

Zapłata za mleko jest obliczana na podstawie poniższego wzoru:

$$a + b + (-n) c$$

gdzie:

a – ilość centów za kilogram komponentów tłuszczowych, zawartych w mleku skupionym z gospodarstwa;

b – ilość centów za kilogram komponentów białkowych, zawartych w mleku skupionym z gospodarstwa;

c – ilość centów za nie przekroczenie, lub też przekroczenie, limitu objętości skupionego mleka z danego gospodarstwa (odnośnie do nadanej gospodarstwu kwoty mlecznej; limity produkcji mleka dla każdego gospodarstwa zostają określone z początkiem każdego sezonu).

Naliczane są też bardzo duże kary za oddanie do korporacji mleka zawierającego pozostałości antybiotyków, czyli nie przestrzeganie okresu karencji po leczeniu antybiotykami. Kary są tak duże, że farmerzy bardzo rygorystycznie pilnują okresów odizolowania mleka, pozyskiwanego od leczonych zwierząt. Niedopuszczalne jest również karmienie tym mlekiem cieląt, dlatego w całości jest ono niszczone (wylwane).

Literatura: 1. Agritech New Zealand, 2003 – Pasture-based dairying the New Zealand Way; www.agritech.org.nz 2. An History of Technological Innovation in New Zealand, 2003 – The Dairy Industry; www.techhistory.co.nz 3. Dexcel New Zealand, FarmFacts – Kiwifruit as stockfeed; www.dexcel.co.nz 4. Dexcel New Zealand, FarmFacts – Magnesium supplementation; www.dexcel.co.nz 5. Dexcel New Zealand, FarmFacts – Facial eczema-treatment and prevention; www.dexcel.co.nz 6. Fonterra Co-operative Group Ltd, 2004 – Dairying in New Zealand; www.fonterra.co.nz 7. Fonterra Co-operative Group Ltd, 2004 – About Fonterra; www.fonterra.co.nz 8. Livestock Improvement Corporation – Herd testing: Herd testing overview; www.lic.co.nz 9. MAF (Ministry of Agriculture and Forestry of New Zealand), 2001 – Raw milk acceptance; dairy products/ publications/ standards; www.maf.govt.nz 10. McLellan E. – Common diseases: prevention and treatment; www.2farm.co.nz 11. Roche J.R., 2002 – Grass to milk – the New Zealand experience; Countdown to Reform. The Proceedings of the National Dairy Conference, 112-120; Killarney, Ireland, Dexcel, formerly Dairying Research Corporation. 12. Skomiał J., Chachułowa J., Fabijańska M., Sokół J., Rogulski M., Dymnicka M., Arkuszewska E., Sawosz E., Stróżewski J., Krasnodębski R., 1997 – Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo. Wyd. SGGW.

Biogliceryna

Witold Podkówka

Wyższa Szkoła Ochrony Środowiska w Bydgoszczy

Gliceryna, najprostszy alkohol trójwodorotlenowy ($C_3H_8O_3$ -propanotriol-1,2,3) może być pochodzenia naturalnego lub wytwarzany syntetycznie. Gliceryna syntetyczna jest otrzymywana z propylenu, propanu, acetyleny i wielu innych surowców pochodzących z ropy naftowej. Gliceryna pochodzenia naturalnego występuje w tłuszczach zwierzęcych i olejach roślinnych, które zawierają około 10% gliceryny w postaci glicerydów (triacyloglicerole). Otrzymywana jest ona w procesie przerobu tłuszczów zwierzęcych i olejów roślinnych na oleochemikalia, np. w procesie przetwarzania oleju rzepakowego na biodiesel – paliwo ekologiczne do silników wysokoprężnych [10].

Gliceryna syntetyczna i naturalna mają analogiczną budowę chemiczną i właściwości fizyczne, jednak ich wykorzystanie jest różne. Gliceryna syntetyczna wykorzystywana jest głównie do wyrobu nitrogliceryny (gliceryna dynamitowa), farb graficznych, barwników dla przemysłu chemicznego, płynów do chłodziwy, spryskiwaczy szyb samochodowych i innych. Gliceryna naturalna, określana terminem „przyjazna dla środowiska”, wykazuje szereg ciekawych właściwości, dlatego jest wykorzystywana w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, tytoniowym, paszowym, do produkcji biomasy, jak również do produkcji farb ekologicznych i w wielu innych dziedzinach [11].

