



**УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ У ЛЕСКОВЦУ
СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ
ОГРАНАК САНУ У НИШУ**

**Влада Б. Вељковић, Ана М. Марјановић Јеромела,
Милан Д. Костић, Драгана Д. Рајковић, Оливера С. Стаменковић**

**Л А Н И К
Могућности у производњи уља и биогорива**



Лесковац, 2022.



**УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ У ЛЕСКОВЦУ
СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ
ОГРАНАК САНУ У НИШУ**

**Влада Б. Вељковић, Ана М. Марјановић Јеромела,
Милан Д. Костић, Драгана Д. Рајковић, Оливера С. Стаменковић**

**Л А Н И К
Могућности у производњи уља и биогорива**

Лесковац, 2022.

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Аутори:

Дописни члан САНУ Влада Б. Вељковић, ред. проф. у пензији, Универзитет у Нишу,
Технолошки факултет у Лесковцу

Др Ана М. Марјановић Јеромела, научни саветник, Институт за ратарство и повртарство,
Нови Сад

Др Милан Д. Костић, доцент, Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Др Драгана Д. Рајковић, научни сарадник, Институт за ратарство и повртарство, Нови Сад

Др Оливера С. Стаменковић, ред. проф., Универзитет у Нишу, Технолошки факултет
у Лесковцу

ЛАНИК, Могућности у производњи уља и биогорива

Прво издање, 2022. године

Издавачи:

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Српска академија наука и уметности – Огранак САНУ у Нишу

За издаваче: проф. др Драгиша Савић и дописни члан САНУ Влада Вељковић

Главни и одговорни уредник: проф. др Марија Тасић

Рецензенти:

Проф. др Ивана Банковић Илић, Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Проф. др Наташа Ђуришић Младеновић, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет,
Нови Сад

Проф. др Јасна Савић, Универзитет у Београду, Пољопривредни факултет, Београд–Земун

Лектор: Милица Миленковић

Одлуком Наставно-научног већа Технолошког факултета, Универзитета у Нишу, 04-4/104-
XII од 21.12.2022. године, и Одлуком Комисије за руковођење радом Огранка САНУ у Нишу,
1/22-236 од 28.12.2022, публикација је одобрена за штампу као монографија

СР - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

662.756.3

665.32:633.844

ЛАНИК : могућности у производњи уља и биогорива / Влада Б. Вељковић ... [и др.]
. – 1. изд. - Лесковац : Универзитет у Нишу, Технолошки факултет; Ниш : Српска академија
наука и уметности – Огранак САНУ Српска академија наука и уметности – Огранак САНУ у
Нишу, 2022 (Ниш : Unigraf - X-cory). - VIII, 367 стр. : илустр.; 25 cm

Тираж 100. – Напомене и библиографске референце уз текст. - Библиографија: стр. 281-355. -
Summary.

ISBN 978-86-89429-52-7 (УНТФ)

1. Вељковић, Влада Б., 1953- [аутор]

а) Биодизел гориво б) Ланик -- Уље -- Коришћење

COBISS.SR-ID 85977609

Штампарија: Unigraf - X-cory, Ниш

Тираж: 100

ISBN: 978-86-89429-52-7

ПРЕДГОВОР

Од деведесетих година прошлог века, када је уочен велики агроекономски потенцијал ланика као индустријске уљарице, све више расте интересовање за разноврсну употребу читаве биомасе, семена, уља, погаче, сачме и сламе (остатак надземног дела биљке после жетве), као и за производе од ових сировина. Традиционално, уље ланика користи се у мањој мери као јестиво, углавном салатно уље, а више у народној медицини као домаћи лек за стомачне проблеме, одеротине коже, акне, истегнућа и упалне процесе на кожи и оку. Актуелна употреба ланика укључује цео надземни део ове биљке као сировине за производњу широког спектра производа. Најважнији део ланика је семе, али се слама и остаци прераде семена ради добијања уља, погача или сачма, сматрају, такође, вредним сировинама. Као енергетска биљна врста, ланик се користи за производњу биогорива, попут биодизела, млазног биогорива, биоетанола и других. Захваљујући специфичном саставу уља, у порасту је и број истраживања на ланику као сировини за производњу других вредних производа прехранбене, козметичке и хемијске индустрије и као храна за домаће животиње, живину и рибе. Посебан значај придаје се ланику због изузетно великог потенцијала за биорафинеријску производњу биогорива и других високовредних производа.

Ова монографија даје општи преглед производње и употребе ланика као индустријске сировине, пре свега, у производњи биогорива, а затим и других високовредних производа. Прво, описани су таксономска класификација, етимологија, порекло, квалитет семена, привредни значај, морфолошка, биолошка и агрономска својства и технологија производње ланика. Затим је укратко представљено стање технологије у погледу искоришћења генетичких ресурса ланика за истраживање структуре и функције гена и метаболичких путева ради побољшања производње и квалитета уља. Даље, описане су традиционалне и актуелне употребе ланика, уз приказ могућности његовог коришћења у биорафинеријама. У технолошком делу, анализирана је употреба ланика као енергетског усева у производњи биодизела, млазног биогорива, биоетанола и других врста биогорива. У поглављу које се бави производњом уља разматрају се технике добијања уља из семена ланика. Акцент је стављен на претходну обраду семена, технике издвајања уља из семена, оптимизацију, моделовање кинетике и термодинамичку анализу процеса екстракције уља, као и на састав и физичкохемијска својства уља ланика. Након тога, критички се разматра производња биодизела од уља ланика раз-

личитим katalitičkim i nekatalitičkim reakcijama transesterifikacije, uz poreђење њихове ефикасности. Надаље, разматрају се физичкохемијска и горива својства биодизела као транспортног горива и емисије издувних гасова при његовом сагоревању у моторима са унутрашњим сагоревањем, самостално или у мешавини са дизел горивом. У поглављу које се бави производњом млазног биогорива представљене су врсте и својства млазних горива и биогорива, основне сировине за њихову производњу, актуелне и технологије производње у развоју. У посебном поглављу описана је употреба сламе и погаче ланика као чврстог горива, производња биогорива пиролизом сламе и погаче и кatalitičким крековањем уља ланика. Размотрена је, такође, производња биоетанола у оквиру једне биорафинерије засноване на укупној биомаси ланика. На крају, укратко су анализирани техноекономски, еколошки и социолошки аспекти гајења, прераде и употребе ланика. Ова монографија показује да ланик има значајан потенцијал за производњу не само биогорива него и других високовредних производа. Она, такође, указује на потребу за истраживањима која ће бити усмерена ка бољем искоришћењу ове биљне уљане сировине за добијање биогорива и широког спектра производа.

Монографија је базирана на прегледним и оригиналним научним радовима истраживача са Технолошког факултета у Лесковцу, Универзитета у Нишу, и Института за ратарство и повртарство и Института за прехранбену технологију у Новом Саду.* Она је резултат пројекта који је Министарство

* Čanak, P., Jeromela, A. M., Vujošević, B., Kiproviski, B., Mitrović, B., Alberghini, B., Facciolla, E., Monti, A., Zanetti, F., 2020. Is Drought Stress Tolerance Affected by Biotypes and Seed Size in the Emerging Oilseed Crop Camelina? *Agronomy* 10(12), 1856. <https://doi.org/10.3390/agronomy10121856>.

Čanak, P., Zanetti, F., Jovičić, D., Vujošević, B., Miladinov, Z., Stanislavljević, D., Miroslavljević, M., Alberghini, B., Facciolla, E., Marjanović Jeromela, A., 2022. Camelina germination under osmotic stress – Trend lines, time-courses and critical points. *Industrial Crops and Products* 181, 114761. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114761>.

Kuzmanović, B., Petrović, S., Nagl, N., Mladenov, V., Grahovac, N., Zanetti, F., Eynck, C., Vollmann, J., Marjanović Jeromela, A., 2021. Yield-related traits of 20 spring camelina genotypes grown in a multi-environment study in Serbia. *Agronomy* 11, 858. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050858>.

Marjanović Jeromela, A., Cvejić, S., Mladenov, V., Kuzmanović, B., Adamović, B., Stojanović, D., Vollmann, J., 2021. Technological quality traits phenotyping of Camelina across multi-environment trials. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 71:8, 667-673. <https://doi.org/10.1080/09064710.2021.1933162>.

Marinković, P., Marjanović Jeromela, A., Đilvesi, K., 2011. Semenska proizvodnja ozime uljane repice. U: *Semenarstvo*, vol. 2. Milošević, M., Kobiljski, B. (ured.). Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Srbija, p. 445-514.

просвете, науке и tehnološkog razvoja Republike Srbije dodelilo Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, br. 451-03-68/2022-14/ 200133, grupa III 45001, projekta Ф-78, koji finansira Srpska akademija nauka i umetnosti (SANU), projekta 0-14-18 Ogranak SANU u Nišu i projekta Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost, br.142-451-2609/2021-01/02.

Medović, A., Marjanović Jeromela, A., Mikić, A., 2021. An update to the La Tène plant economy in northern Serbia. *Ratarstvo i Povrtarstvo*, 58 (2), 53-65.

Mladenov, V., Marjanović-Jeromela, A., Cvejić, S., Banjac, B., Vollmann, J., Jocić, S., Miladinović, D., 2017. Preliminarna karakterizacija lanika (*Camelina sativa* L.) za potrebe oplemenjivanja u Srbiji. *Selekcija i semenarstvo* 23, 57–66. <https://doi.org/10.5937/SelSem1701057M>.

Nagl N., Kuzmanović B., Zanetti F., Vollmann J., Marjanović Jeromela A., 2022. Genetic variation and relationships among spring camelina (*Camelina sativa*, Brassicaceae) accessions of different origin. *Ratarstvo i povrtarstvo* 59(3). <https://doi.org/10.5937/ratpov59-38897>

Stamenković, O. S., Gautam, K., Singla-Pareek, S., Dhankher, O. P., Djalović, I. G., Kostić, M. D., Mitrović, P. M., Pareek A., Veljković, V. B., 2021. Biodiesel production from camelina oil: present status and future perspectives. *Food and Energy Security* 00:e340. <https://DOI:10.1002/fes3.340>.

Ugrenović, V., Filipović, V., Jevremović, S. Marjanović Jeromela, A., Popović, V., Buntić, A., Delić, D., 2019. Kupusnjače u pokrovnim usevima. *Selekcija i semenarstvo* 15, 1–8. <https://doi.org/10.5937/SelSem1901001M>.

Zanetti, F., Alberghini, B., Marjanović Jeromela, A., Grahovac, N., Rajković, D., Kiproviski, B., Monti, A., 2021. Camelina, an ancient oilseed crop actively contributing to the rural renaissance in Europe. A review. *Agronomy Sustainable Development* 41, 1-18. <https://doi.org/10.1007/s13593-020-00663-y>.

Veljković, V. B., Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S., 2015. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49, 500-516; . <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.097>.

Veljković, V. B., Kostić, M-, Stamenković, O. S., 2022. Camelina seed harvesting, storing, pretreating, and processing to recover oil: a review. *Industrial Crops and Products* 178, 114539. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114539>.

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
2. ЛАНИК: ТАКСОНОМСКА КЛАСИФИКАЦИЈА, ЕТИМОЛОГИЈА, ПОРЕКЛО, КВАЛИТЕТ СЕМЕНА И ПРИВРЕДНИ ЗНАЧАЈ	9
2.1. Ботаничка класификација.....	9
2.2. Етимологија	9
2.3. Порекло	10
2.4. Квалитет семена	11
2.5. Привредни значај	12
3. МОРФОЛОГИЈА, АГРОНОМСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И ТЕХНОЛОГИЈА ПРОИЗВОДЊЕ	15
3.1. Морфолошке и биолошке карактеристике	15
3.2. Агрономске карактеристике	21
3.3. Технологија производње	22
3.3.1. <i>Плодоред</i>	23
3.3.2. <i>Обрада земљишта</i>	23
3.3.3. <i>Ђубрење</i>	24
3.3.4. <i>Сетва</i>	25
3.3.5. <i>Нега и заштита</i>	28
3.3.6. <i>Отпорност према болестима и штеточинама</i>	29
3.3.7. <i>Жетва</i>	32
3.3.8. <i>Чишћење семена</i>	35
3.3.9. <i>Сушење семена</i>	36
3.3.10. <i>Складиштење</i>	36
4. ГЕНЕТИЧКИ ИНЖЕЊЕРИНГ ЛАНИКА РАДИ ПРИМЕНЕ У ПРОИЗВОДЊИ УЉА И БИОГОРИВА	37
4.1. Генетички ресурси ланика.....	38
4.1.1. <i>Геномика ланика</i>	39
4.1.2. <i>Транскриптомика ланика</i>	41
4.1.3. <i>Молекуларни маркери</i>	42
4.1.4. <i>Микро рибонуклеинска киселина</i>	45

4.2. Метаболички инжењеринг ланика ради повећања продукције липида....	45
4.2.1. Повећање масе семена ланика	51
4.2.2. Побољшање садржаја и квалитета липида	53
5. УПОТРЕБА ЛАНИКА	59
5.1. Традиционалне употребе ланика	59
5.2. Актуелне употребе ланика	60
5.3. Будуће биорафинерије засноване на ланику	68
6. ПРОИЗВОДЊА УЉА ЛАНИКА	77
6.1. Претходна обрада семена	85
6.2. Механичко пресовање	86
6.3. Екстракција растварачем	89
6.3.1. Оптимизација, кинетика и термодинамика шаржне екстракције уља из семена ланика растварачем	91
6.4. Савремене технике екстракције растварачем.....	93
6.4.1. Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом.....	93
6.4.2. Ултразвучна екстракција	94
6.5. Двостепени процес: претходно пресовање и екстракција растварачем ...	95
6.6. Поређење различитих техника издвајања уља из семена ланика.....	96
6.7. Рафинација погаче и уља.....	99
6.8. Састав и физичкохемијска својства уља семена ланика	101
6.8.1. Маснокиселински састав уља семена ланика.....	101
6.8.2. Биоактивне компоненте уља и погаче семена ланика	110
6.8.3. Физичкохемијска својства уља ланика	123
7. ПРОИЗВОДЊА БИОДИЗЕЛА ОД УЉА ЛАНИКА.....	129
7.1. Технологије производње биодизела.....	130
7.2. Технолошке руте производње биодизела од уља ланика.....	133
7.2.1. Хомогена базно катализована трансестерификација уља ланика	133
7.2.2. Хетерогена базно катализована трансестерификација уља ланика .	141
7.2.3. Двостепени процеси трансестерификације уља ланика	147
7.2.4. Некатализовани наткритични процеси трансестерификације уља ланика.....	149
7.2.5. Процеси катализовани ензимима	152
7.2.6. Процеси <i>in situ</i>	154
7.3. Поређење различитих поступака производње биодизела.....	154
7.4. Оптимизација производње биодизела од уља ланика	156
7.5. Моделовање кинетике реакције трансестерификације уља ланика	164

7.6. Горива својства биодизела од уља ланика.....	167
7.6.1. Физичкохемијска својства биодизела од уља ланика.....	167
7.6.2. Емисије издувних гасова при сагоревању биодизела од уља ланика	179
8. ПРОИЗВОДЊА МЛАЗНОГ БИГОРИВА ОД УЉА ЛАНИКА.....	185
8.1. Врсте млазних горива.....	188
8.2. Основне сировине за производњу млазног биогорива.....	190
8.3. Врсте млазних биогорива.....	192
8.4. Технологије за производњу млазног биогорива.....	193
8.4.1. Термохемијски процеси.....	199
8.4.2. Биохемијски процеси.....	209
8.4.3. Олефинска метатеза.....	209
8.5. Производња млазног биогорива од уља ланика.....	211
8.5.1. Каталитичко хидропроцесирање уља ланика.....	213
8.5.2. Биорафинерије на бази ланика за производњу млазног биогорива.....	214
8.6. Својства млазних горива и биогорива.....	220
8.6.1. Енергетски садржај.....	222
8.6.2. Термичко-оксидациона стабилност.....	224
8.6.3. Нискотемпературна флуидност.....	224
8.6.4. Испарљивост.....	225
8.6.5. Компатибилност са системом за напајање мотора горивом: бубрење и мазивост.....	226
8.6.6. Карактеристике сагоревања.....	227
9. ПРОИЗВОДЊА ОСТАЛИХ ВРСТА БИГОРИВА ОД БИОМАСЕ ЛАНИКА ТЕРМОХЕМИЈСКОМ КОНВЕРЗИЈОМ.....	237
9.1. Директно сагоревање сламе и погаче.....	239
9.2. Брза пиролиза сламе и погаче.....	243
9.2.1. Пиролиза у реактору са флуидизованим слојем биомасе.....	243
9.2.2. Аблативна пиролиза у реактору са флуидизованим слојем песка.....	245
9.2.3. Пиролиза у реактору са непокретним слојем биомасе.....	249
9.2.4. Пиролиза у реактору са пужним транспортером.....	251
9.2.5. Поређење различитих технологија за производњу биогорива од уља ланика.....	253
9.3. Каталитичко крековање уља ланика.....	254
9.4. Производња биоетанола од биомасе ланика.....	256
9.5. Метаболички инжењеринг микроорганизама за унапређење биорафинерије за добијање биогорива из лигноцелулозне биомасе.....	257

10. ЗНАЧАЈНИ АСПЕКТИ ГАЈЕЊА, ПРЕРАДЕ И УПОТРЕБЕ	
ЛАНИКА.....	269
10.1. Техноекономска питања.....	270
10.2. Процена утицаја производње, прераде и употребе производа од ланика на животну средину	273
10.3. Утицај на људско здравље и квалитет екосистема	278
ЛИТЕРАТУРА.....	281
КРАТАК ПРЕГЛЕД	357
SUMMARY	359
СПИСАК ТАБЕЛА	361
СПИСАК СЛИКА	365

1. УВОД

Економски, еколошки и социјални значај економије засноване на биолошким ресурсима, тзв. биономије,¹ брзо се повећава. У актуелном европском сценарију, производи на бази нафте треба да буду замењени обновљивим производима биљног порекла, уз избегавање коришћења усева који се користе за производњу хране (Chaturvedi и сар. 2019). У овом биономијском сценарију заснованом на коришћењу обновљивих сировина са ниском емисијом гасова са ефектом стаклене баште, уљарице имају значајну улогу. Ова група биљака нуди бројне предности имајући у виду њихову доступност, обновљивост и цену (Monteiro de Espinosa и Meier 2011). Светска производња биљних уља стално расте у последњих двадесет година – са 90,5 милиона тона у 2000/2001. години на 213,2 милиона тона у 2021/2022. години, уз очекивања да се овај тренд раста настави и у будућности (Statista 2022). Од укупне производње биљних уља, око 75% чине главне уљане врсте, као што су соја, уљана репица и уљана палма, док преостала количина уља потиче од мање заступљених уљарица које често карактерише специфичан маснокиселински састав (Righini и сар. 2016). Многе европске земље, поготово земље Источне Европе, користе у исхрани један до два извора биљног уља. Имајући у виду повећане захтеве за количином уља на нивоу Европске Уније, како би се смањила зависност од увоза, саветује се употреба нових алтернативних извора јестивог уља са стабилним квалитетом и конкурентном ценом. Једна од мање заступљених уљаних биљних врста је и ланик [*Camelina sativa* (L.) Crantz], који је препознат као један од главних кандидата за будућу европску биономију, углавном због његовог јединственог повољног маснокиселинског састава, односно високог садржаја полинезасићених масних киселина. Ланик, као један од представника врстама богате породице купусњача,

¹ Биономија је одржива, еколошки ефикасна трансформација обновљивих биолошких ресурса у храну, енергију и друге индустријске производе (Schmid и сар. 2012). Према Европској комисији, овај термин означава економију која користи биолошке ресурсе са копна и мора, као и отпад, укључујући отпад од хране, као сировине за индустрију и производњу енергије; он, такође, покрива употребу био-заснованих процеса за зелене индустрије (European Commission 2012).

одликује релативно низак садржај глукозинолата, који најчешће ограничавају могућности употребе купусњача за исхрану људи и животиња. Иначе, глукозинолати се могу искористити за добијање једињења која делују као биопестициди. Мале потребе за водом и биљним хранивима, висока адаптабилност и толерантност на стресне услове животне средине, као и могућности за разноврсну индустријску примену чине да ова оквиримауљарица постаје све атрактивнија за гајење у светским . Важна предност ратарске производње ланика је и толерантност ове врсте према значајнијим патогенима проузроковачима болести, као што су црна пегавост коју узрокује *Alternaria* sp., или рак стабла до ког доводи *Leptosphaeria maculans*. Такође, постоје генотипови ланика који су толерантни на пламењачу купусњача (*Peronospora parasitica*) и белу трулеж (*Sclerotinia sclerotiorum*), што пружа добру основу за даљи оплемењивачки рад у погледу одабира генотипова, који ће се поред високог приноса и квалитета уља одликовати отпорношћу на највише заступљене патогене. Са развојем побољшаних сорти и технологија гајења, ланик може постати перспективна уљарица са применом у индустрији биогорива¹ (Chaturvedi и сар. 2019). Повећање интересовања за гајењем ланика иде у корак са развојним истраживањима о чему сведочи значајан број пријава и одобрених пројеката за финасирање из ЕУ програма ФП7 (ICON 2008-2013; ИТАКА 2012-2016) и Хоризон (Horizon) 2020 (COSMOS 2015-2019; PANACEA 2017-2021; UNTWIST 2020-2025) који укључују ову уљарицу.

Ланик се гаји широм света као уљани усев у плодореду (Pilgeram и сар. 2007; Zubr 1997). Његова предност се огледа у скромним агроеколошким условима гајења. Интересовање за ланик повећало се последњих година због могућности пострног гајења, кратког животног циклуса, способности да се прилагоди и расте у стресним условима спољашње средине, скромних пољопривредних и еколошких захтева гајења на мање плодним земљиштима и уз смањено ђубрење и наводњавање (Moser 2010; Putnam и сар. 1993; Yuan и Li 2020; Zubr 1997), релативно високог приноса семена, садржаја уља у семену и

¹ Појам биогорива се користи у ширем смислу, означавајући све врсте горива, тј. биоенергената настале конверзијом различитих облика биомасе. Биогорива у ужем смислу се, у складу са директивом Европске комисије 2009/28/ЕС, односе на течна и гасовита горива добијена од биомасе, која се користе у сектору саобраћаја, док најновија директива 2018/2001 (тзв. RED II) под биогоривима подразумева само течна транспортна горива произведена од биомасе. Обе директиве посебно дефинишу биотечности као течна горива од биомасе намењена добијању електричне и енергије за загревање и хлађење, али не и за сектор саобраћаја. Префикс *био* користи се да се нагласи да је одређени производ добијен из биомасе или биолошким процесом.

разнолике употребе (Gugel и Falk 2006; Krohn и Fripp 2012). Ова биљна врста, такође, помаже екосистему усвајањем биљних хранива заосталих у земљишту у зони корена после гајења предусава, чиме се спречава њихов губитак, затим као станиште инсеката опрашивача и доприноси смањеној бројности корова због густе сетве (Berti и сар. 2016, 2017a; Eberle и сар. 2015; Gesch и Cermak 2011). Ланик се користи и као покровни усев у системима пострног гајења (Gesch и сар. 2014, 2018), на пример, после тритикалеа (Dobre и сар. 2014), или као трећи усев у ротацији кукуруза и соје (Dorn и сар. 2013; Berti и сар. 2017b; Isbell 2009) без повећања индиректне употребе земљишта. Једна од главних предности ланика је његова широка прилагодљивост животној средини и екстремна толерантност на сушу. Доступност био-типова озимог и јарог ланика, које карактеришу различите величине семена, поставља питање о могућим разликама у њиховом одговору на стрес суше у фази ницања. На основу резултата Чанка и сарадника (Џанак и сар. 2020), клијавост ланика је била под утицајем биотинова, при чему су јаре сорте имале већу клијавост од озимих. Ово се може објаснити и интензивнијим оплемењивањем јарих генотипова, али вероватно и епигенетским ефектом који се односи на различите услове у којима ова два типа обично клијају. Морфолошке промене клијанаца ланика су узроковане осмотским стресом. Поређењем дужине надземног изданка и корена уочено је да је раст изданка под већим утицајем суше (Џанак и сар. 2020). Јари биотип је имао дуже изданке и корене од озимих, што потврђује њихову супериорност и по овом својству. Занимљиво је да величина семена игра улогу у одговору ланика на сушу и да зависи од биотинова и нивоа стреса. Један од разлога добре толеранције семена ланика на сушне услове током клијања може бити у вези са величином семена, односно да ситно семе захтева мање воде за клијање, а остварује добар контакт, тј. већу укупну додирну површину, са земљиштем. Досадашњи резултати би могли бити корисни за одабир најприкладнијег генотипа ланика за сетву у регионима који имају проблем мањка падавина, односно где је изражена суша, посебно у оним где би и јари и озими биотипови могли да се сеју у јесен, односно зиму. У даљим истраживањима, Чанак и сарадници (2022) потврђују да ланик може да издржи високе нивое стреса суше приликом клијања и да се може сматрати прикладнијом опцијом од уљане репице на маргиналним земљиштима или подручјима са нередовним падавинама. Показано је да се након супресије биосинтезе скроба семе ланика увећава, док садржај уља у семену остаје непромењен (Na и сар. 2018). Повећање масе семена је вероватно на рачун повећања садржаја протеина.

Принос семена ланика у Сједињеним Америчким Државама је 1.000–3.000 kg/ha (Berti и сар. 2016), које садржи око 30–43% уља (Gugel и Falk 2006) са високим уделом незасићених масних киселина (45% линолне и линоленске киселине и 17% олеинске киселине) (Yuan и Li 2020). Ланик има економску вредност као индустријски уљани усев који се користи за производњу биодизела, млазног биогорива (Fröhlich и Rice 2005; Horn и Benning 2016; Iskandarov и сар. 2014; Li и Mupondwa 2014), средстава за заштиту усева (Pernak и сар. 2018), хране за домаће животиње (Aziza и сар. 2010; Retka Schill 2009), хране за рибе (Toyes-Vargas и сар. 2020; Ye и сар. 2016) и јестивог уља које посебно погодује срчаним болесницима (Hines и Travis 2016; Zubr 2009).

У табелама 1.1 и 1.2 је дат упоредан преглед садржаја уља и протеина, масних киселина (засићене, мононезасићене и полинезасићене), укупних токоферола и укупних фенола у семену ланика и неким уобичајено гајеним уљарицама, као што су уљана репица (*Brassica napus* L.), лан (*Linum usitatissimu* L.), соја (*Glycine max* L.) и сунцокрет (*Helianthus annuus* L.).

Вредности приказане у табели 1.1 показују да је семе ланика богато уљем (30–49%) и протеинима (24–31%) и да је по садржају уља и протеина конкурентно семену уљане репице, лана, соје и сунцокрета. Семе ланика садржи, такође, омега-3 и омега-6 масне киселине, токофероле, фитостероле и фенолна једињења. Вредности наведене у табели 1.2 показују да је семе ланика добар извор мононезасићених и полинезасићених масних киселина, токоферола и укупних фенола.

Табела 1.1 Садржај уља и протеина у семену одабраних уљарица (Mondor и Hernández-Álvarez 2022)

Уљарица	Уље, %	Протеини, %	Референца
Ланик (<i>Camelina sativa</i> L.)	30–49	24–31	Berti и сар. (2016), Boyle и сар. (2018), Hossain и сар. (2019)
Уљана репица (канола квалитета) (<i>Brassica napus</i> L.)	44–53	17–27	Hossain и сар. (2019), Tetteh и сар. (2019)
Лан (<i>Linum usitatissimu</i> L.)	37–49	19–24	Saastamoinen и сар. (2016), Zhang и сар. (2016a)
Соја (<i>Glycine max</i> L.)	19–22	39–49	Finoto и сар. (2021), Sobko и сар. (2020)
Сунцокрет (<i>Helianthus annuus</i> L.)	20–43	15–21	Amaral и сар. (2018)

Табела 1.2 Садржај масних киселина, укупних токоферола и укупних фенола у уљу одабраних уљаних биљних врста (Mondor и Hernández-Alvarez 2022)

Уљарица	Слободне масне киселине, %		Моно-незасићене масне киселине, %		Поли-незасићене масне киселине, %		Укупни токофероли, mg/kg	Укупни феноли, mg/100 g	Референца
	масне киселине, %	масне киселине, %	масне киселине, %	масне киселине, %	масне киселине, %				
Ланик (<i>Camelina sativa</i> L.)	9,1–13,2	26,0–41,4	50,8–66,6	410,0–800,0	990–1536	Berti и сар. (2016), Kurasiak-Porowska и сар. (2019), Kiczorowska и сар. (2019), Zanetti и сар. (2021)			
Уљана репица (канола) (<i>Brassica napus</i> L.)	5,5–8,3	60,1–78,0	15,1–31,0	166–526	756–1324	McDowell и сар. (2017), Rekas и сар. (2016), Szydłowska-Czernecka и сар. (2011)			
Лан (<i>Linum usitatissimum</i> L.)	8,0–9,0	13,3–20,1	71,7–78,5	92,6–311,6	88–156	Kiczorowska и сар. (2019), Li и сар. (2019), Rajak и сар. (2019), Wondolowska-Grabowska (2014)			
Соја (<i>Glycine max</i> L.)	16,4–19,3	17,5–23,1	60,1–64,3	114,0–361,1	183–554	Bursac и сар. (2017), Choi и сар. (2020), Ghosh и сар. (2021), Szpunar-Krok и сар. (2021)			
Сундукрет (<i>Helianthus annuus</i> L.)	10,7	27,5	61,8	153,5–513,3	1800–7200	Kiczorowska и сар. (2019), Del Moral и сар. (2015), Prasifka и Wallis (2019)			

На основу својих корисних својстава, ланик се сматра моделом биљке за манипулисање продукцијом липида (Bansal и Durrett 2016). Метаболички инжењеринг ланика, у комбинацији са различитим генетским ресурсима, попут базе података транскриптомике и геномике, довели су до стварања линија које имају већи принос и побољшани састав уља (Abdullah и сар. 2016, 2018; Ciubota–Rosie и сар. 2013; Kagale и сар. 2014; Lu и Kang 2008). Погодност за генетичку манипулацију и измену многих метаболичких путева у ланику у сврху синтезе нових липида, које ова биљка иначе не ствара, указала је на његов потенцијал и адаптабилност на новонастале измене генома, тако да се са разлогом очекује да ће ланик постати идеална биљка за биолошку синтезу ове групе једињења.

Због високог приноса биомасе, високог нето односа енергије,¹ малих трошкова производње уља (Patil и сар. 2009), високог садржаја уља у семену и високог удела незасићених масних киселина у њему, уље ланика је нарочито погодна сировина за добијање биогорива (Yuan и Li 2020), као што су биодизел и млазно биогориво. Релативно висок садржај ерука киселине, који ограничава употребу уља ланика у исхрани и производњи хране, даје предност његовом коришћењу као сировини за производњу биогорива (Waraich и сар. 2013). Штавише, ланик је усев са малим захтевом за биљним хранивима (Gesch и Archer 2013) и са мањим утицајем на животну средину (Li и Mupondwa 2014) у поређењу са већином уљарица које се гаје за производњу биогорива, посебно ако се његова слама (биљни остаци после жетве ланика) директно сагорева да би се произвела енергија (Krzyżaniak и сар. 2020; Mohammad и сар. 2018). Због тога се очекује да производња биогорива од уља ланика може значајно да допринесе енергетској сигурности и утиче позитивно на садашњи ниво његове производње. Ланик се већ индустријски користи за производњу друмскотранспортног (биодизел) и ваздухопловног (млазно биогориво) горива у Сједињеним Америчким Државама и Шпанији (Mosser 2010; MPPU 2013). Праг исплативости производње биодизела од 0,88 до 1,06 евра по литри обезбеђује да гајење ланика доноси зараду (Keske и сар. 2013; Natelson и сар. 2015), која укључује трошкове око 463 долара по хектару у канадским условима производње (Li и Mupondwa 2016).

Ова књига даје преглед производње ланика, као што су технологија производње, поступци након жетве и складиштења семена, издвајање и прерада

¹ Однос количине употребљиве енергије добијене из одређеног енергетског ресурса и количине енергије утрошене за добијање тог енергетског ресурса.

