu ozime uljane repice i ciljevi do 2000 godine, Poljoprivredne aktualnosti, Vol. 28, Zagreb.
17. Sheehan, J. et al., (1999): Life Cycle Inventory of Biodiesel and petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, NREL/SR-580-24089 UC Category 1503, Golden, Colorado.
18. UFOP, 2001, Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V., <http://www.ufop.de/>.

SUMMARY

Biodiesel is engine fuel produced from rapeseed oil or other vegetable oils through the process of methanol esterification. It has the same properties as the standard diesel produced from mineral oils. Biodiesel can be used as the mineral diesel substitute or can be mixed with it. Increasingly demanding ecological standards as well as the obligation to reduce greenhouse effect gas emission have given a powerful boost to production and usage of biodiesel in European countries.

The Government of the Republic of Croatia gave support to biodiesel production last year within the frame of the National Energy Program (BIOEN).

In the last thirty years, plant breeders have created new rapeseed varieties with a favorable fatty acids content and a good meal quality. The undesirable erucic acid content has been lowered to under 2 percent and polyunsaturated acid under 10 percent, whereas the valuable acids content has been increased, also oleic acid (over 60 percent) and linolic acid (over 15 percent). So has the rapeseed oil reached the quality level of the best vegetable oils. Additionally, the meal (after oil extraction from the grain) contains 35-40 percent raw protein of a very good amino acid composition to be used in livestock feed. These zero varieties were introduced in Croatia in 1979. Further breeding efforts resulted in a new variety with a lowered glucosinolate content in the meal from the then 150 $\mu\text{mol/g}$ to today's 20-25 $\mu\text{mol/g}$. The new double zero (00) varieties contain less than 0.1 percent erucic acid and less than 8-12 $\mu\text{mol/g}$ glucosinolate, which results in a good rapeseed oil and meal quality. Further improvements have been made by getting the new triple zero (000) varieties. The study discusses further the differences between the meal, the cake and the bran and their nutritive value in livestock feed.

Key words: biodiesel, rape seed, cake

ISPRAVAK

U časopisu "Krmiva" vol. 44, br. 2; godište 2002. na stranici 78 u rečenici u drugom stupcu 13. (trinaesti) red odozdo, koja započinje "Kada su kasnije..." napisano je "... 1,316 koji..." a trebalo je stajati "... 1, 3 i 6 koji..."

Pogrešno napisana rečenica glasi:

Kada su kasnije imenovani autori programa, bilo je jasno da su programe u ime političke strukture izmijenili autori navedeni pod rednim brojevima 1,316 koji nisu bili u sastavu skupine koja je u tadašnjem Ministarstvu poljoprivrede izradila program (Jurić i sur, 2000., str. 30),

Ispravno napisana rečenica glasi:

Kada su kasnije imenovani autori programa, bilo je jasno da su programe u ime političke strukture izmijenili autori navedeni pod rednim brojevima 1, 3 i 6 koji nisu bili u sastavu skupine koja je u tadašnjem Ministarstvu poljoprivrede izradila program (Jurić i sur, 2000., str. 30),

Uredništvo se ispričava autoru i čitateljima zbog greške koja je nastala nepažnjom.

Uredništvo "Krmiva"