W odróżnieniu od gliceryny syntetycznej, glicerynę otrzymywaną w procesie przetwarzania olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych na biopaliwo nazywa się „biogliceryną”.

Biogliceryna z oleju rzepakowego

W wyniku reakcji oleju rzepakowego z metanolem i wodorotlenkiem potasu powstają dwie fazy, które różnią się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Faza górna – paliwowa, to estry metylowe kwasów tłuszczowych (RME), które po oczyszczeniu są wykorzystywane jako paliwo do silników wysokoprężnych. Faza dolna – glicerynowa, składa się z glicerolu, metanolu, mydeł, wodorotlenku potasu, wody i innych zanieczyszczeń. Metanol zostaje oddestylowany, zaś pozostałość jest poddawana wykwazaniu mydeł przy pomocy kwasu solnego lub fosforowego. Po tym procesie pozostaje gliceryna techniczna, która zawiera 70-80% glicerolu, chlorki potasu względnie fosforany, wodę i inne zanieczyszczenia. Ilość gliceryny technicznej stanowi 20-25% w stosunku do wyprodukowanego biopaliwa z oleju. Gliceryna techniczna poddawana jest procesowi destylacji, co pozwala na uzyskanie gliceryny destylowanej o zawartości 95-100% glicerolu czystego. Ilość gliceryny destylowanej stanowi około 10% w stosunku do wyprodukowanego biopaliwa z oleju [11].

Proces otrzymywania biogliceryny można w uproszczony sposób zapisać:

olej rzepakowy + metanol + katalizator = estry metylowe kwasów tłuszczowych (RME) + gliceryna + mydła + inne związki.

Bilans materiałowy (przybliżony) przedstawia się następująco: 1000 kg oleju rzepakowego + 200 kg metanolu (dodany w nadmiarze) + 5,5 kg KOH = 1038 kg fazy estrowej, która zawiera 997,7 kg RME + 167,5 kg fazy glicerynowej. Faza glicerynowa zawiera 99,7 kg gliceryny czystej, 60 kg metanolu i około 8% mydeł, KOH, wody i innych zanieczyszczeń [11]. Z przybliżonego bilansu ilościowego wynika, że mamy do czynienia z korzystną wymianą metanolu na glicerynę. Z 1 kg użytego do wytwarzania RME metanolu uzyskuje się od 0,5 do 1 kg gliceryny czystej. Jest to korzystna zamiana metanolu na glicerynę, mając na uwadze nakłady finansowe.

Cena 1 kg metanolu wynosi 0,3 euro, zaś cena 1 kg czystej gliceryny wynosi 1,0-1,2 euro [4].

Stosując olej rzepakowy rafinowany, o niskiej liczbie kwasowej (poniżej 3), uzyskuje się nie tylko lepsze biopaliwo, lecz również glicerynę o lepszych parametrach i łatwiejszą do oczyszczenia [11].

Właściwości fizykochemiczne biogliceryny czystej

Biogliceryna jest cieczą bezwoną, bezbarwną, syropową, o słodkawym smaku, nietoksyczną, niedrażniącą, kompatybilną z wieloma związkami chemicznymi, stabilną w czasie przechowywania, bezpieczną dla środowiska. Szybko ulega degradacji w przypadku rozlania. Nie zagraża glebie i wodom gruntowym. Posiada silne własności higroskopijne. Przechowywana przy dostępie powietrza wchłania wilgoć. Dodana do wody obniża jej temperaturę krzepnięcia. Temperatura topnienia wynosi 18,18°C, wrzenia 290°C, zamarzania -60°C, samozapłonu 410°C, a więc jest bezpieczna przy przechowywaniu. Gęstość przy temperaturze 20°C wynosi 1,249-1,260 kg/l, co znaczy, że 1 kg ma objętość 0,816-0,793 litra [11]. Właściwości biogliceryny farmaceutycznej podano w tabeli 1.