уља, погаче или сачме и сламе у вредне производе. На почетку су пружене опште информације о ланику, тј. његовој ботаничкој класификацији, етимологији, пореклу и привредном значају, а затим о његовим морфолошким, биолошким и агрономским карактеристикама, као и технологији производње. Надаље, указује се на генетичке ресурсе ланика и могућности метаболичког инжењерства ради повећања масе семена и побољшања садржаја и квалитета уља у њему. Описане су, такође, традиционалне и актуелне употребе ланика, с посебним освртом на потенцијал ланика за заснивање биорафинерија које би производиле више различитих вредних производа. Технолошки део књиге започиње са описом могућности издвајања уља из претходно обрађеног семена механичким пресовањем, екстракцијом растварачем и њиховом комбинацијом (предпресовање праћено екстракцијом растварачем), као и савременим техникама. Наглашавају се позитивна и негативна својства различитих метода издвајања уља ланика. Након тога, пажња се посвећује физичкохемијским својствима и саставу уља ланика, са нагласком на профил масних киселина и биоактивне супстанце (токофероле, витамине, полифеноле, стероле, глукозинолате и тако даље); у обзир се узимају, такође, биоактивни састојци семена и погаче или сачме. Потом, описане су различите технологије производње биогорива од биомасе ланика, и то: биодизела, млазног биогорива, био-уља, био-угља и сингаса. На крају, истакнути су значајни техноекономски, социјални и еколошки аспекти гајења, прераде и употребе ланика.

2. ЛАНИК: ТАКСОНОМСКА КЛАСИФИКАЦИЈА, ЕТИМОЛОГИЈА, ПОРЕКЛО, КВАЛИТЕТ СЕМЕНА И ПРИВРЕДНИ ЗНАЧАЈ

2.1. Ботаничка класификација

Ланик (*Camelina sativa* (L.) Crantz) је једногодишња реликтна уљана биљна врста која припада породици купусњача (Brassicaceae), роду *Camelina* (табела 2.1). Често изучаван модел организам за истраживања биљака *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh и хоћу-нећу (*Capsella bursa-pastoris* L.), припадници су исте породице и племена као и ланик. Од 11 врста рода *Camelina*, само је ланик (*C. sativa*) гајена форма (*Camelina microcarpa* је давно гајена у Русији, али више не).

Табела 2.1 Научна класификација ланика (*C. sativa*)

Царство	Plantae (биљке)
Подцарство	Tracheobionta (васкуларне биљке)
Супердивизија	Spermatophyta (семенице)
Дивизија	Magnoliophyta (цветнице)
Класа	Magnoliopsida (дикотиледоне биљке)
Подкласа	Dilleniidae
Ред	Capparales
Породица	Brassicaceae
Племе	Camelineae
Род	<i>Camelina</i> Crantz
Врста	<i>Camelina sativa</i> (L.) Crantz ланик

2.2. Етимологија

Научно име рода *Camelina* потиче од грчких речи *chamai* (низак, патуљаст) и *linon* (лан), док *sativa* значи култивисан, гајен. На подручју Балкана, ова врста је позната и као лажни лан, бољи лан, дивљи лан, сибирски лан,

немачки сезам, „злато ужитка“, подланак, ланолик и камелина (Gadžo и сар. 2017). На словеначком је *navadni riček* или *toter*, на мађарском *magvas gomborka* или *sárgarepce*, на енглеском *camelina, gold of pleasure, false flax* и *German sesam*, на немачком *Leindotter*, на руском *Рыжик, Немецкии Сезам*, на француском *Cameline cultivee*, а на шпанском *Camelina pilosa* (Свејић и сар. 2016; Марјановић Jeromela и сар. 2018).

2.3. Порекло

Према археолошким налазима, ланик води порекло из источне Европе и западне Азије (Jewett 2015). Постоје наводи да је руско-украјински регион заправо жариште биодиверзитета, односно потенцијални центар порекла ланика (Ghamkhar и сар. 2010). На простору југоисточне Европе (Румуније и Грчке) гајен је још пре 4.200 година ради добијања уља за осветљење (Zubr 1997), а током гвозденог доба, гајен је у целој Европи. Својевремено је ланик традиционално узгајан у Европи док уљана репица и сунцокрет нису преузели трон као приноснији уљани усеви. Иако је његов значај као усева опао у средњем веку (Knorzger 1978), његово гајење је настављено понегде све до данас. Од Римског царства до Другог светског рата, уље ланика је коришћено као јестиво уље у Немачкој, Скандинавији и Русији и као уље за осветљење. До средине XX века, узгајан је у Европи и Русији за производњу уља (Zubr 1997), а потом је у већини европских земаља постепено замењен другим уљарицама, првенствено сунцокретом и уљаном репицом, због њиховог једноставнијег коришћења у прехрамбеној индустрији. У Америку је пренесен као коров у семену лана (Gadžo и сар. 2017). Како је уље лана главни извор омега-3 масних киселина, ланик представља одличну алтернативу овом уљу. Интересовање за лаником широм света је у порасту последњих година због његових скромних агроколошких захтева гајења, разноврсне употребе и квалитета уља. У данашње време, највише се гаји у Русији, Канади, северним деловима Сједињених Америчких Држава и западној Европи. Иако званични подаци о површинама на којима се ланик гаји у Европи нису доступни, процењује се да је на нивоу 10.000 ha (Zanetti и сар. 2021).

Археоботаничка истраживања макробиљних остатака на археолошким локалитетима пружају увид у биљну производњу келтског континенталног (галског или галатског) племена Скордиска које је последња три века пре нове ере живело на простору око река Саве, Драве и Дунава. Поред лана као главне уљарице, пронађено је и ситно семе ланика. Занимљиво је поменути да се један од ових археолошких локалитета, Каћ-Чот, налази у близини

данашњих огледних поља Института за ратарство и повртарство на Римским шанчевима (Medović и сар. 2021). На северном Балкану, ланик је био значајна уљарица до почетка Другог светског рата (Ђорђевић 1935). О гајењу ланика у Србији нема писаних података, али је, на основу разговора са појединим локалним произвођачима, закључено да је он у прошлости узгајан за исхрану домаћих животиња и украсних птица (Свејић и сар. 2016). Институт за ратарство и повртарство у Новом Саду створио је колекцију од 55 примерака различитих генотипова ланика, чија уља садрже око 90% полинезасићених масних киселина (Marjanović Jeromela и сар. 2016). Резултат рада на оплемењивању ланика у Србији су две сорте јарог ланика НС Златка и НС Слатка (Marjanović Jeromela и сар. 2018). Оцењивана својства ових сорти у двогодишњим огледима сортне комисије су варирале између година и локалитета испитивања под утицајем различитих услова спољашње средине. У првој години тестирања садржај уља сорте НС Слатка је био 45,90%, а сорта НС Златка је имала виши садржај протеина 30,30%. Сорта НС Златка се истакла вишим приносима уља (801 kg/ha) и протеина (424 kg/ha) у другој години испитивања сортне комисије (Marjanović Jeromela и сар. 2018).

2.4. Квалитет семена

Слично приносу, садржај уља у семену варира у зависности од својстава генотипова ланика и њихове интеракције са факторима спољашње средине у којој се гаје. Садржај уља у семену ланика разликује се у различитим регионима света, на пример, 35–43% у Канади, 35–40% у Сједињеним Америчким Државама и 37–41% у Немачкој (Kurasiak-Popowska и сар. 2019). Код ланика се уочава позитивна корелација између приноса семена и садржаја уља (Vollmann и Eysak 2015), као што је уочено и код других уљаних биљних врста. Садржај уља у семену ланика виши је код озимих у односу на јаре сорте и варира од 30% до 49%, док је садржај протеина релативно висок 24–31% (табела 1.1). У семену ланика се налази око два пута више уља у односу на семе соје (Moser 2012). Након екстракције уља, у сачми ланика се налази око 45% протеина повољног аминокиселинског састава. Резервни протеини ланика су слични као и код других представника породице купусњача и чине их круциферин и напин. Убрзо након оплодње, после седам дана, долази до наглог повећања ових резервних протеина. Протеини семена садрже висок удео есенцијалних аминокиселина што указује на високу нутритивну вредност ланика као извора протеина биљног порекла. Садржај есенцијалних

амино-киселина у сачми ланика (Perera и сар. 2022) је нешто виши у односу на сачму уљане репице. Заступљеност појединачних есенцијалних аминокиселина у сачми ланика је у складу са дневним потребама одраслих људи.

Висок квалитет ланиковог уља огледа се и у чињеници да садржи висок удео незасићених масних киселина (око 90%), од којих α -линоленска чини 28–50%, олеинска 18%, а линолна 15–23% укупних масних киселина (Krzyżaniak и сар. 2019; Kurasiak-Popowska и сар. 2019). За уље ланика је карактеристичан висок садржај еикосенске киселине (C20:1), која се у природи ретко јавља у биљним уљима. Маснокиселински састав уља ланика из различитих региона може доста варирати у уделу најзаступљенијих масних киселина (Gugel и Falk 2006). Садржај токоферола у уљу ланика је висок, око 800 mg/kg.

2.5. Привредни значај

Ланик се гаји ради семена, односно уља, и надземне биомасе. Уље издвојено из семена топлим поступком користи се у козметичкој и хемијској индустрији или за добијање течних биогорива и био-мазива. Оно је веома цењено и као јестиво због високог садржаја омега-3 масних киселина. Надземна биомаса се може користити за исхрану домаћих животиња (Dragović 2016) директно или као храна за узгој инсеката. Жетвени остаци (слама) могу да се балирају и користе као чврсто гориво.

С обзиром да добро успева на земљиштима мање природне плодности и у аридним подручјима, ланик као уљарица има велики агротехнички потенцијал. Овај усев је подесан за гајење у систему редуковане и конзервацијске обраде земљишта, а као биљка кратког вегетационог периода може да се сеје у различитим роковима (озими, рани пролећни, накнадни или пострни усев) (Janković и сар. 2017). Велики распон могућности за агроиндустријску експлоатацију и улогу у екосистемима, такође, доприносе привредном значају ланика, јер га чине идеалним за дефинисање комплементарних ланаца вредности. Поред састава уља, и састав протеина ланика, са високим нивоом есенцијалних аминокиселина лизина и метионина, даје додатну вредност семену ланика. Семе ланика и остаци након његове прераде се успешно користе у исхрани домаћих животиња (Marjanović Jeromela и сар. 2022a). Семе ланика производи, такође, велике количине слузи богате полисахаридима, која се може користити као згушњивач за агроиндустрију или био-адхезив

за лепљење папирних предмета. Иако самооплодна врста, има значај и као медоносна биљна врста и може да буде извор хране за опрашиваче у време када мали број других биљних врста цвета.

Иако ланик има значајан агрономски потенцијал и јединствени састав масних киселина, принос семена и садржај уља морају да остану главни циљеви оплемењивања, како би ланик постао конкурентнији у односу на друге, широко распрострањене и гајене уљане биљне врсте (Свејић и сар. 2016). Такође, постоји неколико неопходних предуслова за увођење ове биљне врсте у производњу, као што су: обogaћивање колекција новим генотиповима ланика, вишелокацијска и вишегодишња истраживања у циљу процене агрономских и својстава квалитета, укрштања одабраних генотипова у циљу стварања побољшаних сорти и утврђивања оптималне праксе гајења. Две оплемењивачке групе (Институт за ратарство и повртарство, Нови Сад и Универзитет за природне ресурсе и природне науке, Беч)¹ и истраживачка група која се бави унапређењем технологије производње (Универзитет у Болоњи, Болоња)² недавно су започеле истраживачке активности које се фокусирају на развој нових генотипова који су прилагођенији за јужне регионе Европе и процену њихове продуктивности у овим, сушнијим регионима, како би се ојачао и привредни значај ове неоправдано запостављене биљне врсте (Marjanović Jeromela и сар. 2016, 2021).

Поред наведених предности производње ланика, савременом технологијом измене гена недавно су произведене линије ланика које стварају тип биоразградиве пластике зване полихидроксиалканоат.³ Удео полихидроксиалканоата у семену је релативно мали, око 6% масе семена. Намера америчких истраживача је да увећају садржај овог биополимера у семену ланика до 20% и да се користи за прављење биопластике (сламчице, кесе за куповину и посуде у ланцима брзе хране).

¹ Universität für Bodenkultur, Wien

² Università di Bologna, Bologna

³ Енгл. polyhydroxyalkanoat (PHA)

3. МОРФОЛОГИЈА, АГРОНОМСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И ТЕХНОЛОГИЈА ПРОИЗВОДЊЕ

3.1. Морфолошке и биолошке карактеристике

Ланик је једногодишња биљна врста дугог дана, која има $2n = 40$ хромозома и природни је алохексаплоид. По времену сетве, може бити озими и јари усев. Већина озимих сорти ланика захтева вернализацију, односно излагање ниским температурама, како би дошло до активације цветања. Озиме форме ланика имају дужи вегетациони период од ницања до жетве (250–260 дана) од јарих форми (85–100 дана), што их сврстава у брзорастуће усеве. У току онтогенезе, биљка пролази кроз следеће фенофазе: клијање, ницање, фаза лисне розете, фаза пораста цветног стабла, цветање, и развој плода и фазе зрелости. Сlike 3.1–3.7 приказују ланик у различитим фазама развоја, од другог пара листова, бутонизације, цветања до зрења. Озиме сорте презимљавају у фази лисне розете, а у рано пролеће почиње пораст цветносне стабљике и почетком јуна сазревање. Јаре сорте сазревају у другој половини јула или касније, у зависности од рока сетве. Пренос полена обављају инсекти, у првом реду пчеле, и ветар. Величина полена је релативно велика, око 26,4 μm .



Слика 3.1 Ланик у фази другог пара листова, Римски шанчеви.
Фото: Ж. Миловац



Слика 3.2 Ланик пред почетак цветања, биљке су досигле пуну висину.
Фото: Ж. Миловац



Слика 3.3 Ланик у фази бутонизације, Римски шанчеви.
Фото: Ф. Франета



Слика 3.4 Ланик у фази почетка цветања, Римски шанчеви.
Фото: Ф. Франета



Слика 3.5 Ланик у фази пуног цветања, Римски шанчеви.
Фото: Ф. Франета



Слика 3.6 Ланик у фази пуног цветања, Римски шанчеви.
Фото: Ф. Франета



Слика 3.7 Ланик у фази наливања и сазревања семена, Римски шанчеви.
Фото: Ф. Франета

Корен ланика је вретенаст, дубок и добре усисне моћи. Из главног корена, који продире у земљиште и до 1,5 m, избија велики број бочних коренова, претежно распоређених у ораничном слоју. Стабљика је усправна, висине 30–90 cm, разграната у горњем делу, по површини глатка или слабо маљава, углавном зељаста, мада у зрелости одрвени. Висина стабљике ланика утиче на многа својства, на пример, на отпорност на полагање и ломљење и принос семена и уља. Генотипови из колекције Института за ратарство и повртарство у Новом Саду имају просечну висину стабљике од 67,95 cm, при чему је минимална висина биљке 30,0 cm, а максимална 81,1 cm (Mladenov и сар. 2017). Листови су стреличасти, оштри, седећи, дужине 5–6 cm, са равним ивицама. Сазревањем биљке, листови се суше и опадају са стабљике. Свака стабљика има у горњем делу пуно ситних жутих цветова, са 4 латице. Цветови су двополни, развијају се у пазусима листова, на цветним гранчицама – растреситим рацемозним цвастима дужине 10–30 cm. Цветна формула ланика је иста као код уљане репице, актиноморфан цвет има 4 чашична, 4 крунична листића, 6 прашника распоређених у два круга по 4 и 2, гинецеум је надцветан изграђен од 3 срасле карпеле. Озиме сорте цветају у априлу, а јаре од маја до септембра, зависно од времена сетве. Након отварања првих цветова, фаза цветања траје 20–30 дана. До оплодње долази 3–4 сата након опрашивања. Због мање посете инсеката ланику у односу на уљану репицу, ова биљна врста је доминантно самооплодна.

Плод је љушчица (слика 3.8) крушколиког облика у којој се налази до десет семена. За породицу купусњача је типичан плод који се назива љуска, а љушчица ланика заправо представља посебан тип овог плода, који је мањих димензија у односу на љуску. Приликом развијања семена, унутар љушчице се формира преграда, тин, која дели плод на два једнака дела. Љушчица представља моноантокарпни плод (Nikolić и сар. 2019), што значи да се развија из једног цвета. Након сазревања долази до пуцања љушчице и ослобађања семена. Љушчице, које изгледом подсећају на плод лана, су ситне, дугачке 5–9 mm, зелене и у фази зрелости наранџасте или смеђе боје. Семе је ситно, дугуљасто, дужине око 2 mm, углавном жуте боје, неравне површине (слика 3.9). Семе се састоји из семењаче и клице са два котиледона. Маса 1.000 семена је око 2–3 g. Специјализоване ћелије, које се налазе у семењачи ланика и других представника купусњача стварају слуз која апсорбује воду ширећи се тако у форми гела око семењаче. Улога ове слузи је између осталог и одбрана од патогена, као и олакшано усвајање воде током клијања семена. Поменути слуз је по хемијском саставу око 58% галактоза, 25% глукоза, 12% рамноза и 5% ксилоза (Li и сар. 2016). Уљана тела у семену ланика су релативно малих

димензија (0,68 μm), али густо упакована тако да имају велики капацитет складиштења уља у ћелијама котиледона (Perera и сар. 2022).



Слика 3.8 Плод ланика: љушчица у којој се налази семе.
Фото: Ф. Франета



Слика 3.9 Ситно семе ланика.
Фото: Ж. Миловац

3.2. Агрономске карактеристике

Ланик захтева скромне агрономске услове гајења у погледу земљишта, хранива, температуре и падавина. Лако усваја воду и хранљиве материје из земљишта и нема велике потребе за азотом. Из ових разлога се често гаји на маргиналним, сланим и земљиштима мање плодности, или полусушним подручјима (Zanetti и сар. 2021). Не одговарају му тешка земљишта на којима се лако ствара покорица, као ни мочварна земљишта. Има мале потребе за водом током целе вегетационе сезоне, па боље подноси сушу у свим фенофазама од већине других уљарица. Међутим, изражена суша, нарочито у фази цветања и наливања семена, може се негативно одразити на принос (Kuzmanović и сар. 2021; Marjanović Jeromela и сар. 2021). У нашим семиаридним условима критична може бити и фенофаза клијања и ницања. Разлике између генотипова у толеранцији према овом стресу описане су у истраживањима Чанка и сарадника (Ћанак и сар. 2020, 2022). Ланик се може гајити у брдско-планинским пределима на надморским висинама до 1.400 m (Dragović 2016). Одговара му умерена климатска зона, али се гаји и у северној Европи, понекад изнад линије Арктичког круга (Gadžo и сар. 2017). Гаји се обично као јари уљани усева, иако постоје и озими генотипови. При пострном гајењу сеје се после стрних жита и махунарки. Ланик клија на ниској температури (3 °C) и изникле биљке (поници) су веома толерантни на мраз. С друге стране, ланик добро подноси високе температуре ваздуха. Ако се посеје у рано пролеће, ланик брзо склапа редове и тиме смањује могућност појаве термофилних коровских врста.

Здруживање усева може да омогући већу стабилност и разноликост производње, посебно у годинама када се јављају различите природне непогоде које негативно утичу на пољопривреду. Здруживање усева је технологија производње која укључује гајење две или више врста врста на истом пољу у истој вегетационој сезони. На овај начин се и боље искоришћавају ресурси: сунчева енергија, вода и земљиште.

У годинама са стресним условима, може се применити здружена сетва уљаних купусњача, којима припада ланик, и још једне, па и две биљне врсте, како би се повећала сигурност производње. Уљане купусњаче се успешно здружују са легуминозама (Marjanović Jeromela и сар. 2017). Здруживањем са грашком побољшава се плодност земљишта и обезбеђеност биљака азотом захваљујући везивању азота из ваздуха, као и укупан принос усева. Овакав систем гајења се често користи у органској пољопривреди. Постоје два

начина здружене сетве, један је у наизменичне редове или траке ланика и другог усева, а други сетва смеше семена (Ugrenović и сар. 2019).

С обзиром на то да ланик рано напушта њиву, после њега се могу гајити сунцокрет, соја или просо. Овим системом гајења се подстиче одржива производња путем диверзификације (веће разноврсности гајења) пољопривредних усева. Пострним гајењем сунцокрета са вегетационим периодом краћим од 100 дана након озимог ланика, произвођачи добијају не само високи принос, већ и нове изворе уља са увећаном нутритивном вредношћу (Gesch и сар. 2022). Иновација у гајењу ланика у производним условима Србије је гајење јарих форми ланика у јесењем року сетве (Marjanović Jeromela и сар. 2022b). Озиме форме доспевају за жетву у просеку две недеље пре јарих, чиме је време вегетације накнадног усева дуже и омогућава већи избор врста и сортимента. Прелиминарни резултати до којих су дошли аутори указују да би смена ланика са сунцокретом на истој парцели у једној производној години, могла представљати атрактиван систем за произвођаче који траже високе приносе и нове производе са повећаном вредношћу, са малим ризиком од потпуног неуспеха услед неповољних метеоролошких услова који имају два усева у једној сезони. Пострно гајење других усева након ланика и здруживање усева са лаником неки су од начина за одрживу производњу хране и биогорива на истој обрадивој површини у истој сезони (Gesch и сар. 2014). При томе, не треба занемарити ни додатне користи од гајења ланика као покровног усева током зиме, јер омогућава бољу инфилтрацију воде и смањује испирање минералних хранива у земљишту, што доприноси еколошкој одрживости оваквог вида производње.

3.3. Технологија производње

Технологија производње ланика обухвата низ мера (пракси, техника) које се односе на: плодоред, обраду земљишта, исхрану биљака (ђубрење), сетву, избор сорте, сузбијање корова, болести и штеточина, жетву и складиштење. У наставку су описане добре пољопривредне праксе у технологији производње ланика, које обезбеђују биљкама правилан раст и развој, односно обезбеђују пољопривредницима добијање високих приноса и прихода од ланика. Правилно развијене биљке су здраве и снажне и лакше се супротстављају колебањима спољних чинилаца и мање су подложне стресу. У том смислу, примена наведених добрих пољопривредних пракси представља основ за ублажавање дејства природних непогода у производњи ланика. Изостављање неке од наведених добрих пољопривредних пракси или значајније одступање

од њих представља запостављање потреба биљака током њиховог раста и развоја, што проузрокује стрес биљака и губитак приноса.

3.3.1. Плороред

Плороред је плански редослед гајења различитих усева на једној парцели. Плороред помаже да се очува плодност земљишта, повећа продуктивност усева и успешно сузбију корови, болести и штеточине. Правилним плороредом може се ублажити и дејство суша.

Пожељно је да се ланик гаји у плорореду и на исто место може доћи после 3 до 4 године. Треба избегавати континуирано гајење ланика на истој производној парцели (монокултуру). У случају гајења у монокултури или гајења у ужем плорореду, постоји опасност од повећања бројности инсеката, проузроковача болести, и отежане контроле корова, што доводи до смањења приноса семена. Најбољи предусеви за озими ланик су они који остављају доста времена за квалитетну припрему земљишта, земљиште без корова и омогућују добро отсецање бразде при основној обради, као што су стрна жита, рани кромпир, и рано поврће. Треба избегавати да се сеје након сунцокрета, слачице, соје, грашка и других зрених махунарки, као и детелине и луцерке, јер је могућа појава болести и инсеката који презимљавају у остацима тих врста. На северу Европе гаји се најчешће јари ланик после кромпира и озимих жита. Због кратке вегетације, јари ланик се може сејати као накнадни и пострни усев, посебно у топлијим подручјима. У овом случају предусев није толико ограничавајући фактор, али треба избегавати сетву после врста из породице Brassicaceae. Ако је при берби просуто семе, као предусев ланик може закоровити наредни усев (Guo 2009). Приликом коришћења хербицида у производњи, треба проверити да ли постоји неко ограничење за њихову употребу у плорореду.

3.3.2. Обрада земљишта

Правилна обрада земљишта помаже у ублажавању дејства обилних падавина, поплава и суше. Обрада земљишта обухвата агротехничке мере којима се припрема земљиште за сетву, које се изводе ручно или машински. Овим мерама се врши превртање, уситњавање и мешање земљишта. Обрада земљишта смањује збијеност земљишта, побољшава структуру земљишта и тиме доприноси ефикаснијем коришћењу воде и хранива, заштити од ерозије, већој ефикасности примењених хербицида и повећању компетитивности усева у односу на корове. Ланик не захтева дубоку обраду, али се врло често

примењује обрада тањирачама. Могуће је применити редуковану обраду ако то дозвољавају карактеристике земљишта. Постоје различити системи редуковане обраде земљишта, као што су делимична обрада, нулта обрада или директна сетва, са бројним варијацијама, који се мање примењују у Србији, али имају велики значај у другим земљама са већим површинама под лаником. Редукованом обрадом земљишта постиже се уштеда енергије, чува влага у земљишту и повећава микробиолошка активност. Посебну пажњу, због ситног семена, треба посветити предсетвеној припреми земљишта, која се изводи на 3–5 cm дубине непосредно пре сетве (септембар, односно март). Предсетвеном припремом треба обезбедити добар контакт између семена и земљишта, тј. брзо и уједначено клијање и ницање. Предсетвену припрему треба обавити тежим сетвоспремачима у једном или неколико прохода, док се у површинском слоју, не створи ситномрвичаста структура, а на самој површини ситније грудве (пречника до 3 cm) које спречавају појаву покорице. Предсетвеном припремом треба уништити младе коровске биљке и клијала семена и поравнати земљиште, што је веома важно за уједначену дубину сетве и ницање семена ланика.

3.3.3. Ђубрење

Правилна исхрана помаже у ублажавању дејства суше, ниских и високих температура и последично кроз бољу кондицију биљака и отпорност на патогене и штеточине, резултира високим приносом доброг квалитета. Примена оптималних доза ђубрива у одговарајуће време смањује испирање хранива током обилних падавина. Најзначајнија хранива за биљке су азот (N), фосфор (P) и калијум (K). Ђубрењем се мења однос у конкуренцији између усева и корова, не само за хранива, већ и за остале ресурсе.

Ланик није захтеван у погледу ђубрења, али виши приноси се могу постићи само уз употребу ђубрива, посебно на мање плодним земљиштима. Овај усев развија дугачак корен са дугим кореновим длакама, што му омогућава да интензивно користи азот из земљишта. У производњи је потребно обавити агрохемијску анализу земљишта и одредити садржај азота, фосфора и калијума пре ђубрења. Резултати анализе представљају основ за израчунавање количине хранива потребног биљкама за добијање планираног приноса. За поправку природне плодности земљишта користе се минерална NPK ђубрива. Укупне количине фосфора, калијума и 1/3 азота треба применити предсетвено за озими ланик, а преостали азот у пролеће с кретањем вегетације. За јари ланик је најбоље целокупну количину минералног ђубрива

унети у земљиште пре сетве. Према искуству из Сједињених Америчких Држава, оптимална исхрана ланика постиже се употребом 40–60 kg азота/ha и око 20 kg фосфора/ha, док калијум не утиче на принос и квалитет зрна. У истраживањима са средњим до високим нивоом сумпора, ланик није реаговао на сумпор (Hulbert и сар. 2012). Ако анализе земљишта покажу низак или врло низак ниво сумпора, препоручује се примена 4,5 kg сумпора/ha. Гајење ланика са малим уносом азота и ђубрива препоручује се на фармама великих површина, на којима је пољопривредна производња ограничена доступношћу енергије (Jankowski и Sokolski 2021). На фармама са малим површинама на којима је производња ограничена доступношћу земљишта, а не енергијом, земљиште треба ђубрити са 160 kg азота/ha и 30 kg сумпора/ha (када се ланик гаји само за производњу семена) или 80 kg азота/ha и 30 kg сумпора/ha (семе и слама). Овај приступ производњи ланика је високо енергетски захтеван, али за резултат има већи енергетски добитак по хектару (34%) у односу на производњу без ђубрења азотом или сумпором. За кисела земљишта (са рН мањим од 5,5 до 6,0) пожељно је спровести калцификацију и друге мере за побољшање рН. Као све друге уљане купусњаче, ланик добро реагује на органска ђубрива, али због кратког времена између жетве предусева и сетве ланика, она се уносе пред сетву неког од предусева. Пожељно је унети компостирани (згорели) стајњак, тј. органска ђубрива ако су доступна, једном у 4 године, или чешће у условима наводњавања.

3.3.4. Сетва

За сетву треба користити здраво и сортно чисто семе високе клијавости, које по потреби може бити дезинфиковано или третирано неким од за ту сврху намењених пестицида.

Избор сорте је од изузетног значаја за ублажавање негативног утицаја неповољних агроколошких фактора. При избору сорте је важно одабрати оне које су прилагођене на агроколошке услове у подручју гајења и при томе дају високе и стабилне приносе семена и уља, односно омогућују произвођачу да оствари добит. Од избора семена, односно сорте која ће се гајити на пољу, у највећој мери зависи стабилност, принос, квалитет и економска вредност производње. Предност у гајењу при сетви у јесен имају сорте које не реагују на променљиве јесење температуре и не прелазе из фазе розете у раст стабла, што доводи до смањења отпорности на ниске температуре у зимском периоду. И за јесењу и рану пролећну сетву предност имају сорте са интензивним порастом у пролеће, раним и уједначеним цвета-

њем које оставља довољно времена да се формира и добро налије семе пре појаве високих температура. Правилни и благовремени пролазак биљке кроз све фенофазе омогућава да усев буде спреман за жетву и реализује свој генетски потенцијал за принос и квалитет пре жетве пшенице. На тај начин се рентабилније користе механизација и други ресурси у производњи на газдинству (Marjanović Jeromela и Prodanović 2021).

Пратећи нове трендове и пораст потражње за овом уљаном биљном врстом, Институт за ратарство и повртарство је регистровао прве две сорте ланика у Србији – НС Златка и НС Слатка. С обзиром на њихова производна и својства квалитета, ове сорте могу задовољити све потребе домаћих произвођача и прерађивача, како у погледу приноса, тако и садржаја и квалитета уља (Marjanović Jeromela и сар. 2018). Да би се ублажио негативан утицај варирања агроеколошких фактора, пожељно је гајити сорте које имају толерантност на сушу. Такође, усмерити се на домаће сорте које су селекционисане у сличним условима климе у којима се одвија производња ланика.

Као озими усев, ланик се сеје од средине октобра до почетка децембра. У агроеколошким условима Србије не препоручује се сетва након октобра због појаве голомразице која може довести до измрзавања младих, за презимљавање недовољно припремљених биљака. Као јари усев, ланик се сеје чим је могуће ући у њиву и престане опасност од јачих пролећних, позних мразева; у нашим агроеколошким условима је то најчешће крајем марта, почетком априла. Земљиште не би смело бити сувише влажно, јер ће због ситног семена, распоред семена на парцели бити неравномеран, услед лепљења земље за сетвене уређаје. Због кратког вегетационог периода, ланик се може сејати касније, као накнадни или пострни усев. Сетва се обавља житним сејалицама или сејалицама за ситносемено поврће. Приказ сетве различитим врстама сејалица представљен је на сликама 3.10 и 3.11. Сеје се 6–10 kg семена по хектару, на одстојању од 12 до 25 cm између редова, тако да је број биљака по квадратном метру 125–200. Дубина сетве је 0,6–1 cm. Прегуста сетва може продужити вегетацију, али су младе биљке у гушћој сетви конкурентније према коровима. После сетве, ако земљиште није превише влажно, потребно је извршити ваљање како би се успоставио добар контакт семена са земљиштем и омогућило капиларно кретање воде. Захваљујући овој мери укорењавања биљака је боље, а ницање брже и уједначеније.



Слика 3.10 Сетва ланика једноредом сејалицом, Римски шанчеви.
Фото: П. Чанак

У циљу утврђивања утицаја датума и методе сетве ланика на принос семена, спроведена су истраживања на четири локације на пацифичком северозападу Сједињених Америчких Држава током три године (Hulbert и сар. 2012). Утврђено је да се највећи принос семена постиже сетвом у касну зиму (тј. од 15. фебруара до 1. марта), као и да су директна сетва уз редуковану обраду, на стрњиште и сетва класичним сејалицама у припремљено земљиште, подједнако ефикасне методе. Код редуковане обраде, узгајивачи могу да поставе лаку дрљачу иза сејалице како би помогли клијање семена и ницање биљака. Ако се користи сејалица, семе се ставља у земљу не дубље од 6 mm, јер врло ситно семе ланика неће нићи ако се засеје предубоко. Сетва

семена ланика директно у стрниште претходних усева, такође, добро функционише. У истраживању спроведеном у Србији, у различитим условима спољашње средине, где су комбиноване две године, два локалитета и два времена сетве – као озими и јари усев, седам својстава повезаних са приносом анализирано је код 20 генотипова јарог ланика (Kuzmanović и сар. 2021). Највећи утицај на принос су имали фактори спољашње средине (временски услови) и датум сетве, док је локација имала мањи утицај на истраживане карактеристике. Од 20 анализираних генотипова, четири генотипа су се истакла високим приносом семена (СК3Кs–7 и Максимир), односно високим садржајем уља у семену (СК2Кs–9 и СЈ11Кs–43). Ови генотипови су били адаптабилни и имали су стабилан принос у различитим годинама и на различитим локалитетима.



Слика 3.11 Сетва ланика тракторском сејалицом, Римски шанчеви.
Фото: П. Чанак

3.3.5. Нега и заштита

Сузбијање корова и заштита од штеточина и проузроковача болести посебно су битни као пракса која онемогућује јаче нападе на биљке погођене дејством нижих температура, обилних падавина и суше. За пољопривредне произвођаче важно је да развију адекватну стратегију контроле, како би добили здрав усев и имали што мање штете. Неопходно је развијати интегрални систем сузбијања корова, заштите од болести и штеточина

комбиновањем механичких, агротехничких (плодоред, обрада земљишта, густина усева), биолошких и хемијских мера. При примени хемијских мера заштите, мора се пратити упутство произвођача средстава за заштиту биља и препоруке саветодаваца и строго поштовати каренца – прописано време које мора да протекне од последње примене пестицида до жетве.

Ако је сетва густа, једине мере неге могу бити ваљање после сетве, како би се поспешило и уједначило ницање биљака, као и ручно чупање корова у усеву, како би се усев очувао незакоровљеним (Јанковић и сар. 2017). Наводњавање је потребно само ако треба убрзати клијање и ницање. Током вегетације, ланик не захтева специфичне мере неге. Хемијско сузбијање корова је ограничено због велике осетљивости ланика на већину хербицида. Поред тога, за сада нема регистрованог хербицида за успешну заштиту ланика од корова. Ако се трифлуралин унесе у земљиште пре сетве, смањиће се закоровљеност усева (Јанковић и сар. 2017). Основни начин контроле корова је спровођење превентивних мера, као што су избор незакоровљеног поља, квалитетна предсетвена припрема земљишта, одговарајући број биљака по јединици површине и рана сетва (слика 3.12). Својим аделопатским својствима, ланик значајно смањује бројност коровске популације (Ѓађо и сар. 2017). Доста је толерантан на болести и штеточине, па хемијска заштита најчешће није потребна.

3.3.6. Отпорност према болестима и штеточинама

О појавама болести и штеточина на ланику има мало литературних података. Ланик се сматра усевом толерантним на уобичајене болести уљарица и штеточине и због тога се препоручује за гајење у плодореду.

Већа толерантност ланика на већину патогена приписује се производњи антимицробних једињења у корену, укључујући два фитоантиципина и фитоалексина камалексин и метоксикамалексин. Болести се ређе јављају него код других врста из породице крсташица, захваљујући ограниченим површинама под лаником и његовој природној заштити продукцијом фитоалексина који га чине отпорним на биљне патогене (Putnam и сар. 1993). Најчешће болести на ланику изазивају *S. sclerotiorum* (бела трулеж стабла) и *Hialoperonospora camelinae* (пламењача), али су оплемењивањем створени отпорни генотипови (Свејић и сар. 2016). Напади економски важних болести за већину крсташица, као што су црна пегавост коју изазива *Alternaria brassicae* (Berk.) Sacc. и рак стабла (црна нога) изазван од стране *L. maculans* (Desm.) Ces. & de Not. (анаморф *Phoma lingam* Tode ex Fr.), нису до сада уочени у случају

ланика (Свејић и сар. 2016). Ово својство ланика је довело до покушаја да се отпорност према *A. brassicae* пренесе соматском хибридизацијом на друге врсте из породице крсташица (Hansen 1998; Narasimhulu и сар. 1994).



Слика 3.12 Усев ланика, Римски шанчеви.
Фото: Ф. Франета

Болести које могу представљати претњу у случају повећања производње ланика су: купусна кила (*Plasmiodiophora brassicae* Voronin), жути астер (*Candidatus Phytoplasma asteris* Lee et. al.) (Séguin-Swartz и сар. 2009), бела рђа (*Albugo candida* [Pers.] [O.] Kunze), купусна пламењача (*Perenospora parasitica*) (Saskatchewan 2020) и пламењача (*Hyaloperonospora camelinae*) (Hulbert и сар. 2012; Radisek и сар. 2014). Симптоми беле рђе на ланику су прашкасте беле пустуле на наличју листа, које садрже спорангије, и на хипертрофираним или очуваним цвастима, које се уочавају у каснијим фазама раста. До сада није примећена отпорност на белу рђу у гермплазми ланика. Купусна пламењача запажа се често на пољима ланика у области Саскачеван (Saskatchewan) у Канади по расту сивобелих мицелија на површини доњих листова, стабљици и љушчици. Истраживачи су пронашли одређену отпорност на ову болест, што ће у будућности омогућити развој сорти ланика отпорних на пламењачу. Симптоми жутог астера укључују пролиферацију изданака, успорен раст, филодију, бујање аксиларних изданака и смањење броја или потпуно одсуство љушчица са семеном (Буатикама и сар. 2016). У годинама високе активности листача (*Macrosteles* spp.) жути астер може да изазове негативне ефекте по усев, попут лоше или никакве продукције семена (Буатикама и сар. 2016).

Постоје наводи о инфекцији ланика пламењачом (*H. camelinae*) у САД, на пољима у Орегону, Вашингтону (Hulbert и сар. 2012), Небраски (Harveson и сар. 2011), Флориди (Srivastava и сар. 2012), у Европи у долини Савиње у Словенији (Radisek и сар. 2014), Румунији (Cristea и Manole 2014), Аустрији, Бугарској, Пољској, Португалији, Шпанији и Швајцарској (Farr и Roseman 2012). Симптоми ове болести биљке су беличасти, обилни и паперјаст мицелијум који покрива стабљике, цветове, љушчице са семеном и наличје лишћа (Radisek и сар. 2014). Болест углавном погађа горњу половину биљака, а стабљике су смањене и искривљене. Током прогресије болести, мицелијум прелази из сиве у црну боју. Један од могућих узрока напада пламењаче је преношење болести зараженим семеном. Инфекција ретко у потпуности уништи усев, али доводи до пропадања великог броја цветова (Hulbert и сар. 2012). Док се не утврди извор заразе, семе са заражених поља не сме се користити за сетву.

Ланик је толерантан на инсекте који нападају уљану репицу, слачице и друге врсте из породице Brassicaceae, а није ни домаћин за лисне ваши, које могу да буду врло деструктивне за уљану репицу (Hulbert и сар. 2012). Толерантан је према купусном бувачу (*Phyllotreta cruciferae* Goeze и *P. striolata* F. [Coleoptera: Chrysomelidae]), инсекту који најчешће напада врсте из породице купусњача, а отпоран је на купусни жижак (*Ceutorhynchus constrictus*) (Cárcamo и сар. 2007). Ланик не привлачи купусног мољца (*Plutella xilostella*) (Deng и сар. 2004) и слачицину муву (*Athalia proxima*) (Singh и сар. 1997). Тренутно нема регистрованих инсектицида за употребу на ланику (Hulbert и сар. 2012). Према литературним наводима на ланику штете наноси мали број инсеката, који не узрокују економски значајно смањење приноса и квалитета семена (Robinson 1987; Saskatchewan 2020). С обзиром на то да се у Србији ланик гаји на мањим површинама, инсекти за сада не представљају већи проблем у производњи. Са повећањем површина могу се очекивати већи напади инсеката када је потребно реаговати применом хемијских и/или биолошких мера сузбијања. Нарочито треба бити обазрив са употребом инсектицида због присутних опрашивача и на време упозорити пчеларе да удаље своје кошнице. Третирање треба обавити у доба дана када полинатори нису активни са селективним, за ту сврху одобреним инсектицидима.

Ради бољег очувања животне средине и повећања исплативости гајења ланика, велики значај се придаје примени агротехничких мера, гајењу толерантних сорти, интензивирању деловања природних непријатеља штеточина,

сталном праћењу кретања бројности најважнијих штеточина и коришћењу економских прагова штетности, приликом доношења одлука о потреби за применом хемијског сузбијања. Смањењу штета доприносе све мере које омогућују биљкама ланика да буду здраве и пролазе кроз развојне стадијуме оптималном брзином. Бројност штетних инсеката се може смањити и уништавањем коровских крсташица, као и наводњавањем. Bitно је створити услове који ће тек изниклим биљкама ланика омогућити брз раст и развој, тако да се скраћује временски период када инсекти оштећују биљку.

3.3.7. Жетва

Правовремена и правилна жетва помаже ублажавању дејства обилних падавина, олујних ветрова и града, високих температура и суше. Жетва је једна од најважнијих догађаја у пољопривредној производњи. Одабир правог тренутка за жетву је врло важан, јер од њега зависи висина приноса. Уколико се жетва не обавља адекватно припремљеном механизацијом, или се јако касни са жетвом, може доћи и до пуцања љушчице, осипања семена и губитка приноса.

Сазревање ланика је неуједначено и одвија се од основе цветних гранчица са најкрупнијим љушчицама. Изражено је осипање плодова, па жетву треба обавити у што краћем року. Међутим, ланик је отпорнији на пуцање љушчице од уљане репице (Verti и сар. 2016). Жетва се обавља када усев достигне физиолошку зрелост, тј. када је 50–75% љушчица смеђе боје (Oboug и сар. 2015). Кашњење жетве може проузроковати губитак приноса семена услед опадања плодова и осипања семена. Жетва се може обавити као једнофазна или двофазна. Обе технике дају сличне приносе семена (Gesch и сар. 2014).

За једнофазну жетву користе се универзални комбајни (слика 3.13). У појединим производним подручјима усев се претходно третира дефолијантима или препаратима који спречавају опадање плодова. Пре жетве, да би се смањио губитак семена, комбајне треба подесити за жетву ситносемених усева, најпре на бубњу и подбубњу (смањење зазора на 1,6–4,8 mm и брзине бубња на 1.000 o/min), а затим на ситима и вентилатору. Интензитет ваздушне струје коју ствара вентилатор треба да буде минималан, да би се спречило одношење семена. С друге стране, ако је интензитет ваздушне струје током жетве премали, семе може изаћи са биљним материјалом, па је потребно накнадно одвајање и чишћење семена (слика 3.14). Постављањем сита са отворима пречника 3,5 mm изнад доњих сита постиже се добро одвајање семена од жетвених остатака. С обзиром на то да је семе ланика

прилично мало, свако расипање из опреме треба спречити или смањити на најмању меру, како би се смањио губитак семена током жетве и транспорта.



Слика 3.13 Жетва ланика комбајном, Римски шанчеви.
Фото: П. Чанак



Слика 3.14 Семе ланика након жетве, Римски шанчеви.
Фото: П. Чанак

Упркос повећаном интересовању за ланик, једнофазна жетва је ретко проучавана. Губитак семена при жетви комбајном може се смањити на 11,7% правилним подешавањем комбајна (Sintim и сар. 2016). Када се користи комбајн опремљен хедером за жито, трошкови жетве су износили 46,70 евра по хектару, што чини 10% укупних трошкова гајења ланика (Stolarski и сар. 2019).

Двофазна жетва се ређе примењује. Двофазна жетва комбинује кошење усева и вршидбу откоса комбајнима. Овај поступак се разматра када је зрелост усева неуједначена, а примењује када је најмање 75% усева жуто. Изводи се на мањим површинама, када љушчице не пуцају, тако што се биљке покосе ручно или косилицама. Препоручује се равно кошење, одмах испод гроздова љушчица, како би што већи део стабљике био усправан и тако смањили потенцијални губици због пуцања љушчица и одношења семена ветром. Откоси се оставе на пољу да се просуше и да зрно дозри у љушчицама. Просушени откоси се затим врше комбајном на који се поставља уређај за подизање откоса. Сита са малим отворима ефикасно одвајају семе ланика од остатака љушчица.

Главни производ жетве усева је семе, а споредни надземни део биомасе (слама). На његов квалитет посебно утичу фактори околине, као што су температура, падавине, евапотранспирација, сунчево зрачење и циркулација ваздуха (Zubr 2003). Због тога се квалитет семена ланика са различитих локација и са различитим роковима свих фаза гајења, од сетве до жетве, значајно разликује. Слама која остаје после жетве може се балирати и користити као чврсто биогориво или као лигноцелулозна сировина.

Просечан принос ланика у експерименталним условима је 2.600 kg/ha за озиме, односно 3.300 kg/ha за јаре форме (Zubr 1997). Сличан принос семена (2.880 kg/ha) забележен је у Источној Европи (Vollmann и сар. 2007), док су у одређеним регионима Сједињених Америчких Држава утврђени нижи приноси семена, 500–1.344 kg/ha у областима са мањим падавинама (Putnam и сар. 1993), 1.300 kg/ha у Вајомингу и 450 kg/ha у Канзасу (Obour и сар. 2015). Генетски потенцијал ланика за принос семена је преко 3.000 kg/ha при повољним условима гајења (Свејић и сар. 2016). Принос семена ланика је својство високе херитабилности, око 86% (Vollmann и сар. 2007). Он је конкурентан приносима који се постижу у производњи других уљаних усева из породице купусњача (Gugel и Falk 2006). Многи фактори, као што су сорта, локалитет, клима и време жетве, утичу на бруто принос семена ланика у распону од 38% до 43% (Gugel и Falk 2006). На принос семена највише

утиче одабир генотипова који имају најбољу адаптабилност и стабилност у одређеним агроеколошким условима за одређени тип производње (Свејић и сар. 2016). Губици семена који се јављају обично због неблаговремене жетве, неодговарајућих техника и оперативних услова жетве, неадекватне манипулације са семеном при утовару, транспорту и истовару семена и неправилног складиштења, одређују нето принос семена ланика. Због недостатка података за ланик, у Канади се препоручује коришћење података о просечним губицима семена уљане репице (Miller 2012): губитак током жетве 10–50 kg/ha, губитак због неадекватне манипулације са семеном при утовару и истовару семена 9% и губици при транспорту и складиштењу 2%.

У традиционалној пракси, жетва се обавља када је око 80% плода жуто до светло смеђе. Биљке се исеку или извуку из земље, оставе у сенци да се осуше и затим врше када је садржај воде у семену мањи од 8% (Rode 2002). Вршидбу треба вршити опрезно због мале величине семена. Семе се чисти, досушује, чува у врећама и обрађује по потреби. Пре издвајања уља пресовањем, семе се меље и меша са водом, добијена паста се пржи на 60–90 °C и механички пресује да би се уље одвојило, које се затим филтрира (Abramović и Abram 2005).

3.3.8. Чишћење семена

Пожњевено семе ланика се одговарајућим адаптираним и припремљеним транспортним средствима мора допремити у најкраћем року на пријемно место. Свако пријемно место за семе има предпречистач који врши одвајање семена од крупних примеса, најчешће делова стабла, чиме се снижава и тзв. „комбајнска влага“. Уобичајено се семе ланика прима у фабрици за прераду директно са њиве или из станице за откуп семена. По пријему, а пре складиштења или екстракције уља, семе се чисти од нечистоћа. Правилно чишћење семена једна је од важних фаза укупног процеса прераде које утичу на коначни квалитет уља. Прво се из семена уклањају семе других биљних врста, на пример, коровских биљака или житарица, лишће, прашина, песак, комади земље, камење, дрвени комадићи, метал и друге нечистоће. Семе које улази у машину за уситњавање не сме да садржи више од 1,8% страних нечистоћа (Mironowa и сар. 2016b). Процес чишћења семена састоји се од три фазе:

- аспирације којом се уклањају прашина и лаке нечистоће,
- просејавања ради уклањања крупних честица и
- поновног сејања ради уклањања ситног материјала.

Овај процес се може изводити помоћу компактне јединице за чишћење. Одбачено семе може се користити у храни за животиње.

3.3.9. Сушење семена

Након жетве, семе се обавезно мора осушити на садржај влаге 6–8% ради сигурнијег складиштења и ефикаснијег издвајања уља. У традиционалној преради, семе ланика обично се суши на сунцу (3 недеље) или у рерни на 105 °C (Atabani и сар. 2013), док се за веће капацитете обично користи конвективно сушење топлим ваздухом. Пречишћено семе се досушује у контејнерским сушарама или торњевима (сило-ћелије) са активном вентилацијом. У нашим условима ланик се, као и уљана репица, најчешће суши у уређајима који су намењени за сушење жита или других уљарица. Сушаре које се користе могу бити проточне и шаржне. Обе се могу користити за сушење семена ланика намењеног индустријској преради или семена за сетву, док се за прехранбене намене за сушење морају користити индиректне сушаре. Оптимална температура ваздуха за сушења зависи од садржаја влаге у семену, начина (технологије) сушења и типа сушаре. За сушење семена намењеног сетви, улазна температура топлог ваздуха не сме бити већа од 42 °C. Код сушења семена за индустријску прераду, температура топлог ваздуха може да буде и изнад 50 °C, али се мора водити рачуна да релативна влажност излазне струје ваздуха из сушаре буде у равнотежи са садржајем влаге у сушеном семену. Данашње стање технике пружа довољно одговарајућих решења и опреме која може да загрева ваздух у системима за активну вентилацију (Marinković и сар. 2011). Да би пресовање семена ланика било добро, његов садржај влаге треба да буде око 7–9% (Schaufler 2013).

3.3.10. Складиштење

Чисто, суво семе чува се на собној температури. Да би се избегло кварење семена током дугорочног складиштења, садржај влаге у семену треба да буде мањи од 8% (Grady и Nleya 2010). У нашим условима, у складу са важећом легислативом, садржај влаге у семену након дораде и сушења не сме бити већи од 7%. Овако досушено семе се може сигурније складиштити, с обзиром да садржи висок проценат уља. Топлотна проводљивост семена зависи од сорте, садржаја влаге, насипне густине и садржаја уља, целих и изгњечених (ломљених) семена. Проводљивост расте са повећањем лома и код сорти са већим садржајем уља, као и код веће насипне густине. Ове параметре је важно знати због безбедног складиштења и чувања (Marinković и сар. 2011).

4. ГЕНЕТИЧКИ ИНЖЕЊЕРИНГ ЛАНИКА РАДИ ПРИМЕНЕ У ПРОИЗВОДЊИ УЉА И БИОГОРИВА

Ланик је углавном истраживан као потенцијални енергетски усев који би био коришћен за производњу биогорива (биодизел или млазно биогориво), али он, због специфичног састава свог уља, вероватно заслужује већу пажњу као сировина и за производњу других вредних производа. Захтеви тржишта усмеравају правац оплемењивања према измени садржаја масних киселина и састава биљних уља. Мутагенеза се често користи у оплемењивању ланика за уношење генетичке варијабилности како би се постигао жељени састав масних киселина. Да би се усагласили са захтевима индустрије за високим садржајем појединих масних киселина, поготово α -линоленске, оплемењивачки програм базиран на мутагенези је покренут у Немачкој крајем деведесетих година коришћењем етил-метансулфоната, мутагене хемикалије која проузрокује насумичне мутације заменом нуклеотида у геному (Büchschütz-Nothdurft и сар. 1998).

За трансформацију ланика, односно уношење пожељних гена користи се бактерија *Agrobacterium tumefaciens* која се природно налази у земљишту. Биљка се најлакше заражава механичким оштећењем ткива кад долази до размене генетичког материјала и уношења бактеријског плаزمида у геном биљке. Бактерија *Agrobacterium* садржи циркуларни Ti^1 плазмид који може узроковати рак корена након уноса у биљку, што доводи до повећаног броја ћелијских деоба и формирања израстлина и тумора, или се развијају адвентивни корени типичног изгледа – са длачицама. Током процеса трансформације посредством бактерије *Agrobacterium* прво се приступа уношењу жељеног гена, или сета гена у Т-ДНК бактерије како би она могла да пренесе ове гене у геном биљке. Стерилно семе одабраних генотипова ланика се прво наклијава, након чега се у одређеној фази развоја, која је утврђена протоколом за трансформацију, врши заражавање, односно иноку-

¹ Ti (tumor inducing) плазмид чије уношење у биљку доводи до индукције стварања туморских ћелија

лација биљке бактеријом. Поред жељених гена за унос, конструкт у оквиру плаزمидна обавезно садржи маркер за селекцију, како би се експериментално потврдила успешност трансформације. Након инокулације, биљке се гаје на хранљивој, а потом и селективној подлози како би се успешно регенерисале само трансформисане биљке. Термин трансгене биљке, који ће се користити даље у тексту, подразумева биљке ланика које су добијене описаном методом трансформације. Последњих година објављено је више ревијских радова који дају прегледе потенцијалних употреба ланика у исхрани људи и животиња, хемијској и другим индустријама (Aslam и сар. 2019; Berti и сар. 2016; Faure и Terfer 2016; Hari и сар. 2015; Jouzani и сар. 2018; Taylor и сар. 2011; Zanetti и сар. 2021). У овом поглављу представљено је укратко стање технологије у погледу искоришћавања геномских и генетичких ресурса ове врсте за манипулацију генима и метаболичким путевима ради побољшања продукције и квалитета уља.

4.1. Генетички ресурси ланика

Ланик је један од најстаријих усева из породице Brassicaceae у региону југоисточне Европе. Интересовање за гајењем ланика, као веома обећавајуће алтернативне уљарице са широком прилагодљивошћу, спектром толеранције на штеточине и болести и малим захтевима за средствима за производњу, бележи константан пораст. Број доступних узорака ланика у свету је око 1000. У ЕУРИСКО (EURISCO)¹ каталогу, који садржи податке из европских националних инвентара и пружа информације о доступном нивоу биљних генетичких ресурса који се чувају у европским банкама гена или другим колекцијама, налази се 865 узорака *Camelina sativa*. Од тога је 52% узорака регистровано у Аустрији (205) и Немачкој (249). Колекција биљних генетичких ресурса Канаде (PGRC) садржи 137 узорака, док се 49 налази у националном систему USDA (Министарство за пољопривреду Сједињених Америчких Држава) за гермплазму биљака. У богатој колекцији уљаних биљних врста Института за ратарство и повртарство, ланик заузима значајно место и основ је оплемењивачког програма и семенарства ове биљне врсте у Републици Србији (Miklić и сар. 2018).

Доступност гермплазме је ограничена због кратке историје оплемењивања. Већина до сада доступних генотипова ланика потиче из колекција герм-

¹ European Search Catalogue for Plant Genetic Resources (EURISCO) – Централна европска база података о генетичким ресурсима биљака.

плазме и ботаничких башта (Vollmann и сар. 2005). Најзначајнија истраживања и оплемењивачки програми на овој биљној врсти у претходном периоду били су спроведени у европским земљама и већина познатих сорти потиче из ових земаља (Vollmann и Еунск 2015). Недостатак генетичких ресурса успорио је истраживања и примену добијених резултата у реализацији пуног агрономског и оплемењивачког потенцијала ове уљане врсте. Генетски диверзитет ланика је ограничен и идентификација и карактеризација генетских варијација су веома корисне за развој ефикасних програма оплемењивања.

Хексаплоидна *C. sativa* има ограничену генетску разноликост, што подстиче истраживање гермплазме из различитих генетичких извора, како би се пронашле нове алелне варијације за својства важна за процес оплемењивања. Претходне студије су закључиле да је ниво генетичке разноврсности доступан у оквиру јарог типа *C. sativa* низак у поређењу са другим уљарицама (Vollmann и сар. 2005; Ghamkhar и сар. 2010; Singh и сар. 2015; Luo и сар. 2019; Blume и сар. 2020). С обзиром на то да су идентификација и уношење нових варијација од суштинског значаја за даље побољшање усева, циљ једне од најновијих студија био је да процени генетичку разноврсност генотипова јарог ланика различитог порекла и процени њихов генетски однос коришћењем микросателитских маркера ССР (SSR)¹ (Nagl и сар. 2022). Анализа је показала различите нивое генетичке варијације, а АМОВА (анализа молекуларне варијансе)² је показала да 64% укупне генетске варијације припада варијанси унутар генотипова. Анализа генетичке дистанце показала је да је дошло до преклапања различитих програма оплемењивања и размене гермплазме оплемењивања ланика између њих. Процена генетичког диверзитета, у комбинацији са фенотипским студијама и перформансама процењеним у пољским огледима, могу пружити корисне информације за даљи развој програма оплемењивања ланика.

4.1.1. Геномика ланика

Као мање гајена биљка, ланик није био подвргнут интензивном оплемењивању, што значи да постоји доста простора за истраживање његовог генетичког потенцијала. Оплемењивање на висок садржај уља је један од главних циљева за побољшање. Садржај уља је полигена особина на коју највећи утицај има спољашња средина. Најчешће коришћен метод у оплеме-

¹ Енгл. simple sequence repeats (SSR)

² Енгл. analysis of molecular variance

њивању ланика је селекција чистих линија, после које се користе балк или педигре метод у генерацијама раздвајања (Vollmann и Eynck 2015). Метод потомства једног семена се користи за убрзано стварање инбред линија (Gehringер и сар. 2006). Ефикасност технологије дихаплоида, најбржег начина у стварању инбред линија, ниска је код ланика (Ferrie и Bethune 2011).

Унутар породице купусњача, род *Brassica* је највише изучаван у погледу полиплоидије. Спонтана укрштања и порекло генома неколико најпознатијих врста овог рода најбоље осликава *U*-троугао. Као резултат интерспецијес хибридизације настале су уљана репица *Brassica napus*, смеђа (индијска) горушица *Brassica juncea* и етиопска репица (горушица) *Brassica carinata*.

Геном ланика је секвенциран, што олакшава научницима даљи рад и истраживања на молекуларном нивоу. У односу на *A. thaliana*, има три пута више гена и одликује се највећом густином гена међу секвенцираним врстама биљака (Chaudhary и сар. 2020; Kagale и сар. 2016). Иако има секвенциран геном, мали је број доступних информација о генима ланика који су укључени у контролу најважнијих својстава. Ова биљка има комплексан алохексаплоидан геном кога чине три под-генома пореклом од сродних врста. Род *Camelina* укључује 6–8 врста (Brock и сар. 2018), које се кариолошки веома разликују, јер број хромозома ових врста варира од $2n = 12$ до 40. Величина генома ланика креће се од 750 Мб до 785 Мб (Hutcheon и сар. 2010; Kagale и сар. 2014). За потврду хексаплоидне организације генома код ланика, коришћени су гени који кодирају два ензима FAD2 и FAE1¹ активна током процеса десатурације и елонгације масних киселина (Hutcheon и сар. 2010). Саутерн блот² хибридизацијом, којом се врши пренос фрагмената ДНК из гела на филтер мембрану, доказано је да ланик поседује три копије ових гена у геному. Резултати добијени проточном цитометријом указали су да је количина ДНК у геному ланика око три пута већа у односу на количину наследног материјала у диплоидним сродницима рода *Camelina*. На основу филогенетске анализе, квантитативне технике ланчане реакције полимеразе³ и секвенцирања РНК следеће генерације,⁴ указале су на хексаплоидну природу генома (Hutcheon и сар. 2010). Различите модерне технике, као што су Хибрид Илумина (Hibrid Illumina) и Роче (Roche) 454, коришћене су за

¹ FAD2 – fatty acid desaturase 2 и FAE1 fatty acid elongase 1

² Енгл. southern blot

³ Енгл. quantitative polymerase chain reaction (qPCR)

⁴ Енгл. next generation RNA sequencing

анализу, мапирање и секвенцирање генома ланика, којима је детектовано 89.418 гена који кодирају протеине (Hutcheon и сар. 2010; Kagale и сар. 2014). Функција гена присутних у три копије у геному ланика значајно дивергира, због чега је пут синтезе липида, регулисан вишеструким локусима, јако сложен (Kagale и сар. 2014). Полиплоидија се често повезује са повећаним диверзитетом алела, хетерозиготношћу и хетерозисом, што доприноси већем вигору, новој фенотипској варијабилности и већим приносима. Хексаплоидна структура генома значи да се већина својстава налази под контролом већег броја локуса, што отежава процес класичног оплемењивања.

4.1.2. Транскриптомика ланика

Применом напредних метода секвенцирања, као што су секвенцирање са оба краја фрагмента,¹ пиросеквенцирање (454 секвенцер) и секвенцирање синтезом (Илумина ГАИИкс секвенцер),² анализиран је транскриптом листа и семена ланика. Развој науке и технологије омогућио је секвенцирање у реалном времену попут мономолекулског секвенцирања у реалном времену³ и секвенцирања помоћу нанопора. Анализом генома утврђена је велика сличност гена ланика са већ познатим генима коровске биљке *A. thaliana* (Liang и сар. 2013). Поред тога, примећено је да гени за отпорност на болести имају велику сличност са другим врстама породице купусњача. Ово, заправо, указује на конзервираност важних делова генома, тј. да су представници породице купусњача током еволуције били континуирано изложени нападима разних патогена, те су под јаким селекционим притиском преживљавале и биле фаворизоване оне биљке које су имале механизме за одбрану, односно које су поседовале гене за отпорност. На основу података добијених анализом транскриптома семена ланика идентификоване су компоненте регулаторних гена које су укључене у синтезу липида (Abdullah и сар. 2016, 2018; Nguyen и сар. 2013). Интензивним истраживањем ове проблематике идентификован је већи број гена који регулишу синтезу масних киселина у различитим фазама развоја биљке (Wang и сар. 2015). Значајан допринос области донела је идентификација кључних ензима и молекуларних механизма који су активни током развоја семена, како би се индиректно могло утицати на побољшање квалитета уља за производњу биодизела. Абдулах (Abdullah) и сарадници су описали транскриптом семена ланика у различитим фазама његовог развоја у

¹ Енгл. paired-end sequencing

² Illumina GAIIx sequencer

³ Енгл. single molecule real time sequencing

циљу идентификације гена одговорних за акумулацију триацилглицерола (Abdullah и сар. 2016). Они су открили 57.854 гена који се активно експресују у семену (протеини који су кодирани овим генима се стварају у семену), од чега је 7.932 гена показало диференцијалну експресију током развоја семена, што значи да се активирају у одређено време и у одређеним деловима биљке током развоја.

У циљу повећања садржаја, односно приноса уља ланика, рађена су истраживања у којима је геном ланика измењен тако да се истовремено експресују ензими диацилглицерол-ацилтрансфераза (DGAT1) и глицерол-3-фосфат-деhidрогеназа (GPD1), који су контролисани промоторима специфичним за експресију у семену (Chhikara и сар. 2018). Секвенца за ензим DGAT1 је пореклом из генома коровске биљке *A. thaliana*, а за GPD1 из квасца. Као резултат експеримента добијена је линија ланика у чијем семену се синтетишу оба ензима и има 13% виши принос уља, док је маса семена чак до 52% већа у односу на дивље типове. У наставку истраживања рађена је оверекспресија¹ појединачних ензима DGAT1 и GPD1, као и истовремена оверекспресија оба ензима у линијама ланика (Abdullah и сар. 2018). Извршена је анализа транскриптома и метаболома DGAT1 и GPD1 коекспримираних (истовремена експресија) трансгених линија и идентификовано је укупно 2.518 и 3.136 транскрипата који показују диференцијалну експресију у овим линијама. Корелација изведена између транскриптома и метаболома помогла је у идентификовању кључних метаболичких прекидача повезаних са променама нивоа метаболита и липида у семену трансгеног ланика у различитим развојним фазама.

4.1.3. Молекуларни маркери

Молекуларни маркери обухватају генетичке и биохемијске маркере и представљају специфичност организма, односно вид неког својства, или састав молекула који је карактеристичан за одређени организам (Prodanović и сар. 2017). Генетички маркери су фрагменти дезоксирибонуклеинских киселина (ДНК), присутни на одређеном положају на геному, који имају широку примену у процени генетске разноликости, варијацијама и категоризацији гермплазме. У случају гермплазме ланика, идентификација генетичких варијација у генима који су везани за својства квалитета семена је од суштинске важности за успостављање ланика као уљаног биљног усева (Vollmann и сар.