Tabela 1
Właściwości biogliceryny farmaceutycznej

Cecha	Wartość
Gęstość w temperaturze 20°C (g/cm ³)	1,224 – 1,260
Współczynnik załamania światła	1,470 – 1,475
Zawartość glicerolu (% m/m)	minimum 95,0
Barwa	bezbarwna
Zapach	bez zapachu
Zawartość popiołu siarczynowego (% m/m)	0,01
Zawartość wody (% m/m)	maksimum 2,0
Chlorki (ppm)	maksimum 10
Kwasowość (ilość ml 1M NaOH)	maksimum 0,2
Zawartość chlorowcopochodnych (ppm)	maksimum 35
Aldehydy (ppm)	maksimum 10
Zawartość estrów (ilość ml 0,1M HCl)	8 – 10
Cukier	brak
Zawartość metali ciężkich w przeliczeniu na Pb (ppm)	5
Zawartość arsenu (ppm)	1

Oznaczenia parametrów zgodnie z wymaganiami European Pharmacopoeia 5.0

Biogliceryna w przemyśle

Biogliceryna jest szeroko stosowana w przemyśle spożywczym, jako środek nawilżający w wyrobach piekarniczych (np. wyroby cukiernicze zachowują dłużej wilgotność, co powoduje ich świeżość). Stosowana jest jako rozpuszczalnik barwników, środków smakowych i zapachowych stosowanych przy wytwarzaniu żywności. Może być stosowana jako środek słodzący. Ma właściwości wygładzające, a w procesach kondyzowania i wymrażania opóźnia krystalizację cukru. Pochodne biogliceryny – poliglicerole i ich estry, stanowią ważny składnik szorteningów i margaryn.

W przemyśle tytoniowym jest stosowana do spryskiwania liści tytoniu, w celu zapobiegania ich kruszeniu. Pochodne biogliceryny spełniają rolę plastyfikatora w filtrach papierosowych.

W przemyśle kosmetycznym stosowana jest jako środek zmiękczący, łagodzący i przeciwzapalny, rozpuszczalnik do przygotowywania wyciągów, substancja pochłaniająca wilgoć. Zapobiega wysychaniu preparatów kosmetycznych. Jest również składnikiem past do zębów. Pochodna glicerolu –

dihydroksyaceton jest składnikiem samoopalających preparatów kosmetycznych [1].

W przemyśle farmaceutycznym pochodna kwasu azotowego pod nazwą „nitrogliceryna” jest stosowana jako lek nasecowy. Sama biogliceryna jest składnikiem eliksirów, wyciągów alkoholowych, syropów przeciwkaszlowych, a także maści. Stosowana jest jako plastyfikator do powlekania rozpyłowego tabletek, perełek, granulek. Przy mieleniu na mokro i frakcjonowaniu sedymentacyjnym wpływa na redukcję rozmiaru cząstek farmaceutyków w postaci proszku [11].

Biogliceryna w żywieniu zwierząt

Unia Europejska w 1999 roku dopuściła bioglicerynę (propantriol-1,2,3) pochodzenia roślinnego, jako energetyczny dodatek paszowy dla zwierząt [2]. Do produkcji RME wykorzystywane są tłuszcze zwierzęce, takie jak: łój bydlęcy, słonina wieprzowa, tran rybi, jak również tłuszcze posmażalnicze. W tym przypadku w procesie metanolizy uzyskuje się bioglicerynę pochodzenia zwierzęcego. Zgodnie z obowiązującymi przepisami istnieje zakaz stosowania produktów pochodzenia zwierzęcego w żywieniu zwierząt. Z tych względów biogliceryna pochodzenia zwierzęcego nie powinna być stosowana jako dodatek energetyczny dla zwierząt. Również biogliceryna uzyskiwana z tłuszczów posmażalniczych nie powinna być stosowana w żywieniu zwierząt, ponieważ w procesie smażenia żywności, w temperaturze około 190°C, tłuszcze mogą ulegać hydrolizie, oksydacji, polikondensacji, polimeryzacji i innym reakcjom chemicznym.

Wartość energetyczną biogliceryny roślinnej przy gęstości 1,25-1,27 przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Wartość energetyczna biogliceryny roślinnej

Wyszczególnienie	Zawartość MJ w:	
	1 kg	1 litrze
Drób i trzoda chlewna (EM)	23,9	29,9
Krowy mleczne (NEL)	16,8	21,0
Bydło opasowe (EM)	23,3	29,4

Bioglicerynę zaleca się stosować w żywieniu krów wysokomlecznych, jako dodatek energetyczny w pierwszych 100 dniach laktacji lub przy braku energii w dawce pokarmowej. Jest ona związkiem glukoplastycznym, substratem do tworzenia glukozy. Jest szybko wchłaniana w żwacz, co powoduje małe straty, które mogą być powodowane działalnością mikroorganizmów żwaczowych. Wyrównuje niedobór energii, dlatego może być stosowana jako dodatek przeciw keteozie (acetonemii). Jej słodki smak powoduje zwiększone pobieranie paszy. Dzienna dawka dla krowy wynosi 200-250 g, czyli 0,16-0,20 litra [3].