¹ Енгл. overexpression

2005). Различити типови ДНК маркера, као што су РАПД (RAPD),¹ АФЛП (AFLP),² микросателитски и СНП (SNP)³ маркери, примењивани су до сада са успехом за мапирање гена и истраживање генетске разноликости ланика (Stamenković и сар. 2021). Молекуларно оплемењивање подразумева коришћење метода молекуларне биологије за оплемењивање биљака од интереса. Овај појам обухвата маркер асистирану селекцију и мапирање локуса за квантитативна својства. Маркер асистирана селекција се односи на употребу фрагментата ДНК блиско везаних за својство од интереса који се наслеђују истоветно као и ген од интереса. Могу се користити за директну селекцију својстава чија опажања су тешка, временски захтевна и слично, како би се помогло у испуњењу циља селекције. Резултате добијене употребом молекуларних маркера најбоље је користити као допуну традиционално коришћеним техникама опажања у пољу, с обзиром на то да се оваквим видом селекције убрзава процес оплемењивања и контрола уноса специфичних гена. За анализу генетичког диверзитета гермплазме 130 генотипова ланика различитог порекла коришћена су својства квалитета семена (садржај уља, тежина семена, садржај протеина) (Vollmann и сар. 2005). На основу параметара квалитета, генотипови су груписани у неколико категорија према сличности. Паралелно је одабрано 41 репрезентативан генотип који су коришћени за анализу РАПД маркерима. Резултати су потврдили одређен степен сличности груписања генотипова на основу различитих критеријума за раздвајање. Локуси за квантитативна својства (висину биљке, масу семена, садржај уља и принос семена) ланика су, такође, идентификовани употребом АФЛП маркера за изградњу генетске мапе ланика. Прва истраживања у којима је креирана генетичка мапа ланика и где се наводе локуси за квантитативна својства за неколико агрономски значајних својстава објављена су 2006. године. Оваква истраживања су значајно утабала пут за даљим трагањем и развојем молекуларних маркера који су блиско везани за својства од интереса. У раду Герингера (Gehring) и сарадника је утврђено присуство неколико значајних локуса за квантитативна својства: 8 за садржај уља, 4 за принос семена, по 2 за масу 1.000 семена, линолну, линоленску и гондоинску киселину, по један за висину биљке, олеинску и ерука киселину (Gehring и сар. 2006). АФЛП

¹ Енгл. random amplification of polymorphic DNA (RAPD) – насумична амплификација полиморфне ДНК

² Енгл. amplified fragment length polymorphism (AFLP) – полиморфизам дужине амплификованих фрагмената

³ Енгл. single nucleotide polymorphism (SNP) – полиморфизам појединачних нуклеотида или тачкасти полиморфизам

молекуларни маркери се могу користити и за анализу географског порекла генотипова и везу порекла са нивоом генетичке разноликости. Коришћењем АФЛП маркера, Герингер и сарадници утврдили су висок ниво генетске разноликости код 53 анализирана генотипа ланика истичући да руско-украјинска регија, са које су сакупили анализирани биљни материјал, очигледно представља центар диверзитета ланика, односно центар порекла (Ghamkhar и сар. 2010). Поред наведеног, закључено је и да фактори спољне средине значајно утичу на квалитет уља ланика, пре свега на садржај α -линоленске киселине. Наведена истраживања у којима су коришћени АФЛП и РАПД маркери су заснована на релативно малим популацијама (са мање од 100 узорака), односно ограниченим географским регионима, тако да је за бољу карактеризацију и описивање генетичког диверзитета ланика потребно коришћење већих популација и коришћење већег броја маркера који покривају цео геном.

Иако већином присутни у некодирајућем делу генома, микросателитски маркери су присутни и у кодирајућем делу ДНК. Велики број микросателита је идентификован из транскрипата ланика, при чему је већина маркера имала мотиве динуклеотида и тринуклеотида (Choi и сар. 2015). Коришћено је 15 микросателитских маркера ССР специфичних за ланик за анализу преко 40 примерака који су показали високу заступљеност алела са 57,4% генетске варијације која је настала међу њима и остатком популације (Манса и сар. 2013). Фамилија β -тубулинских гена коришћена је, такође, за карактеризацију ланика. Овде је полиморфизам дужине интрона тубулина (ТВР)¹ коришћен у методи ПСР (PCR)² за карактеризацију породице β -тубулинских гена ланика (Galasso и сар. 2011). Полиморфизам дужине тубулина припада групи ИЛП (ILP)³ маркера и заснива се на коришћењу разлика у дужини интрона различитих чланова породице β -тубулин гена. Овом карактеризацијом идентификована је висока генетска варијабилност међу различитим врстама ланика, као што су *C. sativa*, *C. alissum*, *C. microcarpa*, *C. hispida*, *C. rumelica* и *C. laxa*, док су генетске варијације међу примерцима исте врсте осим *C. hispida* биле ниске (Galasso и сар. 2015). Две нове стратегије као што су ознаке 3' cDNA и геномске библиотеке са смањеном заступљеношћу коришћене су за иденти-

¹ Енгл. combinatorial tubulin-based polymorphism – комбинаторни полиморфизам дужине тубулина

² Енгл. polymerase chain reaction – ланчана реакција полимеразе

³ Енгл. intron length polymorphism – полиморфизам дужине интрона

фикацију генетске разноликости и варијација у случају да секвенца генома није доступна. Ово је помогло у припреми и развоју СНП низа и СНП мапе у 175 примерака ланика (Singh и сар. 2015). Ради анализе и разумевања генетске разноликости и диференцијације у природној популацији ланика, Луо (Luo) и сарадници користили су технологију генотипизације помоћу секвенцирања¹ за идентификацију 6192 СНП маркера. Анализирани биљни материјал је чинило 213 аксеција јарог ланика пореклом из 19 земаља Европе и Азије. Истраживањем је утврђено само 4% варијансе међу субпопулацијама ланика, што указује на ниску генетску диференцијацију (Luo и сар. 2019). Просечан ниво полиморфизма коришћених СНП маркера био је средње до слабо информативан.

4.1.4. Микро рибонуклеинска киселина

Микро рибонуклеинска киселина (микро РНК)² је мали еволутивно очувани једноланчани молекул некодирајуће РНК који контролише посттранскрипциону регулацију гена. Састоји се од 22 до 24 нуклеотида, који учествују у сузбијању транскрипције РНК упаривањем базе са комплементарном секвенцом молекула информационе РНК.³ Техником дубоког секвенцирања у ланику су идентификоване многе познате (207) и нове (5) микро РНК које су показале различите функције у метаболизму липида у различитим ткивима и различитим развојним фазама биљака (Poudel и сар. 2015). Вештачке микро РНК су, такође, коришћене за утишавање гена који регулишу путеве синтезе липида, као што је приказано у табели 4.1 (Stamenković и сар. 2021). Према томе, микро РНК се могу користити као алат за модификовање експресије гена који регулишу путеве синтезе липида и масних киселина у семену ланика ради побољшања количине и квалитета уља (Stamenković и сар. 2021).

4.2. Метаболички инжењеринг ланика ради повећања продукције липида

Технике генетског инжењеринга, као што су измене гена⁴ и синтетичка биологија, развијене су на различитим моделима биљкама. Очекивано највећи број резултата је објављен на врсти *A. thaliana*. Активност појединих гена

¹ Енгл. genotyping-by-sequencing (GBS) – генотипизација секвенцирањем

² microRNA (miRNA)

³ Messenger RNA (mRNA)

⁴ Енгл. gene editing

Табела 4.1 Преглед генетичких модификација на ланику извршених ради побољшања приноса и квалитета уља (адаптирано према Stamenković и сар. 2021)^a

Ген	Промотор	Техника трансформације	Побољшање фенотипа	Референца
Пурпурнокиселинска фосфаза коровске биљке <i>A. thaliana</i> (ARAR2)	-	<i>Agrobacterium</i> - посредована	Повећање броја семена по биљци од 50% у односу на дивљи тип Побољшан раст биљке	Zhang и сар. (2012)
Ген који кодира ензим FAD2 (десатураза масних киселина)	Глицинин-1 специфичан за семе соје	<i>Agrobacterium</i> – посредована, техника потапања цвета	Уље са 50% олеинске киселине Садржај С18:2 и С18:3 смањени на 4,5% и 13%, редом Линије са високим садржајем олеинске киселине (70%) Садржај 18:2 смањен са 17% на 4%, а 18:3 са 36% на 8% Садржај виших масних киселина са 20 и 22 C атома у дивљем типу смањен са 17% на 4%	Nguyen и сар. (2013)
Ген који кодира ензиме FAD2 и FAE1 (елонгаза масних киселина)				
γ-субјединица G-протеина (<i>Arabidopsis</i>)	CaMV35S и глицинин-1 специфичан за семе соје	<i>Agrobacterium</i> - посредована	Повећање величине, масе и броја семена по биљци за 15-40% Већи садржај уља по биљци	Choudhury и сар. (2014)
Транспортер CO ₂ /HCO ₃		-	Боља асимилације CO ₂ и приноса семена за 20–30% и 20–44%, редом	Paulose и сар. (2014)
Транскрипциони фактор, WRINKLED1	SiW6 специфичан за семе	<i>Agrobacterium</i> - посредована	Повећање масе семена и побољшање садржаја уља у семену за 14%	An и Suh (2015)

Наставак табеле 4.1

Ген	Промотор	Техника трансформације	Побољшање фенотипа	Референца
Фосфолипаза рPLAIIIδ	<i>SaMV35S</i> промотер специфичан за семе	<i>Agrobacterium</i> – посредована, техником потапања цвета	Повећање садржаја уља у семену за 14% Нема негативног ефекта на раст биљака Смањен принос семена Садржај целулозе смањен за 17%	Li и сар. (2015a)
Гликолат-деhidрогеназа, Гликолат-деhidрогеназа, гартронска семиалдеhid-редуктаза, глиоксилат-карбоксилгиаза	<i>SaMV35S</i>	<i>Agrobacterium</i> - посредована користећи технику потапања цвета	Делимични бај-пас – принос семена повећан за 50–57% Потпуни бај-пас – принос семена повећан за 57–73% Трансгене линије су показале повећану биомасу и бржи развој	Dalal и сар. (2015)
<i>CruFatB3</i> , <i>CvFatB1</i> , <i>CruFatB4</i> Гени Fat B са ацил трансферазом лизофосфатидне киселине РНКи <i>Camelina</i> CsKAS2	Глицинин-1 специфичан за семе соје	<i>Agrobacterium</i> - посредована користећи технику потапања цвета	Повећан садржај C10:0, C14:0 и C16:0 масних киселина у уљу семена Акумулација C12:0 и C14:0 Смањен садржај C12:0 у семену	Kim и сар. (2015b)
Δ9-ацил-АСР и Δ9-16:0-АСР десатуразе KASII и FatB гени	α-субјединица β-конглицинин промотора, глицинин-1 специфичан за семе соје	<i>Agrobacterium</i> - посредована	Садржај омега-7 мононезасићених масних киселина повећан на 17% Садржај омега-7 мононезасићених масних киселина повећан на 60–65% укупних масних киселина у семену Садржај засићених масних киселина смањен на 5%, у односу на дивљи тип који садржи 12%	Nguyen и сар. (2015)

Наставак табеле 4.1

Ген	Промотор	Техника трансформације	Побољшање фенотипа	Референца
Диацилацетил-трансфераза (EaDAsT) EaDAsT, диацилглицерол ацил-трансфераза (DGAT1)	Глицинин-1 специфичан за семе соје	<i>Agrobacterium</i> - посредована	70 mol% ацетил-триацилглицерола у семену РНКИ супресија DGAT1 довела је до повећања садржаја ацетил-триацилглицерола у семену на 85 mol% без негативног утицаја на принос и клијање семена Укупан садржај триацилглицерола у семену повећан за 20% Двоструко смањење садржаја масних киселина дугог ланца	Liu и сар. (2015a, 2015b)
Десатураза масне киселине 2 (FAD2)	Cas9-вирус мозаика карфиола 35S sgRNA- <i>Arabidopsis</i> U6	Техника потпањања цвета	Повећање садржаја олеинске киселине од 16% на преко 50% Повећање садржаја МНМК C18:1, C20:1 и C22:1, од 32% на преко 70% (од чега је C18:1 повећана на 50%) Смањење садржаја линолне (од 16% на 4%) и линоленске (од 35% на 10%) киселине	Jiang и сар. (2017)
CsFAD2 (десатураза масних киселина краставца 2)	sgRNA1- <i>Camelina</i> U3, sgRNA2- <i>Camelina</i> U6	<i>Agrobacterium</i> - посредована користећи технику потпањања цвета	Повећање садржаја олеинске киселине са 10% на 62% укупних масних киселина	Mogineaу и сар. (2017)

Наставак табеле 4.1

Ген	Промотор	Техника трансформације	Побољшање фенотипа	Референца
D ζ гени две <i>Arabidopsis</i> фосфолипазе (AtPLD ζ 1 и AtPLD ζ 2)	AtPLD ζ 1- глицинин-1 специфичан за семе AtPLD ζ 2- β -коглицинин специфичан за семе	<i>Agrobacterium</i> - посредована користећи технику потапања цвета	Садржај триацилглицерола повећан за 2% до 3% у поређењу са дивљим типом Повећање садржаја линоленске и еикосенске киселине истовремено са смањењем садржаја других масних киселина	Yang и сар. (2017)
Транскрипциони фактор LEC1	Серинској карбоксипептидази сличан промотор (<i>SCP17</i>) и промотор протеина носача ацил групе (<i>ACP5</i>)	<i>Agrobacterium</i> - посредована	Повећање садржаја уља за 26% у зрелом семену	Zhu и сар. (2018)
EaDacT EaDacT у комбинацији са DGAT1 РНКи и/или PDAT1- РНКи	Нопалин синтаза	<i>Agrobacterium</i> - посредована	Акумулација 50 mol% ацетил-TAGs Са РНКи, садржај ацетил-TAGs повећан на 77%	Bansal и сар. (2018)
Масна ацил-АСР тиоестераза (FatB)	Глицинин, специфичан за семе	<i>Agrobacterium</i> - посредована	Садржај палмитинске киселине смањен за 38% 35% смањење укупних засићених киселина и повећање акумулације олеинске киселине 62-70% у уљу семена	Ozseyhan и сар. (2018)

Наставак табеле 4.1

Ген	Промотор	Техника трансформације	Побољшање фенотипа	Референца
Масна ацил-АСР тиоестераза (FatB)	Глицинин, специфичан за семе	<i>Agrobacterium</i> -посредована	Садржај палмитинске киселине смањен за 38% 35% смањење укупних засићених киселина и повећање акумулације олеинске киселине 62-70% у уљу семена	Ozseyhan и сар. (2018)
CsFAE1 (маснокиселинска елонгаза I)	Појачивач Cas9 специфичан за јајне ћелије и crRNA- <i>Arabidopsis</i> U6-26	<i>Agrobacterium</i> -посредована метода вакуум инфилтрације	Смањење МКВДЛ пепела од 22% на испод 2% укупних масних киселина Истовремени пораст C 18 незасићених масних киселина	Moginea и сар. (2017)
AtDGAT1 и глицерол-3-фосфат-дехидрогеназа	Глицинин специфичан за семе	<i>Agrobacterium</i> - посредована користећи технику потапања цвета	13% већи садржај уља, 52% већа маса семена Смањење садржаја C18:1, C18:3 и C20:1 од 19%, 9% и 8%, редом	Chhikara и сар. (2018)

^a РНКи – интерференција РНК, АСР (acyl sarriger protein) – ацил носећи протеин, KASII (3-ketoacyl-ACP synthase II), DGAT1 - диацилглицерол-ацилтрансфераза, EADAcT - ген биљке *Euphytis alatus* за диацилглицерол ацетилтрансферазу, МНМК – мононезасићене масне киселине, MSFA – масна киселина средње дужине ланца МКВДЛ – масна киселина веома дугог ланца

укључених у биосинтезу липида и масних киселина у биљкама је добро проучена. Ово је отворило пут за истраживање манипулација генима и метаболичким путевима укљученим у синтезу липида, са циљем побољшања квалитета уља (Stamenković и сар. 2021). Ланик је прихваћен као нова модел биљка и битна платформа за метаболичко инжењерство за побољшање приноса и квалитета уља (Yuan и Li 2020) и данас се користи као платформа за производњу биодизела (Bansal и Durrett 2016; Collins-Silva и сар. 2011; Haslam и сар. 2016). Више од 90% гена који регулишу метаболизам липида у ланику је слично генима врсте *A. thaliana* (Kagale и сар. 2014), а уз то ланик се са великим успехом може трансформисати методом потапања цветова (цветови се кратко, на свега пар секунди, потопе у бактеријску суспензију) која се користи за унос транспортне РНК врсте *Agrobacterium* (земљишна бактерија *A. tumefaciens*) са геном од интереса. Процес тестирања измене неког од гена укључених у синтезу липида најчешће се одвија на следећи начин. Први корак је откривање гена, након чега следи креирање вектора са одговарајућим трансгеном, који поседује маркер ген, који ствара флуоресцентни протеин. Затим се ради трансформација биљке методом потапања цветова или другом методом која је евентуално боље прилагођена биљној врсти. На крају се врши преглед семена да би се потврдила успешност трансформације – потврда стварања флуоресцентног протеина, или другог маркера и промене у синтези уља (зависно од циља огледа тестира се да ли је дошло до повећања/смањења синтезе одређене масне киселине, или је унет ген за стварање нове масне киселине коју биљка нормално не ствара и слично).

Данас, ланик привлачи значајно интересовање научне заједнице због свог све ширег гајења у свету и генетских ресурса створених последњих година. Принос уља семена ланика може да се побољша повећањем масе семена или садржаја липида. Код ових генетских унапређења, фотосинтетска активност се побољшава тако да се ток угљеника усмерава ка бољим карактеристикама семена.

4.2.1. Повећање масе семена ланика

Маса семена ланика може се побољшати оплемењивањем у правцу повећања величине или приноса семена. Поред приступа класичног оплемењивања који захтева дуг временски период, овај циљ се може постићи генетском манипулацијом различитих ензима од којих су неки укључени у метаболизам угљеника. Тако се може повећати експресија фосфатазе 2 пурпурне киселине

из коровске биљке *A. thaliana* (AtPAP2) у ланику (Zhang и сар. 2012). Овај ензим има важну улогу у апсорпцији и искоришћавању фосфата. Већи део фосфата складишти се у семену у облику фитинске киселине, односно фитата, који се троше током клијања семена, па је количина фитата директно повезана са величином семена. Под специфичним условима околине, позитивна експресија фосфатазе AtPAP2 повећава принос семена по биљци до 50%, као и величину семена, скраћује време цветања и убрзава раст ланика у поређењу са дивљим типом (Zhang и сар. 2012). Експримирањем γ -подјединице G-протеина, чија је сигнализација одговорна за пролиферацију ћелија у семену, из *A. thaliana* у ланик помоћу конститутивног промотора CaMV 35S и промотора сојиног глицинина, повећани су величина и број семена, као и садржај уља (Choudhury и сар. 2014). Експресијом CO₂/HCO₃ транспортера, који преносе бикарбонат у цитоплазму ради конверзије у угљеник(IV)-оксид помоћу карбонатне дехидратазе присутне у карбоксизомима, побољшана је ефикасност концентрисања и асимилације угљеника у ланику. Тиме се помаже концентрисање угљеник(IV)-оксида у близини великих подјединица протеина рибулоза-1,5-бисфосфат-карбоксилаза/оксигеназа, што појачава фотосинтетске процесе инхибицијом активности оксигеназе. На овај начин су побољшани унос и асимилација угљеник(IV)-оксида у листу за 20–30%, а принос семена за 20–44% (Paulose и сар. 2014). Недавним експримирањем фактора транскрипције WRINKLED 1 (AtWRI1) повећана је маса семена и садржај уља за 14% (An и Suh 2015). Експримирањем пататину сличне фосфолипазе (pPLAIII δ) у ланик омогућена је хидролиза фосфатидилхолина у слободне масне киселине и лизофосфатидилхолин, што повећава садржај уља у семену без утицаја на принос семена, али је раст биљке угрожен (Li и сар. 2015a). Поред тога, овај процес утиче на садржај целулозе у семену и повећава садржај масних киселина са бројем угљеникових атома већим од 20.

Гени бактерије *Escherichia coli*, који су укључени у катаболички процес гликолатног пута (настајање фосфогликолата), експримирани су, такође, у ланик (Dalal и сар. 2015). Ови гени су одговорни за преусмеравање флукса угљеника ка фотосинтези спречавањем фотореспираторног губитка угљеника. Експресија гена парцијалне гликолат-дехидрогеназе или коекспресија бактеријских гена пуне дужине – гликолат-дехидрогеназе, тартонске семиалдехид-редуктазе и глиоксилат-карболигазе, повећала је принос семена за 50–72% и ефикасност искоришћења азота за 15% без нарушавања квалитета семена на амбијенталном или ниском, али не и на вишем нивоу угљеник(IV)-оксида, док је период гајења усева скратила за једну до две недеље (Dalal и сар. 2015).

4.2.2. Побољшање садржаја и квалитета липида

Сирово биљно уље из семена је сачињено углавном од триацилглицерола и у мањим количинама слободних масних киселина, моноацилглицерола, диацилглицерола, фосфолипида, токохроманола (токоферола и токотриенола), каротена, хлорофила, витамина растворљивих у уљу, трагова металних јона. Триацилглицероли су главни облик резервних липида у биљној ћелији. Састав триацилглицерола, тј. маснокиселински састав одређује квалитет и физичко-хемијске карактеристике биљног уља.

Масне киселине у семену уљаних биљних врста се синтетишу од ацетил-СоА, због чега већина масних киселина има паран број угљеникових (С) атома. Масне киселине се синтетишу у пластидима, одакле се даље транспортују у цитоплазму. Тамо се на ендоплазматичном ретикулуму образује коначна форма триацилглицерола. Масне киселине су органске монокарбоксилне киселине. С обзиром на то да улазе у састав масти, уља и воскова, више киселине се називају масним. Према броју С атома, карбоксилне киселине се деле на ниже (са мањим) и више киселине (са већим бројем С атома). Масне киселине могу бити засићене и незасићене. Засићене садрже само једноструке везе, док незасићене имају једну, или више двоструких веза у својој структури.

Масне киселине присутне у биљним уљима се налазе у *cis* конфигурацији, док *trans* форма настаје прерађивањем, односно хидрогенизацијом. Масти и уља су извор есенцијалних масних киселина, линолне (ω -6) и линоленске (ω -3), које људски организам не може да ствара сам него их је због важне улоге у организму потребно уносити храном.

Синтеза липида у биљкама укључује три пута: биосинтезу масних киселина у хлоропластима, ацилацију и елонгацију масних киселина у цитоплазми и коначно, синтезу триацилглицерола у ендоплазматичном ретикулуму. Побољшање садржаја и квалитета липида може се постићи манипулацијом генима који су укључени у биосинтезу масних киселина и триацилглицерола.

Током биосинтезе масних киселина, ацетил-СоА, изведен из гликолитичког пута, са NADPH (никотинамид аденин динуклеотид фосфат), конвертује се у малонил-СоА. Трансацилазе помажу у везивању ацетил-СоА и малонил-СоА са ацил носећим протеином (АСР). Дејством ензима β -кетоацил-синтазе формира се ацетоацетил-АСР. Синтеза масних киселина катализује продужавање ланца масних киселина у више циклуса. Ово је праћено редукцијом, дехидрацијом и поновном редукцијом, да би се формирала засићена масна

киселина. Угљоводонични ланац масне киселине са четири угљеникова атома се издужује додавањем молекула ацетил-СоА. Тиоестеразе даље катализују хидролизу ацилних ланаца да би се формирале слободне масне киселине (Cagliari и сар. 2011). Синтеза масних киселина се одиграва у цитосолу. Пут биосинтезе триацилглицерола у ендоплазматичном ретикулуму се, такође, назива Кенедијев пут. Он почиње ацилацијом глицерол-3-фосфата, при чему се формира лизофосфатидна киселина деловањем глицерол-3-фосфат ацил-трансферазе. Узастопна ацилација ацил-трансферазом лизофосфатидне киселине (LPAT) доводи до стварања фосфатидне киселине. Тако произведена фосфатидна киселина ослобађа фосфатну групу да би се формирао диацилглицерол. Коначна ацилација диацилглицерола помоћу диацилглицерол ацил-трансферазе доводи до стварања коначне форме триацилглицерола (Cagliari и сар. 2011).

4.2.2.1. Побољшање продукције липида коришћењем гена из биосинтезе масних киселина

Масне киселине присутне у уљу семена, зависно од дужине њихових угљоводоничних ланаца, одређују функционалне карактеристике уља, као што су вискозност, оксидациона стабилност и својства сагоревања (Stamenković и сар. 2021). Због тога, свако генетско унапређење на путу биосинтезе масних киселина побољшава квалитет уља семена (Marmon и сар. 2017; Usher и сар. 2017).

Полинезасићене омега-3 масне киселине дугог угљоводоничног ланца, као што су еикосапентаеноинска (C20:5 n-3) и докозахексаеноинска (C22:6 n-3) киселина, познате су као благотворне масне киселине за здравље људи. У природи их стварају неке врсте микроалги, а ланцима исхране оне се акумулирају и у морској риби и плодовима мора. Значајна количина рибљег уља и рибљег брашна се користи као сировина за исхрану рибе у аквакултури, те на тржишту постоји већа потражња од понуде која је ограничена на годишњем нивоу. Мање рибљег уља у исхрани рибе у аквакултури, а интензивније коришћење биљне сачме и биљног уља доводи до мање акумулације омега-3 масних киселина. Тако је данас приметно да свеже месо лосоа има смањен садржај еикосапентаеноинске и докоза-хексаеноинске киселине (Sprague и сар. 2016). Ово је био главни подстрек истраживачима из Велике Британије који су одлучили да тестирају потенцијал ланика за трансформацију у погледу стварања ове две масне киселине типичне за рибље уље. Посебан изазов њиховог експеримента је био тај што је у пут синтезе полинезасићених

омега-3 масних киселина дугог угљоводоничног ланца укључен већи број гена, а уз то су потребна и додатна подешавања ткивно специфичне експресије унетих гена, како би се синтетисали само у семену. Два конструкта од седам и пет гена су дизајнирана да стварају висок ниво еикосапентаеноинске и докозахексаеноинске киселине у семену ланика (Ruiz-Lopez и сар. 2014). Њихово убацивање у ланик је било посредовано бактеријом рода *Agrobacterium* применом методе потапања цветова. Успешно трансформисане биљке се нису разликовале по степену клијавости и развоју у односу на контролне, нетрансформисане биљке ланика. Пољски огледи у Великој Британији, САД и Канади са лаником који ствара докозахексаеноинску киселину су указали да је ово новоунесено својство стабилно на различитим локацијама (Nap и сар. 2020).

Гени FatB, који синтетишу масне киселине средњег угљоводоничног ланца (C9:0–C14:0), раније су изоловани из биљних врста рода куфеја (*Cuphea*) и експримирани у друге уљарице ради производње млазног биогорива (Kim и сар. 2015а). При томе, позитивна експресија *CpuFATB4* побољшала је садржај масних киселина C16:0 и C14:0 у уљу ланика (Kallio и сар. 2014). Коензим флавин аденин динуклеотид (ФАД) је одговоран за увођење двоструких веза (незасићености) у масне киселине. Већи број двоструких веза погоршава квалитет уља, јер се физичка својства уља мењају, посебно својства на ниским температурама¹ и оксидациона стабилност (Kang и сар. 2011). Експресија гена FAD2 у ланику смањује антисенс супресијом, доводи до садржаја олеинске киселине (C18:1) од 50% и смањује уделе линолне (C18:2) и линоленске (C18:3) киселине за 6% и 11%, редом (Nguyen и сар. 2013). Истовременом РНКи² супресијом гена FAD2 и FAE1 у семену ланика повећава се удео олеинске киселине на 70%, а смањују удели линолне (C18:2) и линоленске (C18:3) киселине за 4% и 8% у односу на њихове уделе од 17% и 36% код дивљег типа (Nguyen и сар. 2013).

Мононезасићене омега-7 масне киселине су познате по побољшању квалитета биодизела у погледу својстава на ниским температурама, својства паљења, оксидационе стабилности и смањењу емисије азотових оксида (Kang и сар. 2011). Повећање удела омега-7 масних киселина у уљу ланика постигнуто је коекспресијом $\Delta 9$ -ацил-АСР и $\Delta 9$ -16:0-АСР десатураза (Nguyen и сар. 2015). Ова коекспресија је повезана са РНКи-посредованим утишава-

¹ Енгл. cold flow properties

² Енгл. RNA interference – интерференција РНК

њем 3-кетоацил-АСР-синтазе II и FatB-кодиране 16:0-АСР-тиоестеразе, при чему је први ензим укључен у елонгацију врста везаних за АСР (ацил-носећи протеин), док су гени FatB одговорни за синтезу засићених масних киселина. Коекспре-сијом је повећана синтеза омега-7 масних киселина, чији удео је био 60–65% укупног садржаја масних киселина, и смањен укупни садржај засићених масних киселина два до три пута (Nguyen и сар. 2015). Гени FatB су коекспремирани са ензимом лизофосфатид-ацилтрансферазе (ЛПАТ) који производи прекурсор фосфатидне киселине потребан за синтезу триацилглицерола у семену ланика, што је повећало садржај масних киселина са средњим ланцем, посебно C12:0 и C14:0 (Durrett и сар. 2008). РНКи-посредовано утишавање β -кетоацил-АСР-синтазе II побољшало је садржај палмитинске киселине (C14:0) уз истовремено смањење лауринске киселине (12:0) у уљу, чинећи га погодним за производњу млазног биогорива (Durrett и сар. 2008). Експресија регулатора гена који су директно укључени у синтезу липида може, такође, да повећа продукцију уља. Тако, експресија главног регулатора (фактор транскрипције, LEC1) пута биосинтезе масних киселина повећава садржај уља за 26% у зрелом семену ланика, без икаквог штетног утицаја на раст биљке (Zhu и сар. 2018).

4.2.2.2. Побољшање продукције липида коришћењем гена из биосинтезе триацилглицерола

Када биљке користе липиде као изворе енергије, оне увек акумулирају триацилглицероле. Ови молекули су прототип резервних липида и ускладиштени су у уљним телашцима семена уљарица. Поред триацилглицерола, у мањим количинама присутни су још и диацилглицероли, као метаболички прекурсори триацилглицерола, и слободне масне киселине. Масне киселине у саставу триацилглицерола одређују њихову функционалност и својства. Недавна истраживања имала су за циљ синтезу тзв. дизајнираних или структурираних липида,¹ који су, по саставу, ацетил-триацилглицероли средњег угљоводоничног ланца, имају мању вискозност и боља својства на ниским температурама од триацилглицерола дугог угљоводоничног ланца (Bansal и сар. 2018; Yuan и Li 2020). Продукција ових модификованих липида у ланику изведена је експресијом гена диацилглицерол-ацетилтрансферазе биљке *Euonymus alatus*² помоћу промотора специфичног за семе, што је довело до

¹ Енгл. designer lipids, structured lipids

² Енгл. *Euonymus alatus* diacylglycerol acetyltransferase, EaDAcT

продукције 50% ацетил-триацилглицерола у семену (Liu и сар. 2015a). Експресија овог гена повезана је са супресијом РНКи ендогеног гена DGAT1, што је, такође, повећало продукцију ацетил-триацилглицерола (85%), без угрожавања приноса или клијања семена (Liu и сар. 2015b). Још једна група истраживача је постигла за 77% већу продукцију ацетил-триацилглицерола (Bansal и сар. 2018). Ко-експримирањем гена фосфолипаза D ζ 1 и D ζ 2 из биљке *Arabidopsis*, које усмеравају флуks диацилглицерола ка генерисању триацилглицерола, у ланик мало побољшава садржај триацилглицерола. Пораст садржаја масних киселина C18:3 и C20:1 одговара паду садржаја осталих масних киселина (Yang и сар. 2017). У циљу истраживања утицаја на садржај уља у семену ланика, фосфолипаза AIII d из биљке *Arabidopsis* је позитивно експримирана помоћу конститутивног и за семе специфичног промотора (Li и сар. 2015a). Садржај уља у семену ланика је значајно повећан конститутивном експресијом, али је угрожен садржај целулозе у семену. Специфична експресија овог гена у семену ланика, међутим, није изазвала негативне ефекте. Специфичном коекспресијом гена DGAT1 из биљке *Arabidopsis* и гена GPD1 из квасца, у семену ланика повећан је садржај уља за 13% и маса семена за 52% (Chhikara и сар. 2018). Супресијом гена фосфатидилхолиндиацилглицерол-ацилтрансферазе (CsPDAT) и десатуразе масних киселина (CsFAD3), засноване на микро РНК, појачана је синтеза линоленске и линолне киселине (Marmon и сар. 2017; Na и сар. 2018).

4.2.2.3. Методе за измену генома CRISPR/Cas9 ради побољшања продукције и модификовање липида

Недавно развијени напредни алат за едитовање генома CRISPR/Cas9 („генетске маказе“) искоришћена је за побољшање садржаја и квалитета липида у семену ланика (Jiang и сар. 2017; Morineau и сар. 2017; Ozseyhan и сар. 2018). Он омогућава уметање или брисање битног гена на одређеном локусу у организму домаћина. Овим алатом елиминисана су сва три хомолога гена десатураза масних киселина (CsFAD2), што је повећало садржај масних киселина за 16–50% и смањило садржај полинезасићених масних киселина (Jiang и сар. 2017). Циљана мутагенеза гена CsFAD2 истим алатом повећала је садржај олеинске киселине, а смањила садржај полинезасићених масних киселина у уљу ланика (Mordineau и сар. 2017). Ген FAE1, који је укључен у елонгацију (издуживање) угљоводоничног ланца масних киселина којом настају масне киселине дугог ланца, инактивиран је CRISPR cas9 методом. Његова инактивација је довела до драстичног смањења садржаја масних киселина са 20 до 24 угљеникова атома, и то са 22% у дивљем типу на 2% у

мутираним биљкама, док је насупротив томе садржај олеинске и α -линоленске киселине у уљу ланика побољшан.

5. УПОТРЕБА ЛАНИКА

Велики агро-економски потенцијал ланика као индустријске уљарице уочен је још деведесетих година прошлог века (Vollmann и сар. 1996). Од тада, интересовање за семе, уље, уљану погачу или сачму и влакна ланика и новоразвијене производе од ових сировина све више расте. Ланик се у савременој пољопривреди и прерађивачкој индустрији високо вреднује и због разноврсне употребе читаве биомасе, као и главних производа који се добијају од њега: слама, уље, погача, протеини и биохемикалије. Као енергетска биљна врста, ланик се користи за производњу биогорива. Захваљујући специфичном саставу уља, у порасту је и број истраживања са лаником као сировином за производњу других вредних производа. Детаљнији прегледи стварне и потенцијалне употребе ланика у прехранбеној, фармацеутској, козметичкој и хемијској индустрији, као и у исхрани животиња и људи, могу се наћи у прегледним радовима других истраживача (Vollmann и сар. 2015; Faure и Terfer 2016; Hari и сар. 2015; Berti и сар. 2016; Jouzani и сар. 2018; Aslam и сар. 2019; Taylor и сар. 2011; Zanetti и сар. 2021).

5.1. Традиционалне употребе ланика

Традиционално, уље ланика користи се мањим делом као јестиво уље, у људској исхрани, и то као салатно уље. Оно се више користи у народној медицини као домаћи лек за стомачне проблеме, као што су упале дванаестопалачног црева и гастритис. Познат је и зацељујући ефекат уља ланика на одеротине коже, акне, истегнућа и упалне процесе на кожи и оку. Његово благотворно дејство се остварује регенерацијом ћелија и повећањем еластичности (Zanetti и сар. 2021). Помињање традиционалне употребе уља као лека је, такође, оправдано његовим јединственим саставом, тј. високим садржајем полинезасићених масних киселина, посебно високим садржајем α -линоленске киселине (познате и као омега-3 киселина). Хагерсов приручник за фармацеутску праксу¹ указује на примену свеже биљке или семена у виду катаплазме

¹ Hagers Handbook of Pharmaceutical Praxis

и хербе биљке против упала ока и рака (List и Hörhammer 1972). Уље ланика се сматра тоником и користи се у неким случајевима рака. У Словенији, потражња за овим уљем је велика, па се оно продаје и у локалним апотекама (Rode 2002). Уље ланика се користи као сировина у козметици за производњу крема, лосиона, балсама, сапуна и кармина (Zanetti и сар. 2021).

5.2. Актуелне употребе ланика

Актуелна употреба ланика укључује цео надземни део ове биљке као сировине за различите технолошке процесе производње широког спектра производа. Најважнији део ланика је семе, али се слама (остаци надземног дела биљке после жетве) и остаци прераде семена ради добијања уља, погача или сачма, сматрају, такође, вредним сировинама.

У зависности од генотипа и технологије и услова производње, садржај уља у семену ланика гајеног у Србији у варира од 23,6% до 43,7% (Marjanović Jeromela и сар. 2018, 2022). Према другим ауторима, садржаји уља, протеина и сирових влакана у семену варирају у зависности од сорте и услова гајења и крећу се у границама 38–43%, 27–32% (Gugel и Falk 2006) и 12–17% (Zubr 2003), редом. Географски гледано, садржај уља семена ланика варира од 26% до 43% од јужне до северне Европе (Righini и сар. 2016). Са високим приносом уља јединственог састава, семе ланика изазвало је интересовање крајњих корисника производа прехранбене и козметичке индустрије као драгоцени извор омега-3 и омега-6 масних киселина. Семе ланика се користи као храна за украсне птице и друге кућне љубимце и домаће животиње (Cvejić и сар. 2016; Przybylski 2005; Saskatchewan 2020).

Употреба уља ланика за људску исхрану ограничена је због релативно високог садржаја ерука киселине и глукозинолата (Waraich и сар. 2013), тако да оно још увек није добило статус ФДА ГРАС (FDA GRAS)¹ у Сједињеним Америчким Државама (Ag-MRC 2018). Међутим, према КамСтару (CamStar, LLC) (FDA 2016), уље ланика је безбедно за „употребу као замена за друга јестива уља у пекарским производима и пекарским мешавинама, пићима и базама за пиће, житарицама за доручак, заменама за млеко, мастима и уљима, производима од житарица и тестенинама, млеку и млечним производима, прерађеном воћу и воћним соковима, прерађеном поврћу и соковима од

¹ Food and Drug Administration's Generally Recognized as Safe (FDA GRAS) – Опште признато као безбедно од Администрације за храну и лекове

поврћа, грицкалицама, меканим слаткишима и супама и мешавинама за супе у количини 3,0 g/порцији“, али „није намењено за употребу у производима које регулише Министарство пољопривреде Сједињених Америчких Држава“. Због тога се уље ланика често користи као додаток храни (Ag-MRC 2018) и у многим производима на бази уља, као што су маргарини и преливи за салате (Crowley и Fröhlich 1998). На амбалажи ових производа често се видно истиче да они садрже повећани садржај омега-3 масних киселина, као маркетиншки допринос њиховом пласману. Маргарини и преливи на бази уља ланика имају слична физичка својства и сличну стабилност, без кварења мириса, као и конвенционални производи на бази комерцијалних уља током неколико месеци складиштења на собној температури (Crowley и Fröhlich 1998). Уље ланика може да се, такође, користи при термичкој обради намирница, али не на сувише високим температурама због развоја непожељних мириса и оксидације полинезасићених масних киселина (Ni Eidhin и O'Beirne 2010). Током пет дана употреба за пржење, кварење уља ланика је било слично кварењу сојиног уља, али се после тог рока, оно брже кварило, вероватно због разградње природних антиоксиданаса (Crowley и Fröhlich 1998).

Уље ланика, због велике количине полинезасићених масних киселина, може да се користи као алтернатива рибљем уљу у аквакултури (Toyes-Vargas и сар. 2020; Ye и сар. 2016). За ову намену, оно је једнако добро као и рибље уље, а поред тога садржи материје које повољно утичу на дигестивни тракт риба. У исхрани атлантског лососа (*Salmo salar*), уље ланика може да се користи као замена рибљем уљу у количини од 50% до 100% (Ye и сар. 2016). Потпуна замена рибљег уља уљем ланика у исхрани рибе тилапија (*Oreochromis niloticus* var. GIFT) није смањила прираст, нити је повећала садржај еикосапентаеноинске и докозахексаеноинске киселине у рибљем филеу као рибље уље, али је однос омега-3 и омега-6 масних киселина одговарајући за људску исхрану (Toyes-Vargas и сар. 2020). Анализа стабилних изотопа у специфичним једињењима¹ показала је да је 28%, 36% и 40% докозахексаеноинске, еикосапентаеноинске и докозапентаеноинске киселине, редом, у мишићима тилапије синтетизовано из α -линоленске киселине уља ланика. Иначе, омега-3 масне киселине, укључујући комбинацију еикосапентаеноинске и докозахексаеноинске киселине, имају позитиван ефекат на развој деце, превенцију и терапију кардиоваскуларних, малигних и различитих менталних болести (Vranešić Bender 2011).

¹ Енгл. compound-specific stable isotope analysis (CSIA)

Будући да је јако полинезасићено, уље ланика је подложно аутооксидацији, што може да проузрокује краћи рок трајања. Међутим, уље ланика има изузетно висок садржај токоферола од 410 до 800 $\mu\text{g/g}$ (Abramović и сар. 2007; Budin и сар. 1995; Zajaс и сар. 2021), који му пружају прихватљиву оксидациону стабилност и продужују рок трајања. Међу токоферолима, γ -токоферол (око 90%) представља изомер који доминира у односу на остале. Са малим садржајем засићених масних киселина, високим садржајем омега-3 масних киселина од 33% укупног садржаја масних киселина и малим односом омега-6 и омега-3 масних киселина од 0,6 (Belayneh и сар. 2015), уље ланика има изванредну прилику да задовољи растућу потражњу за висококвалитетним и здравим јестивим уљима (Zubr 1997). Сматра се да ове масне киселине могу да помогну смањењу високог крвног притиска, холестерола и болести срца, што указује на потенцијалне користи уља ланика за људско здравље (Karvonen и сар. 2002). Стога се уље ланика сматра потенцијалним добрим ресурсом за смањење односа омега-6 и омега-3 масних киселина у исхрани. Упркос малом садржају засићених масних киселина и вредним биоактивним једињењима, уље ланика није сматрано висококвалитетним јестивим уљем због релативно високог садржаја ерука киселине већине генотипова ове врсте. Међутим, развојем побољшаних сорти ланика кроз оплемењивање, садржај ерука киселине се може смањити (Gugel и Falk 2006), што је и постигнуто савременим оплемењивачким методама (Marjanović Jeromela и сар. 2021; Zanetti и сар. 2021). За гајење у Србији препоручује се одабир сорти са садржајем ерука киселине мањим од максимално дозвољених вредности у биљним уљима за људску исхрану [$\leq 2\%$ (према Правилнику о квалитету и другим захтевима за биљна уља, за семе врста *Brassica napus* L., *B. campestris* L. и *B. juncea* L., јер ланик још увек није обухваћен овим правилником)]. Поред тога, висок садржај полинезасићених масних киселина у уљу ланика угрожава његову оксидациону стабилност, што се мора узети у обзир када се користи у разним формулацијама (Belayneh и сар. 2015). Уље семена ланика има нека својства, попут мале вискозности, која га чине пожељном компонентом у мешавинама уља.

Уље ланика, због своје биолошке активности, у последње време привлачи велику пажњу за производњу функционалне хране. Истраживања са пацовима показала су да је, у поређењу са исхраном са високим садржајем масти (20% масти и 1% холестерола), исхраном која је садржала 4,4 g уља ланика/kg и контролном исхраном (рибље уље) у трајању од шест недеља постигнуто значајно мање повећање телесне тежине, тежине јетре, укупног холестерола, укупних триглицерола у јетри и крвној плазми и аспартат-амино трансферазе

у крвној плазми (Deng и сар. 2011). Резултати сугеришу да уље ланика може снизити ниво липида тако што регулише метаболизам липида у крви и штити функцију јетре. Исхрана која укључује ланиково уље смањује концентрацију липопротеина средње густине, што може повољно утицати на смањење ризика од кардиоваскуларних обољења (Manninen и сар. 2018). Није примећена значајна разлика између уља семена ланика и рибљег уља; оба уља су значајно повећала концентрације докозахексаеноинске и еикосапентаеноинске киселине у триацилглицеролима плазме, фосфатидилхолина и холестерил-естара (West и сар. 2020).

Здравствене и нутритивне користи ланиковог уља су одраз високог садржаја α -линоленске и линолене киселине, токоферола и других антиоксидационих једињења (Zanetti и сар. 2021). Као есенцијалне масне киселине, α -линоленска и линолна киселина морају се унети у људски организам храном. Значај масних киселина за функционисање људског организма произилази из чињенице да су оне главне компоненте структуре ћелијске мембране и да модулирају транскрипцију гена, функционишу као прекурсори цитокина и служе као извори енергије у сложеним међусобно повезаним системима (Glick и сар. 2013). Обе киселине служе, такође, као прекурсори простагландина и хормона укључених у многе функционалне системе организма, укључујући имуни систем (Calder 2001), због чега оне играју главну улогу у одржавању људског здравља (Belauneh и сар. 2015; Glick и сар. 2013). Поред тога, α -линоленска се може конвертовати у еикосапентаеноинску и докозахексаеноинску киселину у људском организму, које могу помоћи у превенцији коронарних болести (Glick и сар. 2013; Nguemeni и сар. 2013; Ohwada и сар. 2016) и одржавању доброг менталног здравља (Glick и сар. 2013). Такође, антиоксидациона једињења, која се налазе у уљу ланика, могу помоћи у смањењу пораста слободних радикала у организму и превенцији озбиљних болести повезаних са неуравнотеженим генерисањем слободних радикала, као што су рак, кардиоваскуларне болести, хипертензија и дијабетес (Mondor и Hernández-Álvarez 2022). Уље ланика има и благотворне утицаје на кожу (Vollmann и сар. 1996), снижавање холестерола (Karvonen и сар. 2002; Schwab и сар. 2018) и здравље костију (Puzio и сар. 2021).

Уље, погача и семе ланика користе се као храна за домаће животиње, рибе и кућне љубимце због високог садржаја омега-3 масних киселина или висококвалитетних протеина. До сада, проучаван је утицај исхране животиња уљем ланика (Bullerwell и сар. 2016; Hixson и сар. 2014; Jaśkiewicz и сар. 2014; Lu и сар. 2020; Orczewska-Dudek и Pietras 2019; Pietras и Orczewska-Dudek 2013;

Toyes-Vargas и сар. 2020; Ye и сар. 2016) и погачом или семеном ланика (Aziza и сар. 2010; Bullerwell и сар. 2016; Hixson и сар. 2014, 2016a, 2016b; Koskela и сар. 2011; Lu и сар. 2020; Orczewska-Dudek и Pietras 2019; Wei и сар. 2020; Zajaс и сар. 2021) на раст, повећање телесне тежине, састав ткива, сензорни квалитет итд. Такође, досадашње студије су показале да исхрана обogaћена уљем или погачом ланика нема утицаја на перформансе раста пилића бројлера, али може значајно повећати садржај α -линоленске киселине у мишићном ткиву и абдоминалној масти (Mondor и Hernández-Álvarez 2022).

Погача ланика, која заостаје након хладног пресовања семена, обично садржи 10–12% уља и 40% протеина (Pilgeram и сар. 2007). Такође, богат је извор есенцијалних омега-3 и омега-6 масних киселина, од којих су најзаступљеније линолна (око 20%) и α -линоленска (око 20%). Погача ланика је богата протеинима, који садрже уравнотежен профил есенцијалних (леуцин, валин, лизин, изолеуцин и фенилаланин) и неесенцијалних (глутаминска и аспарагинска киселина, аргинин, пролин и серин) аминокиселина (Almeida и сар. 2013; Hixson и сар. 2014; Rekel и сар. 2015), али и угљеним хидратима, минералима (Ca, P, Mn, Cu, Fe и Zn) и витаминима (B1–3, 5–7 и 9) (Zubr 2010). Нивои глукозинолата у погачи ланика нижи су него код осталих врста рода купусњача, што је чини пожељнијом компонентом хране за домаће животиње (Pilgeram и сар. 2007). Након одговарајуће припреме, као што су десолвентизација (тј. уклањање заосталог растварача), млевање и екструзија или пелетирање, погача ланика користи се у исхрани животиња или као секундарна сировина за даљу прераду. Употреба погаче ланика у исхрани животиња у одређеном проценту у укупном оброку одобрена је у Сједињеним Америчким Државама (Mupondwa и сар. 2016), Канади (Ag-West Bio 2015) и Европи (Russo и Reggiani 2012). Ова употреба је добила статус ФДА ГРАС у Сједињеним Америчким Државама, па погача од семена ланика може да се користи као састојак хране за домаће животиње које се користе за производњу млека (Ag-MRC 2018). Погача од семена ланика, слично уљу ланика, може да се користи у исхрани атлантског лососа (*Salmo salar*) у количини од 5% по оброку (Ye и сар. 2016). Ова примена погаче и уља ланика могла би у будућности да смањи примену рибљег брашна и рибљег уља. Недавно су хидролизати погаче ланика валоризовани као хранљиви и енергетски извори за гајење квасца *Rhodospiridium toruloides* за производњу каротеноида (Vertacchi и сар. 2020), од којих је најзначајнији β -каротен који је провитамин витамина А. Поред тога, веома значајано једињење из групе каротеноида које припада ксантофилима, астаксантин (боја у прехранбеној индустрији и

снажан антиоксиданс), екстраховано је из семена генетички модификованог ланика наткритичним угљеник(IV)-оксидом у присуству етанола као модификатора са приносом 421 ± 14 mg/g уља (Хие и сар. 2019). Увођењем четири гена из калифорнијске чемерике (*Veratrum californicum*), добијен је генетички модификован ланик који синтетише веразин, претпостављени прекурсор циклопамина, медицински релевантног стероидног алкалоида, чији се аналози тренутно клинички испитују у терапији карцинома (Augustin и сар. 2017). Специфични производи на бази погаче ланика, који нису повезани са храном, јесу био-хербициди (Сао и сар. 2015), фунгициди за земљишта (Ма и сар. 2015) и био-уља (Boateng и сар. 2010).

Уље и протеини семена ланика коришћени су за развој нових материјала или за побољшање својстава постојећих. У истраживањима ове врсте чешће је коришћено уље ланика (Balanus и сар. 2014; Gursoy и сар. 2018; Kasetaitė и сар. 2014; Kim и сар. 2015b; Li и Sun 2015; Li и сар. 2018b; Nosal и сар. 2016; Sharma и сар. 2021), а ређе протеини из погаче од семена ланика (Li и Sun 2015; Zhao и сар. 2014b; Zhu и сар. 2017).

У индустрији, уље ланика користи се као сировина у производњи биогорива, пластичних маса и подних облога (линолеума), штампарске боје, лакова и китова (Friedt и сар. 1994), као замена за петролеум (уље за светиљке), у спрејевима за пестициде и мазивима (Saskatchevan 2020). Додатни индустријски производи су нанокмпозитни материјали добијени кополимеризацијом хидрофилних диметакрилованих поли(етилен гликол) макромономера уљем ланика (Balanus и сар. 2014), хидрофилни мономери на бази уља ланика за нове полимерне материјале (Balanus и сар. 2015), акрилни полиол типа ди-хидроксил-акрилованог епоксидованог уља ланика (Li и Sun 2015), алкидне смоле на бази уља ланика и полиглицерола (Nosal и сар. 2015), лепкови осетљиви на притисак типа епоксидованог уља ланика (Kim и сар. 2015b), филмови на бази уља ланика инкорпорираних у матрицу хитозана (Gursoy и сар. 2018), обновљива биомазива на бази хемијски модификованог уља ланика (Sharma и сар. 2021) и друге хемикалије високе вредности, као што су полиоли, који су алтернатива ричиновом уљу (Omonov и сар. 2017). Полиоли на бази уља ланика добијају се контролисаном епоксидацијом овог уља коришћењем *in-situ* формиране пермравље киселине и накнадном хидроксилацијом путем кисело катализованог отварања епоксидног прстена алкохолом (Omonov и сар. 2017). Због високог садржаја омега-3 масних киселина, оно може да се користи као сировина и у фармацеутској и козметичкој индустрији (Zubr 1997).

Уље ланика има перспективу за коришћење и у производњи амонијум јонских течности које улазе у састав нових средстава за заштиту. Јонске течности добијају се реакцијом уља ланика са кватернарним амонијум хидроксидима који садрже катјоне, као што су холин, ди(хидрогеновани лој)диметил-амонијум, олеилметилбис(2-хидроксиетил)амонијум, бензалко-нијум, тетра-децилтриметиламонијум, тетраметиламонијум и дидецилди-метиламонијум, са приносом од 86–93%. Испољавају активност сличну секундарним метаболитима биљке, првенствено репелентно дејство према инсектима. Ова активност је потврђена у случају складишних штеточина, као што су имага (одрасле јединке) житног жишка (*Sitophilus granarius*), затим ларве и имага малог брашнара (*Tribolium confusum*) и ларве трогодерме (*Trogoderma granarium*) (Pernak и сар. 2018). Такође, амонијум јонске течности су испољиле високу активност као помоћна средства за хербициде из групе сулфонилуреа, и то у количини примене упола нижој од количине у којој се примењују комерцијална помоћна средства.

Протеини из погаче ланика могу да се користе за добијање нових врста лепкова. Тако су протеинске фракције глобулина и глутелина екстраховане из одмашћене погаче ланика коришћене за развој лепкова (Li и сар. 2015b). Зу (Zhu) и сарадници развили су три врсте лепка за дрво кополимеризацијом протеина ланика лигнином (Zhu и сар. 2017), док су Лиу (Liu) и сарадници произвели лепкове комбинацијом протеина ланика и полимерног амина епихлорохидрина (Liu и сар. 2018).

Због лоше оксидационе стабилности, уље ланика је мање погодно за употребу као мазиво од уља беле слачице (*Sinapis alba*) (Ratanapariyanuch и сар. 2013). Присуство незасићених масних киселина, посебно полинезасићених, чини уље ланика, употребљено као мазиво, подложним оксидацији и смањује рок трајања мазива. Међутим, овај проблем може да се превазиђе додатком антиоксиданаса мазиву. Са друге стране, уље ланика има врло сличне перформансе сагоревања, као што су потрошња горива, топлотна ефикасност и емисије, као традиционална биљна уља, па може да се користи као замена дизел гориву у моторима са унутрашњим сагоревањем (Drenth и сар. 2014, 2015). Последњих година порасло је интересовање за гајење ланика и због могућности коришћења његовог уља као сировине за производњу биогорива – биодизела и млазног биогорива (Moser 2010). Произвођачи биодизела обично захтевају сирово дегумирано уље ланика као сировину за производњу биодизела који испуњава захтеве стандарда АСТМ Д6751 (Miller и сар. 2012). У последњој деценији, спровођена су, такође, истраживања која

су имала за циљ развој ваздухопловног млазног биогорива на бази уља ланика (Corporan и сар. 2011; Тао и сар. 2017; Zhao и сар. 2015a,b) и биогорива из погаче (Boateng и сар. 2010) и сламе (Gómez-Monedero и сар. 2015; Hernando и сар. 2017) ланика. Код производње млазног биогорива, смеша уља ланика и водоника подвргава се каталитичкој деоксигенацији под високим притиском, којом се добија млазно гориво које садржи првенствено *n*-парафине, које се затим хидрокрекује и изомеризује, да би се постигла тражена својства тачке мржњења, и, на крају, фракционише, да би се добио производ жељене испарљивости. Код производње биогорива из погаче, спроводе се процеси брзе пиролизе, којима се добијају био-уље („сирови“ угљоводонични производ), био-угаљ и некондензовани гас.

Слама, надземни део биљке заостао после жетве, користи се за добијање целулозних влакана и производа на бази ње, као што су папир и иверице (Zubr 1997). Такође, слама ланика са горњом топлотном моћи од 18,50 MJ/kg суве материје може да се користи као чврсто гориво упркос релативно високом садржају пепела од 4,8% (Krzyżaniak и сар. 2020). Пошто потиче од јефтиног усева, слама може да се користи као зеленишно ђубриво (Putnam и сар. 1993). Значајни покушаји су учињени да се целокупна биомаса ланика употреби као сировина у биорафинерији, која би производила биодизел од уља ланика и „зелене“ шећере или биоетанол од сламе ланика (Mohammad и сар. 2018). Такође, указано је на перспективе валоризације ланика у приступу зелене хемије засноване на интегралној употреби његове целе биомасе (Pagnotta и сар. 2019).

Инфекција патогеним микроорганизмима узрок је кварења прехранбених производа и различитих болести код биљака, животиња и људи. Поред тога, патогени микроорганизми развили су отпорност на многе комерцијалне антибиотике због њихове неселективне употребе. Тренутно постоји све веће интересовање за употребу природних биоактивних једињења из неистражених биљака, као што је ланик (Grover и сар. 2014), које пружају нове стратегије контроле патогених микроорганизма. До сада, показано је антимиembroно дејство екстракта корена (Conn и сар. 1994) и семена (Kumar и сар. 2017) ланика. Корен ланика продукује фитоалексине камалексин и 6-метокси-камалексин као одговор на инокулацију гљивом *Rhizoctonia solani* Kuhn, која изазива трулеж корена (Conn и сар. 1994), док су алкохолни (метанол, етанол и пропанол), ацетонски и водени екстракти семена ланика показали антибактеријску и антигљивичну активност према многим патогеним организмима (Kumar и сар. 2017). Због тога се екстракти семена ланика сматрају потенци-

јалним природним конзервансима и састојцима будућих биљних формулација са лековитим дејством.

Упркос свестраној употреби, тренутно не постоји отворено тржиште за ланик (Berti и сар. 2016), већ се он гаји искључиво по уговору (Saskatchewan 2020). Такође, Организација за храну и пољопривреду Уједињених нација¹ не прати статистику глобалне производње и тржишта ланика. Међутим, у 2018. години, очекивано је да сложена годишња стопа раста производње до 2022. године буде близу 9%, пре свега због употребе уља ланика у козметичкој индустрији (Technavio 2018) и потенцијала раста глобалног тржишта за 367,4 милиона америчких долара у периоду од 2020. до 2024. године са убрзањем замаха раста током предвиђеног периода (Technavio 2020). Ова анализа се заснива на употреби уља ланика у прехранбеној, хемијској и козметичкој индустрији углавном као јестиво уље, компонента козметичких препарата и сировине за производњу млазног биогорива и биодизела. С обзиром на то да не постоји успостављено тржиште ланика, цене уљане репице се обично користе за процену економске оправданости производње ланика (Keske и сар. 2013).

5.3. Будуће биорафинерије засноване на ланику

Ланик има велики потенцијал за биорафинеријску производњу биогорива и других високовредних производа. Из семена ланика издваја се уље, које је значајна сировина за производњу биодизела и млазног биогорива. Погача, споредни производ из пресовања семена ланика, може да се користи као састојак хране за домаће животиње, извор протеина и чврсто гориво за производњу топлотне енергије, а слама за исхрану домаћих животиња, као чврсто гориво и као лигноцелулозна сировина и извор шећера који се могу искористити за производњу биоетанола и других микробиолошких производа. Одавно се зна да је гајење ланика за производњу биогорива и хране за домаће животиње економски исплативо (Keske и сар. 2013). Уз минималну употребу ђубрива и средстава за заштиту, овај усев има већи потенцијал за производњу биодизела рачунато по јединици површине земљишта од многих других усева (Aslam и сар. 2019). Такође, показано је да биогорива на бази ланика могу бити потенцијална алтернативна „зелена“ енергетска замена за дизел гориво фосилног порекла. Тако, биорафинерија на бази ланика која производи млазно биогориво нуди предност у заштити животне средине у

¹ Food and Agriculture Organization of the United Nations

виду смањених емисија гасова са ефектом стаклене баште од 84% у поређењу са конвенционалним млазним горивом (Aslam и сар. 2019).

Валоризација ланика у биорафинерији по принципима зелене хемије треба да се заснива на интегралној употреби целе његове биомасе (Pagnotta и сар. 2019). Примена овог усева са високим приносом семена са високим садржајем уља и високим приносом сламе у биорафинерији је од дубоког интереса с обзиром на велику додатну вредност његовог уља, погаче и сламе. Са економског становишта, валоризација главног (уље) и споредних (семе и стабљике) производа прераде усева ланик знатно ће побољшати његову економску одрживост. Маснокиселински састав и садржај полифенола, флаванола, глукозинолата и протеина уља ланика и антиоксидациона активност погаче указују на потенцијалну употребу производа заснованих на ланику у прехранбеној и фармацеутској индустрији. Слама, осим као природно ђубриво у пољопривреди и чврсто гориво, може се конвертовати у биоетанол, биогаз, биохемикалије и нанофибрилну целулозу. Поред тога, употреба биомасе ланика у биорафинерији је еколошки приступ, којим се значајно смањују емисије гасова са ефектом стаклене баште у поређењу са дизел горивом фосилног порекла. Генерално, прелазак са дизел горива фосилног порекла на биогорива има потенцијал да смањи глобално загревање, умањи зависност земље од увоза нафте и створи нова радна места за руралне и урбане заједнице (Bernardo и сар. 2003).

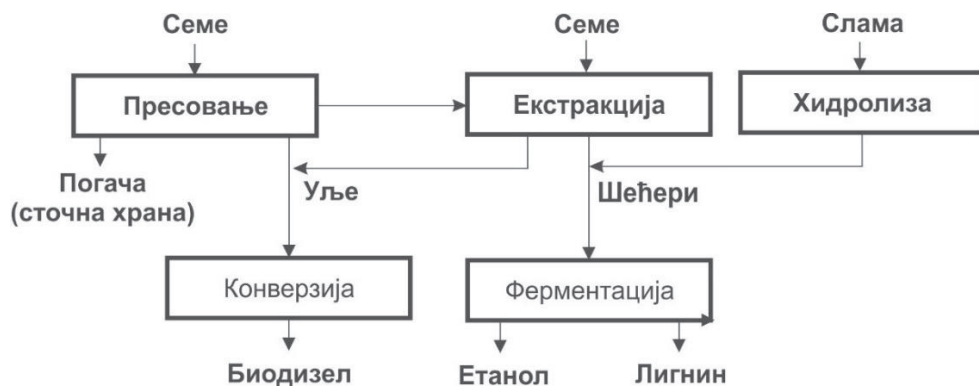
Техноекономске могућности коришћења целокупне биомасе ланика као сировине у биорафинерији ретко су проучаване (Li и Mupondwa 2016; Mohammad и сар. 2018; Resurreccion и сар. 2021). Интегрисана производња биогорива и биопроизвода из целокупне биомасе ланика може се, генерално, поделити на следеће делове: а) оплемењивање ланика, б) производња ланика, в) прерада семена ланика ради добијања уља и погаче, г) секундарна прерада уља и погаче за индустријску употребу и д) прерада сламе ланика у етанол. Побољшање оплемењивачке праксе базира се на заједничком раду експерата у области геномике и оплемењивања биљака и има за циљ развој отпорног усева ланика као обновљиве сировине за производе на бази нафте, етанола, хране за домаће животиње и биохемикалија, који може повећати пољопривредну продуктивност на маргиналним земљиштима. Кроз побољшану агрономску праксу, узгајивачи ланика постижу боље прилагођавање усева одређеним климатским условима и својствима земљишта, нарочито у случају маргиналних земљишта или земљишта са недостатком хранљивих материја. Пошто се ланик у већини европских земаља тренутно узгаја по уговору, то би

уговорена производња по фиксној цени подстакла пољопривредне произвођаче да се одреде за његову производњу. Ризик за произвођаче биогорива би, такође, био смањен дугорочним споразумима о откупу њихових производа са крајњим корисницима. Техника издвајања уља из семена ланика је критична технолошка операција у укупном процесу прераде, па истраживачи имају стални задатак да унапређују квалитет и принос добијеног уља избором боље технике и оптимизацијом оперативних процесних услова. Секундарном прерадом побољшава се маснокиселински састав уља ланика, док се прерадом погаче обезбеђује идеална храна за домаће животиње: живину, свиње, преживаре и рибе. Како се развијају нови производи, погача би могла наћи тржишта веће вредности од тренутних тржишта животињских протеина. Екстракцијом важних биоактивних једињења из уља и погаче, која имају антиоксидациону активност, отвара се пут за добијање производа са потенцијалном употребом у прехранбеној и фармацеутској индустрији. Слама може да се користи не само за исхрану домаћих животиња и као чврсто гориво за производњу топлотне енергије већ и као лигноцелулозна сировина за производњу биоетанола и других микробиолошких производа.