Biogliceryną pochodzenia roślinnego, po rozcieńczeniu wodą w stosunku 1 do 1, czyli 1 litr gliceryny i 1 litr wody, po wymieszaniu polewa się bezpośrednio pasze objętościowe – kisonki w żłobie. Przy żywieniu krów w systemie TMR lub PMR biogliceryny się nie rozcieńcza, lecz wylewa na pasze treściwe znajdujące się w komorze wozu paszowego. Rozcieńczoną biogliceryną można polewać pasze objętościowe w wozie paszowym podczas ich mieszania. W okresie letnim

biogliceryna dodana do TMR lub PMR zapobiega utracie wilgoci, zaś zimą zamarzaniu dawki.

Biogliceryna może być stosowana jako wlew bezpośrednio do żwacza, postępuje się analogicznie jak przy glikolu i stosuje te same dawki.

Do celów paszowych dla bydła nie nadaje się gliceryna techniczna – surowa, ze względu na dużą zawartość potasu lub sodu i inne związki. Szczególnie należy zwracać uwagę na zawartość metali ciężkich, jak arsen i ołów, których zawartość przekracza poziom podany dla gliceryny farmaceutycznej. Metale te pochodzą z chemikalii (wodorotlenek potasu, kwas solny lub fosforowy i inne), bowiem do metanolizy są stosowane związki o czystości technicznej, które zawierają wymienione metale ciężkie. Kolor ciemny wskazuje, że jest to gliceryna techniczna, zaś kolor jasny, że mamy do czynienia z gliceryną destylowaną.

Duża zawartości wody (20-30%) w glicerynie technicznej powoduje, że w procesie jej magazynowania istnieje możliwość rozwoju bakterii, grzybów i tworzenia się substancji szlamistych, które osadzają się na dnie zbiornika lub na powierzchni biogliceryny.

W żywieniu tuczników i drobiu (brojlerów) można stosować glicerynę surową, jako dodatek do paszy treściwej w ilości 5-10% [7]. Należy jednak zwracać uwagę na zawartość arsenu i ołowiu, których ilość nie może przekroczyć wartości podanych dla gliceryny czystej. Przeprowadzone badania nie wykazały ujemnego wpływu dodatku do paszy gliceryny surowej ma jakość i skład chemiczny mięsa wieprzowego i drobiowego. Nie wykazano również zmian w składzie kwasów tłuszczowych. Ocena organoleptyczna potwierdziła wysoką jakość kulinarną mięsa.

Wykorzystanie fazy glicerynowej

W dużych zakładach produkujących RME, z fazy glicerynowej oddestylowuje się metanol, który jest ponownie wykorzystywany. W agorafineriach, gdzie nie ma instalacji do odzysku metanolu faza glicerynowa z metanolem ma ograniczone możliwości zastosowania. Może być wykorzystana w rolnictwie, jako dodatek do płynnych nawozów organicznych, np. gnojowicy i obornika. Dodatek fazy glicerynowej do gnojowicy lub obornika uważa się za optymalny w stosunku 1:3, czyli na 1 m³ fazy glicerynowej 3 m³ gnojowicy lub obornika [10]. Znajduje także zastosowanie do spalania w kotłach jako olej opałowy lub do spalania razem ze słomą.

Faza glicerynowa pozbawiona metanolu może być wykorzystywana jako proekologiczny środek powierzchniowo czynny do mycia zabrudzonych powierzchni, np. posadzek hal produkcyjnych, magazynowych, warsztatów naprawczych [4]. Jest także dobrym aktywatorem mielenia cementów, wapna palonego, kamienia wapiennego, dolomitu i innych. W porównaniu do aktywatora produkowanego na bazie glikoli etylenowych, cechuje się wyższą temperaturą wrzenia, mniejszą lotnością, małą możliwością tworzenia mieszaniny wybuchowej w warunkach pracy młyna kulowego, jak również brakiem działania toksycznego. Dodatek fazy glicerynowej jako środka powierzchniowo czynnego powoduje, że na sicie o oczkach 0,06 mm pozostaje mniej surowca mielonego. Obniżenie pozostałości o 1-2% ma istotne znaczenie ze względu na skalę produkcji i zużycie energii. Preparat opracowany w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach na bazie fazy glicery-

nowej otrzymywanej przy produkcji RME był testowany w przemyśle cementowym (cementownia Nowiny, Warta, Ożarów, Odra), w przemyśle wapiennym do mielenia kamienia wapiennego, wapna palonego i wielu innych [5]. Nowy aktywator mielenia oparty na glicerynie jest wykorzystywany do mielenia kamienia wapiennego, zaś uzyskany produkt ma zastosowanie jako nośnik w wielu produktach kosmetycznych (np. pasta do zębów), farmaceutycznych, spożywczych, paszowych.