Једна студија случаја је показала да трошкови производње уља ланика зависе од трошкова гајења ланика, садржаја уља у семену, капацитета био-рафинеријског постројења и цене погаче као хране за домаће животиње (Li и Mupondwa 2016). При томе, на принос усева утичу разлике између сорти, промене температуре и других услова околине, тј. принос ланика може бити различит чак и за исте агрономске услове код различитих сорти. Трошкови производње ланика на самом пољопривредном газдинству при приносу семена од 700 kg/ha су 660 долара по тони, али се при приносу од 3300 kg/ha смањују на 140 долара по тони, што показује важност већег приноса семена за исплативост производње ланика и могућност смањења уговорених откупних цена, а тиме и трошкова набавке семена ланика за прерађивачке потребе. Технолошки процес прераде семена у уље и погачу је, у ствари, модификовани процес прераде уљане репице и соје. Главне фазе овог процеса су чишћење, кондиционирање, љуштење, кување и претходно пресовање семена, екстракција уља из погаче хексаном, десолвентизација и тостирање одмашћене погаче, рекуперација растварача и дегумирање уља. Генерално, претходним пресовањем издваја се 50–60% уља из семена, док се екстракцијом уља из погаче растварачем добија чврсти остатак са садржајем резидуалног уља од 1%. Економска процена овог процеса извршена је коришћењем софтвера СуперПро Дизајнер (SuperPro Designer). Транспортни трошкови семена од њива до прерађивачког постројења у овој процени рачунати су за

растојање у радијусу од 100 до 200 km. Према овој процени, прерађивачко постројење годишњег капацитета 500.000 тона семена ланика производи 210,75 милиона литара уља и 247.646 тона погаче. Капитална улагања у ово постројење износе 36,28 милиона долара, док су њени годишњи оперативни трошкови око 234 милиона долара. Међу оперативним трошковима постројења, сировине чине више од 85% укупних трошкова, при чему трошкови семена чине 99%, што показује важност трошкова сировине за економију постројења. Смањење трошкова семена може се постићи успостављањем стабилног високог приноса семена са високим садржајем уља. Да би се додатно унапредила економика прераде семена ланика, мора се искористити вредност погаче, као споредног производа. Максимизирање вредности погаче семена ланика је критично за производњу уља ланика и његову цену као сировине за производњу биогорива.

И друга техноекономска студија (Mohammad и сар. 2018) је показала да се семе ланика може користи као сировина за добијање биодизела и млазног биогорива, а слама као извор „зелених“ шећера. Уље је издвојено из семена пресовањем уз принос од 30%. Биодизел је добијен трансестерификацијом уља ланика метанолом (55 °C, 1 h) у присуству натријум-хидроксида као катализатора (однос натријум-хидроксида и метанола 1:30 g/ml). После стајања преко ноћи, реакциона смеша је раздвојена на метилестарску и алкохолну фазу. Шећери се налазе у читавој биомаси ланика као растворљиви шећери у семену и као структурне компоненте целулозе и хемицелулозе у слами. Слободни шећери су екстраховани из семена и погаче воденим раствором сирћетне (1–15%) или мравље (1–10%) киселине методом по Сокслету (1 g/100 ml, 4 h), а постигнути приноси су 30 mg/g семена и 34 mg/g погаче. Структурни шећери сламе добијени су претходном термичком обрадом и ензимском хидролизом. Претходно је слама самлевена и просејана, а затим термички третирана (160 °C, 16 min) у присуству сумпорне киселине као катализатора (1%), при чему је постигнут принос шећера од 50% од теоријског. Чврсти остатак одвојен је од течног екстракта филтрацијом и подвргнут ензимској хидролизи комерцијалним ензимима целулазе, α -амилазе и амилоглукозидазе (pH 4,8, 50 °C, 56 h); остварени принос одговара 98% теоријског приноса глукозе. Добијени шећери коришћени су као супстрат у алкохолној ферментацији уз помоћ индустријског квасца (pH 5,0, 37 °C, 200 o/min, pO₂ 10%), при чему је остварен принос етанола 93% од теоријског. Технолошка шема идејног решења укупног процеса у оквиру биорафинерије засноване на коришћењу читаве биомасе ланика за производњу биодизела и биоетанола приказана је на слици 5.1.



Слика 5.1 Технолошка шема идејног решења укупног процеса у оквиру биорафинерије засноване на коришћењу читаве биомасе ланика за производњу биодизела и биоетанола (Mohammad и сар. 2018)

На бази претпостављеног идејног решења и коришћењем софтвера Аспен Плас (Aspen Plus) извршена је симулација рада биорафинеријског постројења које има прерађивачки капацитет од 20.000 тона сламе и 10.000 тона семена, док су дневни производни капацитети 1.890 литара биодизела и 4.976 литара етанола. Улазна и излазна енергија за цео процес биорафинерије, мерено преко етанола, износе 25,1 MJ/l и 54,3 MJ/l, редом, што одговара нето односу енергије од 2,16. Ова вредност нето односа енергије конкурентна је осталим енергетским културама, као, на пример, у случају етанола на бази кукуруза (1,25) и шећерне репе (1,4) (Morales и сар. 2015), биодизела од сојиног уља (1,93) (Tilman и сар. 2006) и биодизела од уља јатрофе (1,73) (Prueksakorn и сар. 2006), али је значајно мањи од нето односа енергије за етанол на бази шећерне трске (4,4) (Morales и сар. 2015). У једном другом истраживању у којем је уље ланика коришћено као сировина за производњу биодизела утврђена је, такође, повољна вредност нето односа енергије од 2,3 (Miller и Kumar 2013). Конкурентна вредност нето односа енергије може охрабрити индустрију биогорива да настави и прошири истраживања која ће довести до користи од комерцијалне употребе ланика као сировине. Процес је еколошки прихватљив, јер смањује емисију гасова са ефектом стаклене баште за 40% ако би произведени биодизел заменио дизел гориво фосилног порекла (Mohammad и сар. 2018). Поред тога, погача и глицерол пружају додатни приход од 1,0 долара по килограму произведеног уља (Mohammad и сар. 2018). Закључак ове студије је да је биорафинерија за производњу биодизела и биоетанола из целе биомасе ланика, уз производњу споредних производа, као што су глицерол и погача, изводљива, профитабилна и одржива.

Одрживост производње млазног биогорива од уља ланика новом алтернативом крековања (олефинска метатеза) у оквиру биорафинерије процењена је холистички помоћу просторно експлицитне анализе животног циклуса високе резолуције и техноекономске анализе (Resurreccion и сар. 2021). Потенцијално земљиште за узгајање ланика одређено је путем интегрисаног циклуса ротације са пшеницом на нивоу округа у 48 држава у Сједињеним Америчким Државама. Спроведена анализа је показала да се ове површине углавном налазе у државама највећим произвођачима пшенице Монтани, Канзасу и Северној Дакоти (око 19 милиона хектара у периоду 2009–2015. године). Ако би се на њивама у овим државама, које су високопродуктивне за пшеницу, узгајао ланик са просечним приносом на нивоу Сједињених Америчких Држава од 1,2 t/ha, било би могуће произвести око 6,35 милијарди литара напредног млазног биогорива, што је еквивалентно 11,18% обима прописаног за напредна биогорива. Анализа животног циклуса процеса олефинске метатезе, који истовремено производи млазно биогориво, авио-бензин и дизел, у границама система „извор-ваздух”¹ показала је да је вредност нето односа енергије од 1,33 нешто већа од вредности за хидропроецирано млазно биогориво² (1,30), али 6,8 пута мања него за конвенционално млазно горива (9,09). Укупна потреба за енергијом процеса метатезе олефина надокнађује се електричном енергијом произведеном на рачун топлоте сагоревања погаче са нето односом енергије 1,75. Смањење емисија гасова са ефектом стаклене баште овог процеса у односу на конвенционално млазно горива је 23,34%, с тим да би повећање приноса семена ланика на 1,8 t/ha повећало ово смањење на 75,71%. Техноекономска анализа процеса метатезе олефина и хидропроецирања за годишњи капацитет постројења од 100 милиона литара биогорива показала је да су производње обе врсте биогорива имале профит од 21,94 и 24,13 милиона долара, редом. Ограничавајући параметар за оба процеса је нето садашња вредност, а минимални принос семена ланика који обезбеђује профит је 1,18 t/ha. Процесом метатезе олефина може се постићи максималан профит продајом млазног биогорива по цени која није мања од 0,73 долара по литру и продајом пелетиране погаче као хране за домаће животиње по минималној цени од 330 долара по тони. За млазно биогориво и авио-бензин није потребан порески подстицај, јер је чак и на њиховим основним средњим вредностима (0,58 и 0,68 долара по литру, редом), нето садашња вредност позитивна. Млазно биогориво добијено од

¹ Енгл. well-to-air (WTA)

² Енгл. hydroprocessed renewable jet (HRJ)

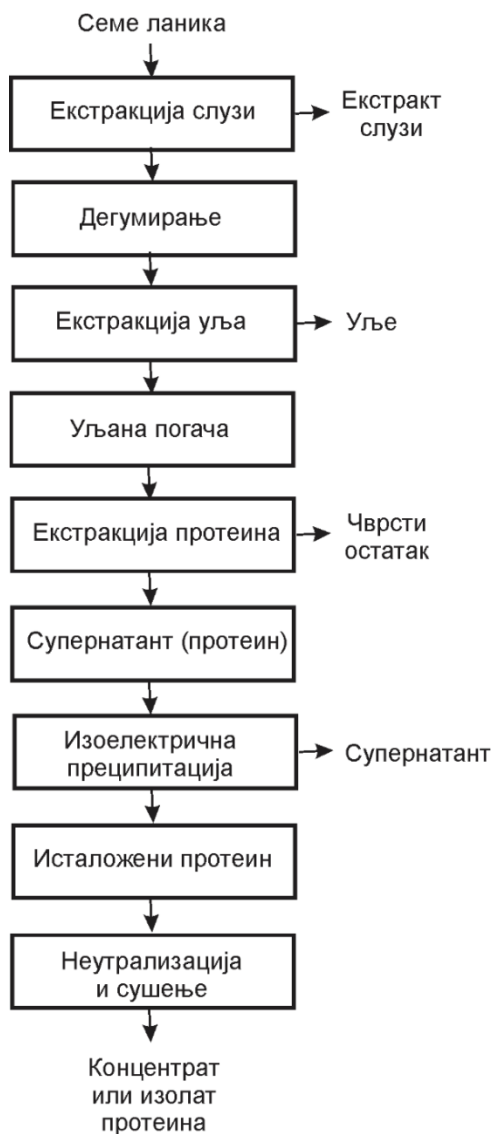
уља ланика је веома конкурентно по велепродајној цени са млазним горивом фосилног порекла Јет-А и авио-бензином без државних пореских подстицаја.

Узимајући у обзир концепт биорафинерије, гајење ланика има и позитивна и негативна својства (Righini и сар. 2016). Предности су брзи раст усева, висок принос биомасе, кратка сезона вегетације, лако усвајање пролећне влаге, мала употреба воде, ђубрива и агрохемикалија и прилагодљивост маргиналном земљишту, а недостаци су ситно семе, слабо познавање пољопривредне праксе, неуједначена зрелост усева и расипање семена. Са становишта семена, уља и погаче, позитивна својства су висок садржај полинезасићених масних киселина, биоактивних једињења и протеина, док су мала оксидациона стабилност и присуство ерука киселине, глукозинолата и синапина негативна својства. Многи од ових недостатака могу се превазићи одабиром побољшаних сорти ланика са жељеним својствима (Li и Mupondwa 2016) и употребом одговарајућег комбајна (Righini и сар. 2016).

Према томе, критични фактори који утичу на економију биорафинерије засноване на ланику су принос семена, садржај уља у семену и цена погаче. Студија случаја и анализа осетљивости потврдила је одрживост гајења ланика у плодореду и искоришћења уља и споредних производа на тржишту у канадским преријским регионима (Mohammad и сар. 2018). У биорафинерији, при томе, цела биомаса ланика може да се технолошки користи као сировина за постизање њеног „пословног портфела“, и то: семе као извор уља за биодизел, шећери из сламе или семена за етанол и погача као храна за домаће животиње или чврсто гориво. Могућност продаје погаче ланика нарочито значајно утиче на цену уља које би се у западној Канади производило као сировина за биогориво (Miller и сар. 2012). Ако се погача може продати, цена уља ланика која се постиже при оптималном капацитету постројења за прераду износи 0,28 долара по литри и много је нижа од цене уља репице. Ако погача не може да се прода, трошкови пресованог и растварачем екстрахованог уља при оптималном капацитету постројења су 1,04 долара по литри и 0,82 долара по литри, редом. Трошкови гајења највише доприносе укупним трошковима производње уља (75–85%), затим трошкови превоза (9–19%), трошкови рада и одржавања (3–5%) и повраћај капитала (2–4%).

Уопштено говорећи, ланик се узгаја због уља, док се погача углавном користи као извор протеина у храни за домаће животиње. Валоризација протеина семена ланика у протеинске ингредијенте, као што су протеински концентрат (65–90% протеина) и изолат (>90% протеина), критична је за одрживи развој биорафинеријске индустрије засноване на ланику (Mondor и

Hernández-Álvarez 2022). Процес водене екстракције протеина из погаче добијене екстракцијом уља из семена хексаном је отежан због високе концентрације слузи, која има моћ велике апсорпције воде (Sarv и сар. 2017). За ову екстракцију протеина мора да се користи однос воде и семена од 30, при чему већи део слузи треба да се уклони пре процеса екстракције (Sarv и сар. 2017). Од великог интереса је да се развије интегрисани процес у оквиру биорафинерије који би укључивао уклањање слузи из семена ланика, екстракцију уља и, на крају, екстракцију протеина (слика 5.2), као што је већ



Слика 5.2 Интегрисани процес у оквиру биорафинерије који укључује уклањање слузи из семена ланика, екстракцију уља и екстракцију протеина (адаптирано према Mondor и Hernández-Álvarez 2022)

потреба да се развију производи за исхрану људи који садрже уље ланика. Упркос чињеници да је ово уље одобрено за људску употребу у многим земљама, тржиште је неразвијено, а потражња је веома ниска (Campbell 2018), можда због његове мале оксидационе стабилности (Mondor и Hernández-Álvarez 2022). Разумно је претпоставити да би развој напредних начина испоруке који би минимизирао оксидацију уља могао да му продужи рок трајања (Wang и сар. 2020) и тако додатно прошири употребу уља ланика у прехранбеној индустрији. Поред тога, потребно је детаљно истражити потенцијалне здравствене и нутритивне користи хранљивих и биоактивних материја семена ланика, како би се могао користити у прехранбеним производима и производима за специјалну намену, као што су функционална храна и супстанце које се добијају из хране а пружају здравствени бенефит, козметички и фармацеутски производи (Mondor и Hernández-Álvarez 2022).

6. ПРОИЗВОДЊА УЉА ЛАНИКА

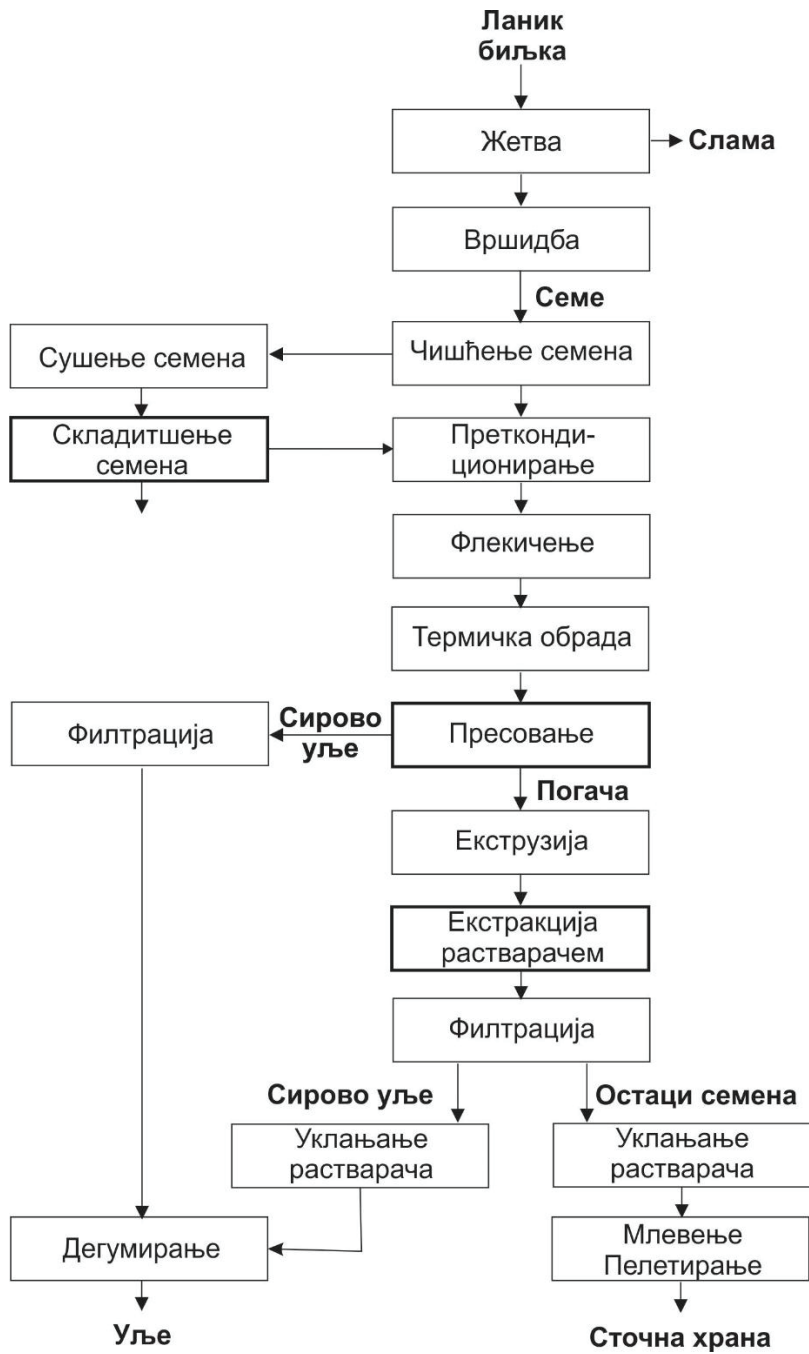
Захтеви за све већим количинама уља за људску исхрану и техничку примену доводе до повећања значаја прераде семена уљарица. Генерално, могуће су три различите методе изоловања уља (Matthäus 2007): механичко пресовање, екстракција растварачем и комбинација механичког пресовања и екстракције растварачем. Ефикасност ових метода може се побољшати ензимима или наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Механичко пресовање је стара метода добијања уља из семена уљарица, која се данас све више замењује ефикаснијом екстракцијом растварачем, посебно за семе уљарица са мањим садржајем уља. Семе са већим садржајем уља претходно се пресује, а затим подвргава екстракцији растварачем.

Две главне методе за комерцијалну производњу уља, које се широко користе, јесу механичко пресовање и екстракција растварачем, мада им неки истраживачи придружују још једну специфичну технику – воденоензимску екстракцију (Atabani и сар. 2013). Стога се постројења за прераду уља обично класификују у две групе – постројења за пресовање и постројења за екстракцију растварачем. Обично се у малим постројењима користи само пресовање, док се у великим постројењима комбинују пресовање и екстракција растварачем. Постројења за пресовање имају мање капиталне трошкове и могу постићи ефикасност екстракције уља до 75% (Miller и сар. 2012). За већу ефикасност екстракције уља, у постројења за пресовање треба укључити додатну опрему која омогућава обраду погаче до нивоа да се може употребити као компонента хране за домаће животиње, што повећава капиталне трошкове. Постројења за екстракцију растварачем захтевају веће почетне капиталне трошкове, али се могу остварити степени екстракције уља и до 97%, што смањује укупне трошкове производње. Механичке пресе прерађују обично цело семе, мада се могу прерађивати и мешавине семена и језгара, док се језгра користе у екстракцији растварачем (Achten и сар. 2008). Принос и регионална доступност семена ланика, који јако утичу на трошкове производње уља, важни су фактори за дефинисање одговарајућег капацитета и избор одговарајуће локације постројења за производњу уља (Miller и сар. 2012). За

производњу висококвалитетних девичанских уља дозвољено је само пресовање пужном пресом (тзв. експелером) и пречишћавање таложењем, филтрирањем или центрифугирањем (Matthäus 2007). Код процеса екстракције растварачем у постројењима великог капацитета, поред екстракције уља, долази до стварања нежељених једињења у сировом уљу, чинећи га неупотребљивим за људску исхрану или техничку примену, па је неопходно његово пречишћавање поступком рафинисања, које укључује више фаза: десолвентизацију (уклањање заосталог растварача), дегумирање, алкалну обраду, избељивање и дезодоризацију.

Циљ прераде семена ланика је добијање сировог уља за даљу прераду и погаче богате протеинима за исхрану животиња и евентуалну даљу прераду. Да би се добило уље за производњу биодизела, семе ланика се обично обрађује у неколико фаза, као што су: чишћење, претходна обрада, издвајање уља пресовањем, екстракцијом растварачем или њиховом комбинацијом и дегумирање (Veljković и сар. 2022). Ове фазе су, у ствари, исте као у поступку прераде семена уљане репице (Miller и сар. 2012; Przybylski 2005), чији се детаљан опис може наћи у литератури (Przybylski и сар. 2005). Овим поступком добија се уље ланика као производ сличан типичним комерцијалним уљима (Crowley и Fröhlich 1998). Могући пут прераде семена ланика до уља и погаче приказан је на слици 6.1. Да би се добило сирово уље задовољавајућег квалитета, потребна је пажња током читавог процеса узгајања, жетве, складиштења и екстракције уља.

До сада је уље издвајано из семена ланика механичким пресовањем, (Dangol и сар. 2020; Fröhlich и Rice 2005; Restuccia 2014; Zhao и сар. 2014a), екстракцијом растварачем (Avram и сар. 2015; Belayneh и сар. 2015; Pathak и сар. 2018; Stroescu и сар. 2015) и екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Belayneh и сар. 2015; Moslavac и сар. 2014) или њиховим комбинацијама у двостепеним процесима (Ciubota-Rosie и сар. 2013; Moslavac и сар. 2014), с тим што се семе претходно обрађује адекватним поступком. Преглед техника коришћених за издвајање уља из семена ланика дат је у табели 6.1. Из овог прегледа се уочава да нове екстракционе технике, као што су водено-ензимска, ултразвучна или микроталасна екстракција, нису до сада коришћене упркос њиховим предностима у односу на традиционалне технике екстракције уља (Koubaa и сар. 2016). Међутим, ултразвучна екстракција је коришћена за издвајање фенола, флавоноида и токоферола из семена ланика, који утичу на антиоксидациона својства семена, уља и погаче (Quezada и Cherian 2012).



Слика 6.1 Шема двостепеног процеса прераде ланика за производњу уља и хране за домаће животиње

Табела 6.1 Преглед техника коришћених за издвајање уља из семена ланика (Vejičковић и сар. 2022)

Метода	Сировина	Претходна обрада семена	Издавање уља / принос уља	Рафинација уља	Напомена	Референца
Пресовање	Семе (САД)	Млевење, просејавање (<0,3 mm)	Хладно пресовање, 50 Hz, / 29,9%	Вакуум филтрација	Поређење различитих техника добијања уља	Belaueh и сар. (2015)
	Семе, озиме; јаре сорте (Литванија)	-	Пужна преса, 150 °C	-	Физичкохемијска карактеризација уља, производња биодизела	Zaleskas и сар. (2012)
	Семе (Канада)	-	Континуална пужна преса, 1,5 kg / 37,7%	Одстојавање (2-3 h), адсорпција са инфузоријском земљом и вакуум филтрација	Физичкохемијска карактеризација уља	Ratanapari-uanuch и сар. (2013)
	Семе (Словенија)	Сушење, млевење, мешање са водом да се добије паста, печење (60-90 °C)	Пресовање	Филтрација, чување на тамном месту (8 °C, 3 недеље)	Физичкохемијска карактеризација уља, оксидациона стабилност	Абрамовић и Абрам (2005)
	Семе (Словенија)	Сушење, млевење, мешање са водом да се добије паста, печење (60-90 °C)	Пресовање / 32-34%	Одстојавање, филтрација кроз газу	Физичкохемијска карактеризација уља	Rode (2002)
	Семе (Турска)	-	Пужна преса, собна температура	Чување у браон стакленим боцама (4 °C)	Физичкохемијска карактеризација уља, поређење различитих техника добијања уља	Kigalan и сар. (2018)

Наставак табеле 6.1

Метода	Сировина	Претходна обрада семена	Издавање уља / принос уља	Рафинација уља	Напомена	Референца
Пресовање	Семе (Шпанија)	Млевење	Преса (5-8 kg/h, 0,5 mm екструдер) / 38,29%	Кондиционирање и неутрализација киселина	Производња и карактеризација биодизела	Siubota-Rosie и сар. (2013)
	Семе (Канада)	-	Хладно пресовање	-	Оксидациона и стабилност биодизела при складиштењу	Yang и сар. (2016a)
	Семе (Румунија)	Кондиционирање, издавање нечистоћа	Хладно пресовање, 70 kg, 30 min / 30,7-34,0% зависно од варијетета	Одстојавање (собна температура, 48 h), декантовање	Физичкохемијска карактеризација уља	Pora и сар. (2019)
	Семе, чистоће 93% (Италија)	-	Пужна преса (30 kg/h, отвори 8 mm, 105 °C), 240 kg	Одстојавање (собна температура, један филтер од најлона	Производња биодизела	Restuccia (2014)
	Семе (Ирска)	-	Пужна преса	Одстојавање, декантовање	Производња биодизела	Fröhlich и Rice (2005)
	Семе (САД)	Предгревање (40 °C)	Пужна преса (50 kg/h)	-	Анализа енергије, гасова са ефектом стаклене баште и трошкова	Dangol и сар. (2020)
	Семе (САД)	Предгревање (100 °C)	Хладно пресовање (265 l/24 h, -100-109 °C), 15-25 Hz; оптимална учесталост 15 Hz, степен издавања уља 88,2%	-	Производња млазног биогорива	Zhao и сар. (2014b)

Наставак табеле 6.1

Метода	Сировина	Претходна обрада семена	Издавање уља / принос уља	Рафинација уља	Напомена	Референца
Пресовање	Семе (САД)	Сушење, чишћење	Хладно пресовање / 29,47% (дивљи), 27,28% (Cs98 мутант)	Центрифугирање (2800g, 30 min), чување (-20 °C)	Карактеризација семена, уља и метил- естера	Lohaus и сар. (2020)
	Семе, садржај уља 21-30% (Пољска)	-	Хладно пресовање / степен издајања уља 69%	-	Дистрибуција изабраних биоактивних једињења	Kurasiak- Ropowska и сар. (2019)
	Семе (Канада)	-	Топло пресовање, брзина 5-6	Филтрација кроз филтер диск од фибергласа	Физичкохемијска карактеризација биодизела	Nie и сар. (2016)
Екстракција растварачем	Семе (САД)	Млевење, просејавање (<0,3 mm)	Соклет, 12 g, <i>n</i> -хексан, 6 h/ 35,9%	Уклањање растварача под вакуумом (22 °C), испирање, чување (-20 °C)	Поређење различитих техника екстракције уља	Belayneh и сар. (2015)
	Семе (Турска)	-	Соклет, <i>n</i> -хексан, 4 h	Чување у браон стакленим боцама (4 °C)	Поређење различитих техника екстракције уља	Kigalan и сар. (2018)
	Семе (САД)	Млевење	Соклет, 15 g, <i>n</i> -хексан, 60 °C, 8 h / 30,5% уља	Уклањање растварача под вакуумом (10 mbar, 30 °C), Чување (4 °C)	Производња биодизела и намешавање	Moser и Vaughn (2010)
	Семе (Монголија)	Сушење, млевење	Соклет, 1 kg, <i>n</i> -хексан, 60 °C, 24 h Соклет, 15 g, <i>n</i> -хексан, 60 °C, 8 h / 38,52% уља		Физичкохемијска карактеризација уља	Chantsalyam и сар.(2013)

Наставак табеле 6.1

Метода	Сировина	Претходна обрада семена	Издвајање уља / принос уља	Рафинација уља	Напомена	Референца
Екстракција растварачем	Семе (Индија)	Сушење топлим ваздухом (35 °C, 2 дана), млевење	Соклет, 100 g, <i>n</i> -хексан, 8 ml/g / 36% уља	Уклањање растварача под вакуумом	Физичкохемијска карактеризација уља, производња биодизела	Rathak и сар. (2018)
Екстракција растварачем, мацерација	Семе (Румунија)	Млевење, просејавање (0,5-0,75 mm)	Мацерација уз мешање, <i>n</i> -хексан, 25-55 °C, 4-6 ml/g, 1-3 h; оптимални услови: 42,3 °C, 5,5 ml/g, 1,9 h / 35,3%	Вакуум филтрација, уклањање растварача под вакуумом	Оптимизација екстракције уља	Avram и сар. (2015)
	Семе (САД)	Млевење, просејавање (<2 mm)	Убрзана мацерација, хексан и етил-ацетат, 80-120 °C, 40-90 min, 4 ml/g, 103,4 kPa / 15,21% (хексан, 100 °C, 90 min), 15,88% (етил-ацетат, 100 °C, 90 min)	Уклањање растварача под вакуумом, сушење (105 °C, 5 min)	Поређење различитих техника екстракције уља	Lohani и сар. (2015)
	Семе, 0,4 kg уља/kg семена (Румунија)	Млевење, просејавање (0,5, 0,63 и 0,75 mm)	Хексан (25-65 °C, однос семе:растварач 0,15 и 0,25 kg/kg, мешање 240 min ⁻¹) / степен издвајања уља 76,6-83,5%	-	Кинетичко моделовање	Stroescu и сар. (2015)
Ултразвучна екстракција растварачем, мацерација	Семе (САД)	Млевење (20 s) пре екстракције	Ултразвучна мацерација, хлороформ:метанол (2:1), собна температура, 45 min	Филтрација, чување (-20 °C)	Физичкохемијска карактеризација уља, антиоксидантно-активност	Quezada и Cherian (2012)

Наставак табеле 6.1

Метода	Сировина	Претходна обрада семена	Издавање уља / принос уља	Рафинација уља	Напомена	Референца
Накритична екстракција CO ₂	Семе (САД)	Млевење, просејавање (<0.3 mm)	Мацерација, 20 min, континуална екстракција 1 l/min; 35-45 MPa, 50-70 °C, 90- 250 min; / 25,1% (оптимални услови 45 MPa, 70 °C, 224,5 min); 31,6% (510 min)	Испирање, чување (-20 °C)	Поређење различитих техника екстракције уља	Belaupel и сар. (2015)
Двостепен процес (пресовање + накритична екстракција CO ₂)	Семе, садржај уља 42,4%, погача, садржај уља 15,9% (Хрватска)	-	Пужна преса, 1 kg, 30-90 °C, отвори 6-12 mm, учестаност 20- 40 Hz; оптимални услови: 52 °C, 9 mm, 20 Hz, 289,5 ml/kg. Накритична екстракција CO ₂ из погаче: 4,9 kg CO ₂ /h, 20 MPa, 40 °C / 15,7% (4 h)	-	Оптимизација услова пресовања, ефикасност двостепеног процеса, оксидациона стабилност уља	Moslavac и сар. (2014)

6.1. Претходна обрада семена

Пре издвајања уља, семе треба да буде на одговарајући начин припремљено да би ефикасност процеса екстракције била висока и спроведена без тешкоће. Поступак претходне обраде семена ланика је заснован на преради семена уљане репице (Miller и сар. 2012; Przybylski 2005), који се састоји од три главне фазе (Przybylski и сар. 2005):

- кондиционирања,
- флекичења и
- термичке обраде флекуца (пахуљица).

Кондиционирање. Ова фаза има за циљ да припреми семе за наредну технолошку фазу у смислу побољшања ефеката флекичења регулисањем садржаја влаге у семену и утицајем на савитљивост и тврдоћу семена. Чисто семе, које долази из јединице за чишћење семена или из складишта, предгрева се на 30–40 °С. Под овим условима, семе је савитљивије и самим тим је мање вероватно да ће се распрснути током процеса флекичења. Предгревање семена може се вршити у флуидизованом слоју у струји топлот ваздуха или водене паре или у ротационој пећи која се греје воденом паром која струји кроз спиралне цеви које обмотавају пећ. Садржај влаге у семену треба подесити током предгревања регулисањем протока ваздуха до жељеног нивоа од 7,0% до 9,5%.

Флекичење. Претходно загрејано семе пропушта се између ваљака машине за флекичење. Ваљци, који имају глатке површине и велике пречнике, окрећу се у супротном смеру и хидраулички међусобно примичу. Због мале величине и деформабилности семена, процес се обично изводи у две фазе, иако је и једностепено флекичење задовољавајуће ефикасности. Пролазећи између двоваљка, семе се истањује у флекуце (пахуљице), а ћелијски зидови разарају, што олакшава издвајање уља из чврстог матрикса једноставним пресовањем и чини екстракцију уља из погаче растварачем у следећој фази процеса ефикаснијом, повећањем контактне површине и скраћењем пута који растварач мора прећи да би доспео до уља у органима који га садрже. Добијене флекуце се лакше термички обрађују у следећој фази, а за њихово пресовање се троши мање енергије.

Термичка обрада флекуца. У овој фази, флекуце се загревају на 75–100 °С или индиректно на грејним тавама вишестепеног цилиндричног суда, крећући се одозго надолу, или у ротационим пећима које се загревају спирал-

ним размењивачем топлоте кроз који протиче водена пара. Ова термичка обрада има за циљ да изазове коалесценцију малих капљица уља у веће, које се онда могу лакше гравитационо издвојити, и смањи вискозност уља на вишој температури, што га чини течљивијим у фази издвајања. Додатни циљ је промена својстава протеина тако да се уље лакше екстрахује и деактивација кључних ензима, мирозиназе и фосфолипазе, који хидролизују глукозинолате у сумпорна једињења растворљива у уљу и фосфолипиде у нехидратабилне фосфатиде, редом. Температура загревања се пажљиво контролише да би се минимизирала хидролиза глукозинолата и смањено садржај сумпора у уљу. Алтернативно, пре флекчења, семе ланика се најпре уситњава ради повећања контактне површине честица семена, а затим загрева соларном енергијом неколико сати или пече 10 min (Raheman 2012).

6.2. Механичко пресовање

Механичко пресовање је најконвенционалнија техника издвајања уља у погонима малог капацитета, која се изводи ручно или механички помоћу рамске или пужне пресе. Главни циљ механичких преса је повећање притиска за екстракцију уља из семена. Притисак примењен у пужним пресима генерише топлоту трењем и развија температуру у опсегу 60–100 °C. Генерално, постројења малог капацитета користе само механичке пресе, што захтева мање капиталне инвестиције, док постројења већег капацитета комбинују пресовање са екстракцијом растварачем (Murondwa и сар. 2016a, b). У случају језгра ораха јатрофе (*Jatropha curcas*), потенцијалне сировине за добијање биодизела, пужна преса издваја 68–80% расположивог уља (Beerens 2007; Rabe 2005; Tewari 2007) и ефикаснија је од рамске пресе којом се издваја само 62,5% уља (Forson и сар. 2004; Tewari 2007). Различити приноси уља могу се приписати различитом броју циклуса пресовања и употреби преса које нису погодне за одређено семе (Achten и сар. 2008). Степен издвајања уља може се побољшати вишеструким пресовањем семена (обично до три пролаза кроз пресу) и адекватном претходном обрадом семена. Претходном термичком обрадом семена ораха јатрофе повећава се принос уља пужном пресом на 89% након једног пролаза и на 91% након два пролаза (Beerens 2007). Пресовано уље треба даље дорадити филтрирањем и дегумирањем (Mahanta и Shrivastava 2011). Додатни проблем је што једна иста преса за уље није ефикасна за издвајање уља из различитих врста семена (Mahanta и Shrivastava 2011), што упућује на то да би требало размотрити друге технике издвајања уља као алтернативе. Поред уља, механичким пресовањем добија

се чврсти остатак семена (57,5% семена), познат као уљана погача или само погача, који има висок садржај протеина (око 400 g/kg), попут погаче од семена уљане репице (Asanović и сар. 1999), и мали садржај заосталог уља. Губитак масе механичким пресовањем пужном пресом је око 5%, што се делимично може приписати испаравању воде из семена током процеса (Restuccia 2014).

Да би се добило хладно цеђено уље ланика, семе се пресује пужном пресом и на температури нижој од 40 °C (Mondor и Hernández-Álvarez 2022). Уље издвојено хладним пресовањем семена ланика сматра се квалитетнијим, јер се термолабилна једињења, као што су неки антиоксиданси, задржавају у хладно пресованом уљу (Mondor и Hernández-Álvarez 2022). Међутим, принос уља хладним пресовањем је релативно мали, што је економски важније од његовог бољег квалитет (Belayneh и сар. 2015). Такође, хладно пресована уља ланика показују малу оксидациону стабилност, што је објашњено значајним садржајем полинезасићених масних киселина (57,1–76,4%) (Raczyk и сар. 2016), али су стабилнија од хладно пресованих уља семена лана (Ratusz и сар. 2018; Szterk и сар. 2010).

Критични фактори који утичу на брзину и ефикасност издвајања уља механичким пресовањем су врста семена (са или без љуске), садржај уља, садржај влаге, брзина ротације, пречник дизне, брзина додавања, температура (топла или хладна операција) и претходна обрада семена (Çakaloğlu и сар. 2018). Такође, притисак примењен при пресовању семена ланика пужном пресом утиче на радну температуру, што се одражава на садржај слободних масних киселина, садржај воде и садржај фосфора, натријума и калијума, али не и на маснокиселински састав пресованог уља (Vecze сар. 2021). Обично се цело семе подвргава механичком пресовању, мада се понекад оно претходно уситњава ради побољшања накнадног пресовања. Друге методе, као што су љуштење, сушење, третман растварачем или ензимима, пржење или кување итд., могу да се, такође, укључе у претходну обраду семена. Тако, предгревањем (око 85 °C) и претходним пресовањем издваја се око 50–60% расположивог уља; даље механичко издвајање користи пресе да би се уље издвојило из погаче без употребе растварача (Kempeg 2005). За ово пресовање обично се користи пужна преса са континуалним радом, док се додатно уље може издвојити из погаче екстракцијом растварачем користећи хексан (Miller и сар. 2012). Избор метода претходне обраде првенствено зависи од врсте семена.

Традиционално механичко пресовање семена ланика се и даље користи у многим земљама, али се добијено сирово уље мора рафинисати. На пример, у

Словенији, пре изоловања уља, семе ланика се грубо меље, меша са једнаком количином воде да се добије паста која се пржи на 60–90 °C и на крају пресује (Rode 2002). Добијено уље се остави да се избистри и затим филтрира кроз газу. Овим поступком превазилази се проблем релативно кратког рока трајања уља узрокованог високим степеном незасићености уља. Традиционалном претходном обрадом и пресовањем семена две локалне сорте у две узастопне сезоне постигнут је принос уља од 32% до 33% (Rode 2002).

Хладним пресовањем семена ланика постигнут је принос уља од 29,9%, које се није разликовало од уља екстрахованих наткритичним угљеник(IV)-оксидом и хексаном по маснокиселинском саставу и садржају токоферола ($p > 0,05$), али је имало знатно нижи садржај фитостерола ($p < 0,05$) (Belayneh и сар. 2015). Мославац (Moslavac) и сарадници су оптимизовали услове механичког пресовања – температуру, брзину обртања пужа (мерену брзином погонског електромотора коју регулише фреквентни претварач) и величину отвора дизне (Moslavac и сар. 2014). Највећи принос уља ланика од 289,5 ml/kg семена (приближно 27% расположивог уља) и најбољи квалитет уља добијен је употребом дизни са отвором пречника 9 mm и при брзини обртања погонског електромотора од 1.200 o/min на температури од 52 °C. Механичко пресовање била је прва фаза двостепеног поступка који је обухватио још и наткритичну екстракцију резидуалног уља из добијене погаче угљеник(IV)-оксидом. Рестучја (Restuccia) је пресовањем семена ланика са 75% расположивог уља пужном пресом добио принос уља од 28,4% са утрошком енергије од 0,08 kWh/kg пресованог семена (Restuccia 2014). Користећи пужну пресу, Дејнгол (Dangol) и сарадници остварили су принос уља 27,4% (око 80% од расположивог уља) из семена ланика уз утрошак енергије од 45,5 kWh/t семена (Dangol и сар. 2020). Цао (Zhao) и сарадници тестирали су степен издвајања уља из семена ланика при употреби пужне пресе при различитим брзинама обртања погонског електромотора (Zhao и сар. 2014a). Највећи степен издвајања уља од 88,2% постигнут је са најнижом примењеном брзином обртања погонског електромотора од 900 o/min, док су нешто нижи приноси уља постигнути при брзини обртања погонског електромотора од 1.200 o/min и 1.500 o/min (88,0% и 86,7%, редом), што указује на смањење степена издвајања уља са повећањем брзине обртања погонског електромотора. Ово се приписује споријем издвајању уља из семена при мањој брзини обртања погонског електромотора, што би могло побољшати принос уља и искоришћење уља. Оваквим пресовањем остварен је принос погаче од 61,8% до 62,7%. Садржај уља у погачи добијеној пресовањем при брзини обртања погонског електромотора од 900 o/min износио је $4,90 \pm$

1,55%. Хладним пресовањем у трајању од 30 min, Попа (Ропа) и сарадници су постигли принос уља из четири сорте ланика у опсегу од 30,7% до 34,0% (Ропа и сар. 2019).

Предности механичког пресовања су једноставност извођења процеса, кратко време трајања процеса, применљивост за различите уљарице, употреба малих количина семена, јефтине споредни производ – погача, која је богата протеинима, док је његов главни недостатак мањи принос уља у поређењу са екстракцијом растварачем. Механичко пресовање, у односу на екстракцију растварачем, захтева мање инвестиционе трошкове и погодније је за децентрализовану производњу уља на индивидуалним пољопривредним газдинствима, што омогућава малим и средњим пољопривредницима да производе уље од семена ланика уз минималан транспорт и трошкове складиштења (Mupondwa и сар. 2016b).

6.3. Екстракција растварачем

Ова техника екстракције користи растварач као екстракционо средство (екстрагенс) за издвајање уља из семена уљарица. Екстракција растварачем се састоји у довођењу самлевоног семена ланика у контакт са растварачем, који екстрахује уље из честица семена. Након тога, растварач се одваја од уља обично упаравањем под вакуумом. Ова техника екстракције даје већи принос (35,9%) у поређењу са хладним пресовањем (29,9%) и екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом (31,6%) (Verti и сар. 2016). Међутим, остатак растварача, као што је хексан, који је остао у уљу представља опасност по здравље (Belauneh и сар. 2015). Такође, постоје неке потешкоће у руковању хексаном, због његове запаљивости.

Многи фактори утичу на брзину и ефикасност екстракције растварачем, као што су врста семена, садржај и унутрашња расподела уља у семену, величина честица, врста растварача, масени однос растварача и семена, техника екстракције, температура и време екстракције, као и мешање. За дати пар семе-растварач, успешност екстракције уља углавном зависи од претходне обраде семена, која може да се изведе љуштењем, дробљењем, млевењем, термичком обрадом (пржење или кување), флекичењем, екструдирањем итд. Дробљење и млевање семена продукују честице семена мале величине, чиме се повећава контактна површина између њих и растварача и олакшава доступност уља растварачу. Међутим, уситњавање је енергетски захтевно, што повећава трошкове прераде семена. Мало семе ланика захтева 23% више енергије за дробљење од семена уљане репице (Dangol и сар. 2015). Одабрани

растварач треба да буде селективан и са довољно малом вискозношћу да слободно циркулише око и унутар честица. Повећање масеног односа растварач:семена повећава принос уља и брзину екстракције, али покупуљује поступак рекуперације веће количине растварача због већег утроска енергије. Пораст температуре екстракције позитивно утиче на брзину екстракције услед повећане растворљивости уља и смањене вискозности уља и растварача. Мешање суспензије честица семена у растварачу убрзава пренос уља са спољне површине честица семена у масу раствора. Екстракција растварачем је економична само код велике производње биодизела, тј. када је она већа од 50 тона биодизела на дан (Adriaans 2006).

Комерцијално најраширенији растварач за индустријску екстракцију уља из семена уљарица је хексан, јер се њиме постиже највећи принос уља. Ова метода се сматра ризичном по животну средину и здравље људи, пошто генерише високе емисије испарљивих органских једињења и захтева већу специфичну потрошњу енергије. Међутим, према Директиви 2009/32/ЕС, хексан се може користити за екстракцију липида у производњи састојака хране и прехранбених производа и главно је екстракционо средство за издвајање уља из семена уљарица у индустрији.

За издвајање уља из семена ланика коришћене су, до сада, две методе конвенционалне екстракције растварачем: Сокслетова (Sokhlet) екстракција (Belayneh *et al.* 2015; Chantsalnyam *et al.* 2013; Moser и Vaughn 2010; Moser 2016) и шаржна екстракција растварачем (мацерација) (Avram и *et al.* 2015; Lohani и *et al.* 2015; Quezada и Cherian 2012; Sáez-Bastante и *et al.* 2015; Stroescu и *et al.* 2015).

Сокслетова екстракција са хексаном као екстракционим средством обично се користи у лабораторији за одређивање садржаја уља у семену ланика и његову физичкохемијску карактеризацију (Avram и *et al.* 2015). Почетни садржај уља у семену, масени однос семена и растварача и време екстракције варирају у различитим истраживањима, што отежава поређење постигнутих приноса уља. На пример, Сокслетовом екстракцијом која је трајала 24 h, Мозер (Moser) и Von (Vaughn) добили су принос уља од 30,5% из млевеног семена ланика (Moser и Vaughn 2010), док су други истраживачи остварили нешто веће приносе за краће време, на пример, принос уља од 35,9% за 6 h (Belayneh и *et al.* 2015) или 38,52% за 8 h (Chantsalnyam и *et al.* 2013). Поред хексана, као растварачи за екстракцију Сокслетовом методом, коришћени су етил-ацетат (Lohani и *et al.* 2015) и смеша хлороформа и метанола (Quezada и Cherian 2012).

Мацерација семена ланика је ређе коришћена од Сокслетове екстракције (Avram и сар. 2015; Lohani и сар. 2015; Stroescu и сар. 2015). Аврам (Avram) и сарадници су статистички оптимизовали услове екстракције (однос семе/растварач, температуру и време), да би постигли најбољи принос уља из семена ланика коришћењем хексана, који је износио око 88% (Avram и сар. 2015). Лохани (Lohani) и сарадници су упоређивали степен екстракције хексаном и етил-ацетатом у екстракцији уља ланика у опсегу температуре од 80 °C до 120 °C и опсегу времена трајања екстракције од 40 min до 90 min, при константном односу растварач/семе 4:1 и притиску од 10,3 МПа (Lohani и сар. 2015). Принос уља са хексаном, односно етил-ацетатом кретао се у опсегу 9,61–15,21%, односно 9,08–15,88%. Максимални приноси уља од 15,21% и 15,88% постигнути су, редом, хексаном и етил-ацетатом на 120 °C и 100 °C за 90 min. Према томе, етил-ацетат може да замени хексан у погонима за прераду семена ланика уз мању накнадну уградњу опреме. Он је, као и хексан, опасан по људско здравље и животну средину.

6.3.1. Оптимизација, кинетика и термодинамика шаржне екстракције уља из семена ланика растварачем

Статистичка оптимизација, моделовање кинетике и термодинамичка анализа екстракције уља из семена ланика растварачем ретко су, до сада, спровођене (Avram и сар. 2015; Stroescu и сар. 2015). Методологија површине одзива је најчешће коришћена метода статистичке оптимизације, јер она омогућава не само одређивање оптималних услова екстракције растварачем који обезбеђују највећи принос уља за најкраће време процеса, већ и процену ефеката одабраних утицајних фактора екстракције и њихових интеракција на принос уља. Што се тиче статистичке оптимизације, Аврам и сарадници комбиновали су методологију површине одзива са Бокс-Бенкеновим (Box-Behnken) планом са три фактора (однос семе/растварач, температура и време трајања процеса) на три нивоа да би одредили оптималне услове мацерације семена ланика коришћењем хексана (Avram и сар. 2015). Ово истраживање је указало да на принос уља статистички најзначајније утичу линеарни и квадратни члан температуре, квадратни чланови однос семе/растварач и време екстракције и интеракција између односа семе/растварач и времена екстракције. Изненађујуће, однос семе/растварач и време екстракције немају статистички значајан утицај на принос уља на нивоу поузданости од 95%, што указује на највероватније неправилан избор опсега за ове две процесне променљиве. Под оптималним условима (5,8 ml/g, 42,3 °C и 1,9 h) постигнут је максималан принос уља од 35,3% или максимални степен екстракције од

88,1%. Вреди напоменути да су Мославац и сарадници оптимизовали услове механичког пресовања семена ланика (Moslavac и сар. 2014). У литератури постоји велики број истраживања екстракције уља из различитих уљарица растварачем, попут конопље (Kostić и сар. 2013; Stamenković и сар. 2018a) и беле слачице (Stamenković и сар. 2018b). Недавно су свеобухватно ремотрене различите технике оптимизације које су коришћене за екстракцију уља из семена уљарица (Nde и сар. 2020).

Кинетика екстракције уља из семена већег броја уљарица је већ проучавана. За описивање варијација приноса уља са временом током шаржних процеса екстракције коришћено је неколико кинетичких модела различите сложености, попут модела заснованог на решењу Фикове (Fick) једначине (Perez и сар. 2011), једначине брзине првог реда (Torallar и Gecgel 2000), једначине брзине другог реда (Saxena и сар. 2011), феноменолошки двостепени модел испирања и дифузије (Kostić и сар. 2014; Patricelli и сар. 1979; So и MacDonald 1986; Stamenković и сар. 2018b, 2020), модел брзог испирања и дифузије (Kostić и сар. 2014; Stamenković и сар. 2018b, 2020), чије су кинетичке једначине приказане у табели 6.2. Међутим, само Строеску (Stroescu) и сарадници су, до сада, моделовали кинетику екстракције уља из семена ланика користећи хексан као екстракционо средство у шаржном екстрактору, узимајући у обзир пет кључних процесних фактора: садржај уља, величину честица, врсту растварача, однос растварач/семе и температуру (Stroescu и сар. 2015). Они су развили општи модел неисцрпљеног језгра који укључује дифузију у чврстој матрици, конвекцију у течним мисцеллама које их окружују и процес на површини неисцрпљеног језгра (тј. честица). Анализа осетљивости је показала да је овај модел функционалан. Према моделу, бездимензиона порозност честица је 0,08, док кинетичка константа јако зависи од положаја језгра и температуре. Као што се очекивало, принос уља у току 120 min благо опада (са 83,5% на 76,5% од расположивог уља) повећањем величине честица са 0,5 mm на 0,75 mm, али се повећава са повећањем температуре и времена екстракције.

Термодинамика екстракције уља из семена ланика још није проучавана, иако су таква истраживања већ спроведена са различитим биљним изворима уља, попут семена сунцокрета (Torallar и Gecgel 2000), памука (Saxena и сар. 2011), рицинуса (Akaranta и Anusiem 1996), конопље (Kostić и сар. 2014) и беле слачице (Stamenković и сар. 2018b), као и клица кукуруза (Stamenković и сар. 2020). Термодинамичка анализа ових процеса екстракције уља показала је да су сви спонтани, ендотермни и неповратни, што се може очекивати и за екстракцију уља из семена ланика растварачем.

Табела 6.2 Кинетички модели екстракције уља из семена

Модел	Кинетичка једначина ^a
Решење Фиковог закона	$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-B_n \cdot t}$
Модел првог реда (дифузиони модел)	$q = q_{\infty} (1 - e^{-k_0 \cdot t})$
Модел другог реда	$q = \frac{q_{\infty}^2 k_2 t}{1 + q_{\infty} k_2 t}$
Феноменолошки двостепени модел испирања и дифузије	$q = q_{\infty} [1 - f \cdot e^{-k_i \cdot t} - (1 - f) \cdot e^{-k_d \cdot t}]$
Модел брзог испирања и дифузије	$q = q_{\infty} [1 - (1 - f) \cdot e^{-k_d \cdot t}]$

^a A_n и B_n – параметри модела, q – принос уља после времена t , g/100 g, q_{∞} – принос уља у равнотежи, g/100 g, f – удео уља издвојеног испирањем, $(1 - f)$ – удео уља издвојеног дифузијом, k_i и k_d – константе брзине испирања и дифузије, 1/min, редом, и k_2 – константа брзине другог реда.

6.4. Савремене технике екстракције растварачем

Док се конвенционалне технике екстракција (механичко пресовање и екстракција растварачем) широко користе за издвајање уља из семена ланика, нове савремене технике попут наткритичне екстракције угљеник(IV)-оксидам и ултразвучне екстракције, ретко су, до сада, коришћене. Ово се може објаснити високом ефикасношћу издвајања уља из семена ланика, са високим садржајем уља, много једноставнијим и јефтинијим механичким пресовањем.

6.4.1. Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидам

Екстракција уља из семена ланика наткритичним угљеник(IV)-оксидам сматра се пожељним зеленим поступком за добијање уља богатих омега-3 масним киселинама и бољом алтернативом екстракцији хексаном и хладном пресовању. Састоји се у довођењу самлевоног семена ланика у контакт са наткритичним угљеник(IV)-оксидам (изнад критичне температуре од 31 °C и критичног притиска од 7,4 МПа) у ћелији под притиском да би се екстраховало уље. Уље се затим одваја у сепаратору под смањеним притиском, док се угљеник(IV)-оксид може охладити, поново компримовати и рециклирати, или испустити у атмосферу. Варијанта овог процеса се састоји у увођењу корастварача, као што је етанол, поред угљеник(IV)-оксида, у ћелију под

притиском, да би се повећала оксидациона стабилност уља (Belauneћ и сар. 2017). Предности екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидам су: минимална деградација термолабилних једињења, мала цена и лако уклањање наткритичног угљеник(IV)-оксида из производа, производ без остатака токсичних растварача и могућност рекуперације и вишеструке употребе угљеник(IV)-оксида, док је њен главни недостатак висока цена потребне опреме (Moslavac и сар. 2014).

Методологија површине одзива у комбинацији са централним композитним ротационим планом и анализом варијансе (АНОВА), као и полиномни модел другог реда, показали су се врло корисним за одређивање оптималних оперативних услова екстракције уља из семена ланика наткритичним угљеник(IV)-оксидам у примењеним опсезима притиска (35–45 МПа), температуре (50–70 °С) и времена трајања екстракције (90–250 min) (Belauneћ и сар. 2015). Показано је да се принос уља ланика повећава са повећањем притиска и времена екстракције, док температура екстракције није имала значајнији ефекат. Стварни принос уља ланика од $25,1 \pm 2,0\%$, постигнут при оптималним условима (45 МПа, 70 °С и 224,5 min), слаже се са приносом уља који предвиђа развијени модел другог реда (27,0%). Даље побољшање приноса уља на 31,6% при оптималним условима постигнуто је продужавањем времена екстракције на 510 min. Овај принос уља износи 88% од приноса уља постигнутог Сокслетовом екстракцијом хексаном (35,9%), али је већи од приноса уља хладним пресовањем (29,9%). Међутим, техника екстракције није значајно утицала на маснокиселински састав и садржај токоферола ($p > 0,05$). С друге стране, хладно пресовано уље имало је знатно нижи садржај фитостерола од уља екстрахованог наткритичним угљеник(IV)-оксидам и хексаном ($p < 0,05$). Moslavac и сарадници су применили наткритични угљеник(IV)-оксид за издвајање уља из погаче семена ланика у двостепеном поступку у коме је прва фаза пресовање семена (Moslavac и сар. 2014).

6.4.2. Ултразвучна екстракција

До сада, само су смеше метанола или етил-ацетата са водом (70:30 в/в) коришћене за ултразвучну екстракцију фенолних једињења, флавоноида и токоферола из семена и погаче од семена ланика са циљем одређивања њихове антиоксидационе активности (Quezada и Cherian 2012). Избором растварача различите поларности, на пример, воденим раствором метанола и етил-ацетатом, могуће је из семена и погаче екстраховати антиоксидациона једињења високе или средње поларности, редом (Quezada и Cherian 2012).

Поред тога, етил-ацетат има значајну селективност у екстракцији нискомолекуларних фенолних једињења и полифенола високе молекулске масе (Matthäus 2002). Етил-ацетатни екстракти уља и погаче семена ланика имали су мању антиоксидациону активност и мањи садржај фенолних једињења и флавоноида од метанолних екстраката. Генерално, погача семена ланика показала је већу антиоксидациону активност и садржај фенола и флавоноида од изворног семена (Quezada и Cherian 2012).

6.5. Двостепени процес: претходно пресовање и екстракција растварачем

У овом двостепеном поступку, прва фаза је механичко пресовање семена, а друга фаза је екстракција уља из погаче растварачем. Прво се семе механички пресује, да би се издвојио већи део расположивог уља (до 60% уља), док се уље заостало у погачи семена издваја екстракцијом растварачем. Због високог садржаја уља од 38% до 43% (Gugel и Falk 2006), семе ланика је јако погодно за двостепени процес, који је најефикаснија метода издвајања уља из семена ланика. Такви двостепени процеси сада се широко примењују са различитим семенима са високим садржајем уља, попут семена уљане репице, сунцокрета (Przybylski и сар. 2005) и семена беле слачице (Stamenković и сар. 2018b). Укупан принос уља добијен двостепеним поступком већи је од приноса уља постигнутог само екстракцијом растварачем, што се приписује промени матрице семена током пресовања која доводи до већег издвајања уља (Ratanapariyanuch сар. 2013).

Мославац и сарадници применили су двостепени поступак екстракције уља из семена ланика, који укључује механичко пресовање семена и екстракцију уља из погаче наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Механичко пресовање је оптимизовано у погледу утицаја температуре, брзине обртања погонског електромотора и пречника дизне на ефикасност издвајања уља (Moslavac и сар. 2014). Највећи принос уља ланика од 289,5 ml/kg семена и најбољи квалитет уља добијен је применом млазница пречника од 9 mm и брзине обртања погонског електромотора од 1.200 o/min на температури од 52 °C. Пресовањем је добијена погача са садржајем уља од 15,9%. Затим је уље заостало у погачи екстраховано наткритичним угљеник(IV)-оксидом, којим је заостало уље готово потпуно издвајено (15,7%) за 4 h. Ако се семе ланика најпре екструдира кроз дизну од 0,5 mm (38,29%), а затим из добијених пелета издвоји заостало уље (5,61%) Сокслетовом екстракцијом са хексаном постиже се укупни принос уља од 43,9% (Ciubota-Rosie и сар. 2013).

6.6. Поређење различитих техника издвајања уља из семена ланика

Различите технике издвајања уља ланика су тешко упоредиве, изузимајући поређење са стандардним методама. Екстракција растварачем, посебно Сокслетова екстракција хексаном, обезбеђује већи принос уља од хладног пресовања (Belayneh и сар. 2015). Ефикасност издвајања уља хладним пресовањем износи 83,3–97,9% од расположивог уља (Belayneh и сар. 2015; Ciubota-Rosie и сар. 2013; Ratanapariyanuch и сар. 2013), док је ефикасност издвајања уља убрзаном екстракцијом хексаном и етил-ацетатом 93,7% и 97,8%, редом (Lohani и сар. 2015).

Принос уља највише зависи од примењене технике издвајања уља (Belayneh и сар. 2015). Три најчешће коришћене технике екстракције уља из семена ланика су механичко пресовање, Сокслетова екстракција хексаном и екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Ове технике дају значајно различите приносе уља, док је маснокиселински састав добијених уља приближно исти (Belayneh и сар. 2015). Сокслетовом екстракцијом хексаном остварен је принос уља од 35,9% за 6 h, док су екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом и хладним пресовањем постигнути приноси уља 31,6% (за 8,5 h) и 29,9%, редом. Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом издваја већи део расположивог уља (88% од приноса уља постигнутог хексаном), али је брзина процеса релативно мала.

Свака од техника које су коришћене за екстракцију уља из семена ланика има своје предности и недостатке. Због недостатка поређења техника екстракције уља из семена ланика, опште познате предности и недостаци главних метода екстракције уља из семена су сумирани у табели 6.3.

Међу јединичним операцијама које се користе у преради уљарица за добијање уља, екстракција је вероватно најкритичнија која утиче на квалитет и количину добијеног уља. Главни фактор за избор методе екстракције уља из различитих уљарица је садржај уља. Стални захтев истраживачима који се баве уљарицама је повећање приноса уља избором боље технике екстракције и оптимизацијом радних услова за сваку од њих. За издвајање уља из семена ланика, углавном се користе конвенционалне технике (механичко пресовање и екстракција растварачем), док нове, побољшане технике нису до сада коришћене, осим екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Већина истраживања екстракције уља из семена ланика спроведена је на лабораторијском нивоу и у шаржним процесима. Ови процеси су ретко статистички

Табела 6.3 Поређење главних техника екстракције уља из семена (Veljković и сар. 2022)

Техника	Предности	Недостаци
Хладно пресовање	Може се користити за готово све врсте уљарица	Релативно мали степен екстракције уља (мање ефикасна од екстракције растварачем)
	Може да се пресује цело семе	Релативно висок садржај резидуалног уља у погачи (> 3–5%)
	Релативно једноставан процес	Дуго трајање процеса и интензивно коришћење радне снаге
	Релативно јефтин процес после почетних капиталних трошкова	Јако зависи од влажности семена
	Широк опсег капацитета	Захтева се филтрација или дегумирање уља
	Избегавају се негативни ефекти добијања уља на високим температурама	Ниска стабилност погаче при складиштењу због високог садржаја уља
	Без остатака растварача у пресованом уљу	Висока радна температура може смањити нутритивну вредност погаче
	Пресовано уље је чистије, са више природних боја и укуса, са очуваним физиолошки активним састојцима	Потребно радно искуство радника да би се постигли најбољи резултати
	Пресовано уље је траженије на тржишту од уља добијеног екстракцијом растварачем	Релативно „прљав“ процес
	Без еколошких проблема	
Сокслетова екстракција	Одржавање система далеко од равнотеже сталним излагањем семена свежем растварачу	Дуго време екстракције
	Одржавање високе температуре екстракције ради издвајања жељених једињења	Интензивно коришћење радне снаге
	Не захтева филтрирање уља	Значајна потрошња растварача
	Једноставна и јефтина техника	Не може се применити мешање у екстрактору да би се процес убрзао Коришћење велике количине растварача захтева поступак испаравања, односно концентрисања Постоји ризик термичке разградње жељених једињења Неселективна екстракција Могућност регулисања ограниченог броја процесних променљивих Опасни и запаљиви органски растварачи Потенцијално токсичне емисије током процеса

Наставак табеле 6.3

Техника	Предности	Недостаци
Екстракција растварачем (мацерација)	<p>Висок принос уља</p> <p>Релативно једноставан, лак и брз процес</p> <p>Поновљиви и репродуктивни резултати процеса</p> <p>Опрема није сложена</p> <p>Хексан се може рекуперирати и поново користити, чиме се значајно смањују трошкови</p> <p>Захтева једноставну обуку радника</p> <p>Постиге се већи принос уља него другим техникама</p>	<p>Присуство резидуалног растварача у уљу</p> <p>Велика потрошња хексана</p> <p>Велики трошкови ако се хексан не рекуперира</p> <p>Само се језгра могу користити као сировина, што захтева ломљење семена и одвајање језгара</p> <p>Постоје безбедоносне и еколошке резерве везане за употребу хексана</p> <p>Добијено уље је мање тражено од пресованог уља</p> <p>Висока техничка сложеност</p>
Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом	<p>Брза екстракција и сепарација фаза</p> <p>Висока селективност подешавањем оперативне температуре и притиска</p> <p>Већи коефицијент дифузије и мања вискозност наткритичног угљеник(IV)-оксида омогућава много бржи пренос масе у течној фази</p> <p>Одсуство површинског напона дозвољава брзо продирање угљеник(IV)-оксида у поре чврстих честица, што повећава ефикасност екстракције</p> <p>Свеж угљеник(IV)-оксид непрекидно протиче кроз слој самлевеног семена</p> <p>Релативно јефтин процес после почетних капиталних трошкова</p> <p>Не експлозивна, не токсична без опасног отпада</p> <p>Лако и потпуно издвајање угљеник(IV)-оксида из добијеног уља, што смањује сепарационе трошкове</p> <p>Угљеник(IV)-оксид може да се рекуперира и поново употреби</p> <p>Филтрирање уља је непотребна</p> <p>Способност да солубилизује липофилне супстанце</p> <p>Аутоматизован систем</p>	<p>Висока цена опреме</p> <p>Подаци о физичким својствима многих биомолекула недостају, што отежава предвиђање понашања фаза</p> <p>Додатак корастварача може запрљати добијено уље</p>

оптимизовани у погледу главних оперативних фактора. Штавише, кинетика процеса екстракције уља из семена ланика није истраживана, док њихова термодинамика није уопште анализирана. Због тога, постоји потреба за оптимизацијом, кинетичким моделовањем и термодинамичком анализом процеса екстракције уља из семена ланика ради њиховог поузданог развоја, побољшања, пројектовања и избора одговарајуће опреме за екстракцију. Поред тога, нове технике екстракције, као што су воденоензимска, ултразвучна и микроталасна екстракција, имају потенцијал да побољшају брзину екстракције и принос уља, скрате време екстракције и минимизирају погоршање квалитета уља, па стога могу умањити или елиминисати недостатке конвенционалних техника екстракције уља. У складу са овим, истраживање би требало проширити на нове, континуалне технике екстракције најпре на лабораторијском, а затим на полуиндустријском и индустријском нивоу (Nde и сар. 2020). Поред тога, требало би извршити техноекономску процену нових техника екстракције, како би се проценила њихова изводљивост и исплативост.