Krygier i wsp. [6] wykazali, że faza glicerynowa jest dobrym surowcem do produkcji biomasy drożdży na cele paszowe. Wartość opałowa gliceryny surowej wynosi 17,0 MJ/kg i może być ona wykorzystywana jako olej opałowy.

Podsumowanie

Z dokonanego przeglądu literatury dotyczącej wykorzystania fazy glicerynowej – produktu ubocznego powstałego w procesie metanolizy oleju rzepakowego, wynika, że jest ona cennym surowcem. Fazę glicerynową należy rozpatrywać jako produkt równoważny estrom metylowym kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego. Jej wykorzystanie jest uzależnione od stopnia oczyszczenia. Najbardziej wartościowa jest gliceryna czysta, która odpowiada wymaganiom gliceryny farmaceutycznej lub spożywczej. Gliceryna techniczna ma zastosowanie w przemyśle cementowo-wapiennym i innych.

W żywieniu zwierząt można stosować tylko bioglicerynę pochodzenia roślinnego, która spełnia wymagania podane w tabeli 1. Niedozwolone jest stosowanie biogliceryny roślinnej z dodatkiem gliceryny syntetycznej lub otrzymywanej z mieszaniny olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych. Dostawca biogliceryny zobowiązany jest dostarczyć certyfikat stwierdzający, że jest ona wyłącznie pochodzenia roślinnego.

Odzysk gliceryny ma istotne znaczenie przy szacowaniu opłacalności produkcji RME. Przy produkcji z nasion rzepaku paliwa ekologicznego do silników wysokoprężnych należy zagospodarować wszystkie produkty uboczne, to jest wytloki, glicerynę, wolne kwasy tłuszczowe i mydła. Wykorzystując glebę, słońce, powietrze i wodę produkujemy energię i inne produkty ważne dla gospodarki narodowej. Istotnym elementem tego procesu jest jego odnawialność i korzystne oddziaływanie na środowisko.

Literatura: 1. Claude S., 1999 – Fett/Lipid 101, 101-104. 2. Dodatki paszowe, informacja techniczna, Wyd. BASF, 2002. 3. Gosiewski S., 2005 – Pasze Przemysłowe 9, 6-8. 4. Klecan R., 2003 – Agroenergetyka 2, 16-17. 5. Klecan R., 2004 – Faza glicerynowa – aktywator mielenia surowców i produktów nieorganicznych. W: „Biopaliwo - gliceryna - pasza z rzepaku” pod red. W. PodkóWKi, Wyd. ATR Bydgoszcz. 6. Krygier K., Gniewosz M., Błażej S., Cygan I., 2003 – Możliwości wykorzystania drożdży paszowych do utylizacji gliceryny surowej z produkcji biopaliwa. Mat. konf. „Problemy recyklingu”, Rogów, SGGW Warszawa. 7. PodkóWka Z., 2004 – Wykorzystanie nasion rzepaku i produktów ubocznych procesu odolejania i estryfikacji oleju rzepakowego do celów paszowych. W: „Biopaliwo - gliceryna - pasza z rzepaku” pod red. W. PodkóWKi, Wyd. ATR Bydgoszcz. 8. PodkóWka W., 2005 – Wykorzystanie gliceryny z procesu metanolizy oleju rzepakowego na cele przemysłowe i paszowe. Mat. konf. „Problemy recyklingu”, Rogów, SGGW Warszawa. 9. Rafineria Trzebinia, 2005 – Wymagania szczegółowe i metody badań – gliceryna farmaceutyczna 99,7%. 10. Walisiewicz-NieDbalska W., 2004 – Metanolizacja. W: „Biopaliwo - gliceryna - pasza z rzepaku” pod red. W. PodkóWKi, Wyd. ATR Bydgoszcz. 11. Walisiewicz-NieDbalska W., 2004 – Faza glicerynowa. W: „Biopaliwo - gliceryna - pasza z rzepaku” pod red. W. PodkóWKi, Wyd. ATR Bydgoszcz.