6.7. Рафинација погаче и уља

Погача и уље, који напуштају погон за екстракцију растварачем, подвргавају се десолвентизацији ради издвајања заосталог хексана и добијања производа без растварача. Погача засићена растварачем транспортује се у десолвентизатор, где смањени притисак и пропуштање водене паре потпомажу испаравање растварача и сушење погаче. Затим се третирана погача загрева и „тостира“ на 105 °C током 30–40 min. Пре складиштења, охлађена погача може се самлети у прашкасти производ приближних величина честица или пелетирати. Разни испарљиви састојци које садржи уље уклањају се испаравањем. Десолвентизовано уље се затим рафинише дегумирањем, алкалном обрадом, избелјивањем и дезодоризацијом. Дегумирање уклања фосфатиде и слузне гуме, док алкална рафинација уклања слободне масне киселине, боје и металне прооксидансе. Семе ланика продукује гуме које се разликују од гума семена уљане репице, па је потребан мало другачији поступак дегумирања, на пример, другачије хемикалија, да би се иницирало таложење фосфатида (Miller и сар. 2012). Успешан поступак користи лимунску киселину (0,1–0,5% раствора концентрације 50%), после чега следи испирање водом (2%) (Mupondwa и сар. 2016a,b). Дегумирано уље се може користити као сировина за производњу биодизела. Када се производи јестиво уље ланика, потребно је уље даље рафинисати белјењем, које уклања пигменте и заостале сапуне и побољшава укус уља, и дезодоризацијом, која

уклања нежељени мирис и укус дестилацијом са воденом паром у високом вакууму.

Недавно је, по први пут, за деацидикацију уља ланика добијеног пресовањем коришћен силика гел (Pathak и сар. 2021). Највеће смањење киселинског броја, садржаја слободних масних киселина и густине уља постигнуто је при масеном односу уља и силика гела од 3:1, док је највећи степен екстракције уља постигнут при масеном односу од 12:1.

Уље ланика се не квари током складиштења због присуства природних антиоксиданаса (Ibrahim и El Habbasha 2015), чији садржај у сировом уљу износи просечно 806 mg/kg (Waraich и сар. 2013). Његова стабилност је између стабилности уља репице и уља лана (Crowley и Fröhlich 1998). Оксидациона стабилност уља ланика екстрахованог хексаном, мерена индексом оксидационе стабилности, двоструко је већа од стабилности пресованог уља, што се приписује већем садржају антиоксиданаса (Kiralan и сар. 2018). Вероватно зато што су антиоксиданси уклоњени током рафинације, рафинисано уље није тако стабилно као сирово (Crowley и Fröhlich 1998). Убрзани тестови стабилности при складиштењу су показали да се нивои пероксида повећали за око 30% више у рафинисаном него у сировом уљу ланика. На собној температури, сирово уље ланика је далеко стабилније него што би могло да се очекује на основу његовог високог садржаја линоленске киселине, на шта указују прихватљиви нивои пероксида у уљима чуваним две године (4–20 mmol/kg) (Crowley и Fröhlich 1998). С друге стране, рафинисано уље ланика није толико стабилно као сирово, вероватно зато што су антиоксиданси уклоњени током прераде сировог уља. Оксидациона стабилност уља ланика може се побољшати додавањем природних антиоксиданаса, попут различитих биљних екстраката (Moslavac и сар. 2014). Међу коришћеним биљним екстрактима, екстракт рузмарина у концентрацији 0,3% је најефикаснија у заштити уља ланика од оксидационог погоршавања.

Оксидациону стабилност мешавина естара могуће је побољшати додавањем биодизелу индустријског антиоксиданса Инол БФ200 (Inol BF200) у оптималној дози од 500 ppm (Karčauskiene и сар. 2014; Zaleckas и сар. 2012). Својства мешавина естара на ниским температурама побољшавају се додавањем депресива Винатрон КСЦ-30 (Vintron KSC-30) (оптимална доза – 1.500 ppm) и Инфинеум Р-442 (Infineum R-442) (оптимална доза – 1.200 ppm) (Karčauskiene и сар. 2014; Zaleckas и сар. 2012).

6.8. Састав и физичкохемијска својства уља семена ланика

6.8.1. Маснокиселински састав уља семена ланика

Уље ланика је богато незасићеним масним киселинама, фенолима, токоферолима и фитостеролима и има антиоксидациону активност. Табела 6.4 пореди маснокиселинске саставе уља ланика и уља уљане репице, маслине, соје, сунцокрета, кокоса, лана и конопље. Овим поређењем се уочава да ланик, баш као и лан, припада линоленском типу, с обзиром да је доминатна масна киселина у њиховом уљу α -линоленска киселина. Маснокиселински састави уља ланика добијених у различитим регионима света применом техника механичког пресовања и екстракције растварачем сумирани су у табелама 6.5 и 6.6.

Уља ланика из различитих региона заиста се разликују по садржају појединачних масних киселина, што се приписује утицају сорте, локације, климе, примењеној агротехници гајења, техници екстракције и тако даље. Међутим, без обзира на порекло, уље ланика се не разликује према маснокиселинском профилу. Од незасићених масних киселина, уља ланика садрже олеинску (14,0–18,7%), линолну (15,2–23,4%), α -линоленску (12,0–50,1%) и еикосенску (11,6–16,7%) киселину. Главна масна киселина је α -линоленска киселина, са садржајем изнад 30% (у просеку $34,70 \pm 7,62\%$), осим из монголског (Chantsalnyam и сар. 2013) и једног америчког семена (Moser 2016), која садрже уље са 11,96% и 27,4% ове киселине, редом. Остале минорне масне киселине укључују палмитинску, стеаринску и ерука киселину. У поређењу са уљима других биљних врста из породице крсташица, уље семена ланика има низак садржај ерука киселине (1,6–4,2%) (Рога и сар. 2019). Садржај ерука киселине је углавном испод максималне дозвољене вредности (2%) у прехранбеним производима (уља за јело, салата, маргарини и тако даље).

Маснокиселински састав указује на јаку незасићеност уља ланика, што се може закључити на основу укупног садржаја незасићених масних киселина од 88,5% и укупног степена незасићености од 184,9. Анализирана уља ланика имају мали садржај засићених масних киселина (8,3–15,3%, углавном палмитинске киселине), средњи садржај мононезасићених масних киселина (око 30–35%, осим једног уља из Сједињених Америчких Држава са само 17–18%), претежно олеинске киселине и висок садржај полинезасићених масних киселина (углавном 52–57%, осим монголског уља са само 35,2% и једног

Табела 6.4 Маснокиселински састав биљних уља (адаптирано према Dubois и сар. 2007)

Биљно уље	Масне киселине ^a												
	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1	C20:2	C22:1		
Уљана репица	-	0,1	5,1	0,2	1,7	60,1	21,5	9,9	1,4	0,1	0,4		
Маслина	-	0	12,1	0,8	2,6	72,5	9,4	0,6	-	-	-		
Соја	-	0,1	10,8	0,2	3,9	23,9	52,1	7,8	-	-	-		
Сунцокрет	0,5	0,1	6,4	0,1	4,5	22,1	65,6	0,5	0,2	-	0,1		
Кокос	48,2	18,5	8,7	-	2,7	6,0	1,8	0,1	0,1	-	-		
Лан	-	-	6,1	0,1	3,4	18,4	16,8	55,0	-	-	-		
Конопља	-	-	6,3	-	2,8	12,1	55,9	19,7	-	0,8	-		
Ланик	-	-	5,3	0,1	3	18,7	16	38,1	11,6	-	2,5		

^a C14:0 – миристинска киселина, C16:0 – палмитинска, C16:1 – палмитолеинска, C18:0 – стеаринска, C18:1 – олеинска, C18:2 – линолна, C18:3 – линоленска, C20:1 – еиќосенска, C20:2 – еиќозадинска и C22:1 – ерука киселина. У табели су масним словима означене доминантне масне киселине у уљу.

Табела 6.5а Маснокиселински састав уља семена ланика добијених механичким пресовањем у земљама Европе

Масна кисе-лин	Референца и порекло ^a															
	Веп-ардо и сар. (2003)	Субота-Росте и сар. (2002)	Shukla и сар. (2002)	Абрамовић Рора и сар. (2019)	Сáez-Bastante и сар. (2015)	Ratusz и сар. (2018) ^g	Zaleckas и сар. (2012)	Kiritani и сар. (2018)	ЈЛТУ	ТУР						
ИРЛ	ЕСП	ФРА	СВН	РОУ	ПОЛ	ПОЛ	ПОЛ	ЈЛТУ	ТУР	ТУР						
C14:0	0,05			0,041 ^a	0,039 ^b	0,041 ^b	0,037 ^c		0,5 ^a	0,4 ^b	0,05±0,01					
C15:0										0,2						
C16:0	5,16	5,3 ±0,1	6,43±0,01	4,58	4,18	4,26	4,24	5,04	6,17±0,03 ^s	4,69±0,05 ^g	4,87±0,01 ^g	5,92±0,11 ^g	11,7	12,7	5,24±0,03	
C16:1	0,04			0,07	0,066	0,059	0,07								0,07±0,01	
C17:0															0,04±0,01	
C17:1															0,02±0,00	
C18:0	2,53	2,68	3,0 ±0,0	2,57±0,01	1,91	1,74	1,83	1,86	2,15	2,43±0,05	1,63±0,02	1,78±0,06	2,86±0,03	3,1	2,2	2,70±0,00
C18:1	12,31	15,21	18,7 ±0,1	17,40±0,30	11,15	10,44	10,83	10,96	15,65	16,47±0,11	15,39±0,08	16,25±0,1	14,78±0,1	14,5	15,2	14,92±0,0
C18:2	20,32	17,90	16,0 ±0,1	16,90±0,10	16,14	14,99	15,33	15,81	18,88	18,58±0,08	18,65±0,11	18,02±0,1	18,36±0,1	20,2	15,2	17,66±0,0
C18:3	37,80	34,64	38,1±0,1	35,20±0,40	31,52	30,10	32,87	27,05	38,15	36,22±0,11	37,64±0,12	37,08±0,1	35,35±0,1	34,3	38,2	33,92±0,1
C20:0	1,44	1,44	1,4 ±0,1	1,24±0,05	1,32	1,21	1,19	1,52		1,16±0,05	1,33±0,03	1,26±0,02	1,16±0,07			1,58±0,00
C20:1	15,14	15,14	11,6 ±0,1	14,90±0,20	14,05	13,36	14,09	14,04	15,21	13,73±0,09	15,53±0,04	15,99±0,1	13,93±0,0	13,3	13,5	16,53±0,1
C20:2	2,17			2,12±0,02						1,78±0,05	1,87±0,08	1,62±0,02	1,81±0,05			
C20:3				1,61±0,03												1,33±0,01
C20:4	1,47									1,32±0,03	0,31±0,02	0,20±0,03	1,31±0,01			2,08±0,00
C21:0									1,50							0,30±0,00
C22:0	0,30			0,21	0,20	0,18	0,28	0,28	3,42	1,93±0,05	0,78±0,04	1,03±0,03	2,01±0,11	2,4	2,8	2,80±0,01
C22:1	2,57		2,5 ±0,1	1,62±0,03												0,12±0,01
C22:2																
C22:6	0,62															0,17±0,00
C24:0	0,14															0,52±0,01
C24:1																

Наставак табеле 6.5а

Масна киселина	Референца и порекло ^а														
	Bernardo и сар. (2003)	Субота -Rosie и сар. (2003)	Shukla и Abram (2005)	Рора и сар. (2019)	7,4	7,5	7,9	Säcz- Bastante и сар. (2015) ^б	Ratusz и сар. (2018) ^в	Zaleckas и сар. (2012)	Kiralan и сар. (2018)				
	ИРЛ	ЕСП	ФРА	СВН	РОУ	ПОЛ	ПОЛ	ПОЛ	ПОЛ	ЛТУ	ТУР				
СМК ^ж	2,5	9,8	9,7	10,2	8,1	7,4	7,5	7,9	8,7	9,76	7,65	7,91	9,94	15,3	12,2
МНМК ^ж	12,3	33,0	32,8	33,9	25,3	23,9	25,0	25,1	34,3	32,13	31,7	33,27	30,72	30,2	31,5
ПНМК ^ж	58,1	56,8	54,1	55,8	47,7	45,1	48,4	42,9	57,0	57,9	58,47	56,92	56,83	54,5	53,0
УНМК ^ж	70,4	89,8	86,9	89,8	72,9	69,0	73,4	67,9	91,3	90	90,2	90,1	87,5	84,7	84,9
УСН ^ж	166	187	179	182	152	144	155	138	186	187	187	185	182	174	177
ОЛ ^ж	0,6	0,8	1,2	1,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,7	1,0
ЛЛ ^ж	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4
Принос/ степен	38,29/8														
издвајања уља, %	7,2														

^а ГП-202 (GR-202), ^б Камелија (Samelia), ^в Мадалина (Mădălina) – са ђубрењем, ^г Мадалина – без ђубрења, ^д јара сорга, Призбродска (Przybrodaka), ^е Озими варијетет, Боровска (Borowska), ^ж Четири начна гајења у области Вјелкополска (Wielkopolska. ЛЛ – однос линолене и линоленске киселине, МНМК – мононезасићене масне киселине, ОЛ – однос олеинске и линолене киселине, ПНМК – полинезасићене масне киселине, СМК – слободне масне киселине, УСН – укупни степен незасићености и УНМК – укупне незасићене масне киселине, ^з ИРЛ – Ирска, ЕСП – Шпанија; ФРА – Француска, СВН – Словенија, РОУ – Румунија, ПОЛ – Пољска, ЛТУ – Литванија, ТУР – Турска, КАН – Канада и САД – Сједињене Америчке Државе.

Табела 6.5б Маснокиселински састав уља семена ланика добијених механичким пресовањем у земљама Северне Америке

	Референца и порекло									
	Ratanapari- уачућ и сар. (2013)		Yang и сар. (2016a)		Nie и сар. (2016)		Belayneh и сар. (2015)		Fröhlich и Rice (2005)	
	КАН	КАН	КАН	КАН	КАН	САД	САД	САД	САД	
C14:0, %		0,1					-			
C16:0, %	6,04 ±0,11	5,5	4,90	4,90	5,7 ±0,0	5,4				
C16:1, %		0,1								
C18:0, %	2,28 ±0,17	2,40	2,18	2,18	2,4 ±0,1	2,6				
C18:1, %	14,64 ±0,26	14,40	12,76	12,76	15,7 ±0,1	14,3				
C18:2, %	18,15 ±0,08	19,10	16,71	16,71	18,5 ±0,1	14,3				
C18:3, %	38,09 ±0,18	33,50	37,47	37,47	32,8 ±0,2	38,4				
C20:0, %		1,50			1,7 ±0,0	0,25				
C20:1, %	15,22 ±0,34	15,0	15,10	15,10	15,1 ±0,0	16,8				
C20:2, %		2,2			1,8 ±0,0					
C20:3, %					1,3 ±0,0					
C20:4, %		1,4								
C22:0, %		0,30			0,4 ±0,0	1,4				
C22:1, %	3,93 ±0,23	3,10	3,15	3,15	3,5 ±0,0	2,9				
C22:2, %		0,2			0,5 ±0,0					
C22:3, %		0,4								
C24:0, %		0,2								
C24:1, %		0,6			0,7 ±0,0					
Остале	1,65		7,73	7,73	-					

Наставак табеле 6.5б

Масна киселина, % ^а	Референца и порекло					
	Ratanaragi- yauuch и сар. (2013)	Yang и сар. (2016a)	Nie и сар. (2016)	Belayneh и сар. (2015)	Fröhlich и Rice (2005)	
	КАН	КАН	КАН	САД	САД	САД
СМК, %	8,3	10,0	7,1	10,2 ±0,1	9,7	
МНМК, %	33,8	33,2	31,0	34,9 ±0,1	34,0	
ПНМК, %	56,2	56,8	54,2	54,9 ±0,0	52,7	
УНМК, %	88,0	90,0	85,2	89,9	86,7	
УСН ^ж	184	184	177	179	178	
ОЛ ^ж	0,9	0,8	0,8	0,8	1,0	
ЛЛ ^ж	0,5	0,6	0,4	0,6 ±0,1	0,4	
Принос / степен издвајања уља, %	37,7 /97,9			29,9 ±1,0/83,3		

^а КАН – Канада и САД – Сједињене Америчке Државе. ^б ЛЛ – однос линолене и линоленске киселине, МНМК – мононезасићене масне киселине, ОЛ – однос олеинске и линолене киселине, ПНМК – полинезасићене масне киселине, СМК – слободне масне киселине, УСН – укупни степен незасићености и УНМК – укупне незасићене масне киселине.

Табела 6.6 Масно киселински састав уља семена ланика добијених Сокслетовом и екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом у различитим регионима свега (Vejićковић и сар. 2022)^a

Масна киселина. %	Референца, порекло метода ^a										Накритични CO ₂
	Hrastar и сар. (2012)	Kiralan и сар. (2018)	Chantsalyuam и сар. (2013)	Hoseini и сар. (2018)	Rathak и сар. (2018)	Singh и сар. (2014)	Tewari (2007)	Belayneh и сар. (2015)	Belayneh и сар. (2015)	САД	
СВН	ТУР	МНГ	ИРН	ИНД	ИНД	ИНД	САД	САД	САД	САД	
Сокслет (n-хексан)											
C9:0				2,13							
C14:0	0,06±0,01 ^b	0,05 ±0,01	0,10				0,1	-			-
C16:0	5,78±0,20	5,12 ±0,01	5,11	4,53	7,28	6,43	6,4	5,7 ±0,1			5,8 ±0,0
C16:1		0,07 ±0,01	0,10				0,2				
C17:0		0,04 ±0,00	<0,10								
C17:1		0,02 ±0,00									
C18:0	2,56±0,16	2,66 ±0,01	2,32	1,94	6,53	2,60	2,6	2,4 ±0,0			2,4 ±0,0
C18:1	15,73±0,98	14,90 ±0,02	14,0	11,12	19,26	14,81	16,8	15,8 ±0,1			15,9 ±0,1
C18:2	17,23±0,72	17,11 ±0,02	19,0	23,01	32,36	18,12	22,5	18,4 ±0,1			18,3 ±0,2
C18:3	35,78±1,03	34,56 ±0,05	11,96	44,25		32,57	27,4	33,0 ±0,1			33,0 ±0,3
C20:0	1,39±0,11	1,54 ±0,00	2,06		16,78	16,97	2,1	1,7 ±0,0			1,7 ±0,0
C20:1	12,47±0,37	16,67 ±0,03	32,8				13,2	15,0 ±0,1			14,9 ±0,1
C20:2	1,79±0,11		1,71				1,6	1,8 ±0,0			1,8 ±0,0
C20:3	1,33±0,11	1,35 ±0,02	2,41				0,9	1,3 ±0,0			1,2 ±0,0
C21:0		2,07 ±0,01									
C22:0	0,29±0,03	0,30 ±0,00	0,42		0,97		0,4	0,4 ±0,0			0,3 ±0,0
C22:1	2,81±0,29	2,82 ±0,02	1,31		6,35	8,43	3,1	3,4 ±0,0			3,3 ±0,1
C22:2	0,11±0,02	0,11 ±0,01	0,14				0,2	0,5 ±0,0			0,5 ±0,0
C22:3	0,35±0,08										
C24:0	0,15±0,01	0,17 ±0,01	0,17		1,48						
C24:1	0,64±0,08	0,51 ±0,00	1,04					0,6 ±0,0			0,5 ±0,0
Остале					6,86		2,5	-			-

Наставак табеле 6.6

Масна киселина. %	Референца, порекло метода ^a										
	Hrastar и сар. (2012)	Kiralap и сар. (2018)	Chantsaluyam и сар. (2013)	Hoseini и сар. (2018)	Rathak и сар. (2018)	Singh и сар. (2014)	Tewari (2007)	Belaunch и сар. (2015)	Belaunch и сар. (2015)	САД	САД
СВН	ТУР	МНГ	ИРН	ИНД	ИНД	ИНД	САД	САД	САД	САД	САД
	Соклет (<i>n</i> -хексан)										
СМК ^г	12,0	10,3		18,4	18,4	9,0	11,6	10,2 ±0,1	10,2 ±0,1	10,2 ±0,1	10,2 ±0,1
МНМК ^г	35,0	49,3		42,4	42,4	40,2	33,3	34,8 ±0,0	34,8 ±0,0	34,8 ±0,0	34,7 ±0,3
ПНМК ^г	53,1	35,2		32,4	32,4	50,7	52,6	55,0 ±0,0	55,0 ±0,0	55,0 ±0,0	54,8 ±0,5
УНМК ^г	88,1	84,5		74,8	74,8	90,9	85,9	89,8	89,8	89,8	89,4
УСН ^г	177	134		107	107	174	167	179	179	179	178
ОЛ ^г	0,9	0,7		0,6	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9
ЛЛ ^г	0,5	1,6				0,5	0,8	0,6 ±0,5	0,6 ±0,5	0,6 ±0,5	0,6 ±0,8
Принос уља, %	35,09±3,69	-	38,52	29	-	31,0	-	35,9 ±1,3	35,9 ±1,3	35,9 ±1,3	31,6 ±3,1

^a Процесни услови се могу наћи у табели 1. ^b СВН – Словенија, ТУР – Турска, МНГ – Монголија, ИРН – Иран, ИНД – Индија и САД – Сједињене Америчке Државе. ^c Десет специфичних локација и током три узастопне сезоне гајења. ^г ЛЛ – однос линолне и линоленске киселине, МНМК – мононезасићене масне киселине, ОЛ – однос олеинске и линолне киселине, ПНМК – полинезасићене масне киселине, СМК – слободне масне киселине, УСН – укупни степен незасићености и УНМК – укупне незасићене масне киселине.

уља из Сједињених Америчких Држава са изузетно високим нивоом од око 73%). Будући да многи фактори утичу на састав уља семена ланика, није могуће на основу доступних података објаснити уочене изузетке. Храстар (Hratar) и сарадници објавили су готово исте опсеге засићених (10%), мононезасићених (30%) и полинезасићених (60%) масних киселина за 53 сорте ланика из свих познатих светских региона, као и да сорте из региона Северне Америке имају највећи садржај α -линоленске киселине (Hratar и сар. 2009). На основу високог садржаја укупних незасићених масних киселина и α -линоленске киселине од 88,5% и 34,7%, редом, ове сорте су извор уља са високом додатом вредношћу за примену у прехранбеној индустрији, док са садржајем мононезасићених масних киселина од 33%, могу да се користе као сировина у индустрији биодизела. Курсиак-Поповска (Kurasiak-Popowska) и сарадници идентификовали су 19 масних киселина, а четири главне масне киселине су с-11-еикозенска киселина, линолна киселина, α -линоленска киселина и олеинска киселина (Kurasiak-Popowska и сар. 2019). Садржај масних киселина у семену ланика се не мења у зависности од године сетве (Kurasiak-Popowska и сар. 2020).

Садржај уља у сорти Степски, која се гаји на њивама Института за ратарство и повртарство у Новом Саду, варирао је у периоду 2004–2015. година између 28,42% и 38,63%, а садржај протеина између 25,64% и 28,78% (Marjanović Jeromea и сар. 2016). Најважније масне киселине у саставу овог уља су линоленска киселина (30%), линолна (18,3%), олеинска (16,5%), еикосенска (14,3%), палмитинска 5,2% и ерука (2,7%) киселина.

Маснокиселински састави пресованих и уља екстрахованих растварачем су међусобно слични. Већ је показано да техника екстракције нема значајан утицај на маснокиселински састав уља добијених хладним пресовањем, Сокслетовом екстракцијом и екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Belayneh и сар. 2015). На нивоу поузданости од 95%, не постоји статистички значајна разлика између просечног укупног садржаја незасићених масних киселина ($88,5 \pm 2,4\%$ и $88,4 \pm 2,4\%$, редом) и просечног укупног степена незасићености ($107,3 \pm 3,9$ и $109,7 \pm 2,9$, редом) хладно пресованих и уља екстрахованих растварачем. Такође, просечни садржај α -линоленске киселине у хладно пресованим и уљима екстрахованих растварачем се статистички значајно не разликују на нивоу поузданости од 95% ($35,69 \pm 2,20\%$ и $34,34 \pm 11,45\%$, редом).

Последњих деценија расте интересовање за јединственим уљем ланика због његовог необичног маснокиселинског састава који позитивно утиче на

здравље и добробит људи. Једно од његових жељених својстава је мали однос линолне и линоленске киселине, познат и као омега-6/омега-3 однос. Вредности односа олеинске и линолне киселине и односа линолне и линоленске киселине у свим анализираним уљима ланика су 0,7–1,2 и 0,7–0,9, редом. Изузетак је монголско уље ланика са вредношћу односа линолне и линоленске киселине од 1,6. Према томе, вредности оба односа не зависе од технике екстракције уља ланика. Вредност односа линолне и линоленске киселине од један сматра се оптималним за превенцију кардиоваскуларних болести, док се вредност односа линолне и линоленске киселине од четири сугерише као оптимална за мождане функције (Yehuda 2003). Према томе, семе ланика је извор уља са потенцијалом да смањи вредност односа линолне и линоленске киселине у исхрани.

6.8.2. Биоактивне компоненте уља и погаче семена ланика

Поред драгоцених омега-3 масних киселина, семе, уље и погача ланика нарочито су богати моћним биоактивним једињењима, попут антиоксиданаса, пре свега токоферолима, витаминима, полифенолима, стеролима, глукозинолатима и другим. Због позитивног деловања ових минорних биоактивних липидних једињења на здравље људи, њихова екстракција из семена ланика привлачи све већи број заинтересованих истраживача. Стога, поред приноса уља, степена ефикасности издвајања и маснокиселинског састава, садржај минорних липидних компоненти у екстрахованом уљу треба узети у обзир приликом процене укупне ефикасности одређене технике екстракције уља из семена ланика. Поред тога, токофероли су важни и за оксидациону стабилност уља ланика.

Табеле 6.7 и 6.8 и 6.9 дају преглед садржаја биоактивних једињења у семену, екстрактима семена, уљу и погачи ланика, попут укупних фенола, токоферола и фитостерола, као и укупног антиоксидационог капацитета. Многи истраживачи се слажу да уље ланика има висок садржај укупних токоферола, али се објављене вредности садржаја међусобно разликују и крећу се у опсегу 580–1564 mg/kg за сирово уља и 695–994 mg/kg за рафинисано уља (Fan и Eskin 2013) Рафинисано уље ланика има знатно већи садржај укупних токоферола (1564,0 mg/kg) од сировог уља (626,4 mg/kg) (Ni Eidhin и сар. 2010). Абрамович (Abramović) и сарадници објавили су вредност укупног садржаја токоферола у сировом уљу ланика од 751 ± 27 mg/kg, а међу њима преовлађује γ -токоферол (710 ± 19 mg/kg) (Abramović и сар. 2007). Још неке истраживачке групе (Belayneh и сар. 2015; Fröhlich и сар. 2012;

Hrastar и сар. 2011; Zubr и Matthäus 2002) нашле су сличне садржаје укупних токоферола (695–994 mg/kg) у уљима ланика међу којима преовлађује γ -токоферол (651–922 mg/kg). У хладно пресованим уљима добијеним из семена различитих сорти ланика детектовани су α -, β -, γ - и δ -токофероли, при чему је γ -токоферол доминантан по садржају, као и шест стерола (брасикастерол, β -ситостерол, кампестерол, холестерол, ситосанол, δ -5,24-стигмастадиенол), при чему је β -ситостерол главни (Ergönül и Özbek 2018). Уље ланика бољи је извор токоферола од уља маслине, уљане репице, соје, сусама и сунцокрета (Belayneh и сар. 2015). Поред γ -токоферола, нерафинисано уље ланика садржи α -токоферол (41 ± 8 mg/kg) и δ -токоферол (12 ± 3 mg/kg), док β -токоферол и токотриеноли нису идентификовани (Abramović и сар. 2007). Међутим, Попа и сарадници пронашли су само γ -токоферол у опсегу од 400 mg/kg до 476 mg/kg у зависности од сорте ланика (Ропа и сар. 2019). Због високог садржаја витамина Е у уљу (1,10 g/kg), ланик се сматра значајним природним извором токоферола (Ibrahim и El Habbasha 2015). Поред токоферола, главни антиоксиданси погаче су синапин (1437 ± 47 μ g/g) и синапинска киселина (427 ± 10 μ g/g) (Salminen и сар. 2006), али њеној антиоксидационој активности доприносе и флаваноли и флавоноли (Salminen и Heinonen 2008). Абрамович и сарадници су, такође, детектовали присуство поларних фенолних једињења у свежем уљу ланика (123 mg/kg изражено као хлорогена киселина) и погачи семена ланика (Abramović и сар. 2007). Курсиак-Поповска и сарадници идентификовали су осам флавоноидних агликона у семену ланика, поред 11 фенолних киселина и три каротеноида (Kurasiak-Popowska и сар. 2019). Терпинц (Terpinс) и сарадници открили су присуство 27 фенолних једињења у семену ланика и успели да идентификују њих 14 (протокатехуинска киселина, катехин, *p*-хидрокси-бензоева киселина, синапин, елагинска киселина, синапинска киселина, рутин, кверцетин-3-О-глукозид, 4-винилкатехол, салицилна киселина, кверце-тин, 4-винилфенол, 4-винилсирингол 4-винилгвајакол). У највећој количини пронађена је синапинска киселина (Terpinс и сар. 2012b). Након екстракције уља ланика, велика већина ових фенолних једињења не налази се у уљу, већ у погачи (Terpinс и сар. 2012b). Међутим, мале количине катехина, *p*-хидрокибензоеве киселине, елагинске киселине, салицилне киселине и кверцетина присутне су у екстрахованим уљима ланика. Недавно је идентификовано присуство следећих фенолних једињења у хладно пресованим уљима ланика: тирозол, апигенин, сирингинска киселина, 3-хидрокси-тирозол, лутеолин, *p*-кумаринска киселина, ферулна киселина, 4-хидрокси-бензоева киселина, ванилинска киселина, вератрична киселина и кафеинска киселина (Ergönül и

Özbek 2018). Садржај укупних флавоноида и фенолних киселина у семену ланика не мења се у зависности од године сетве, али су уочене разлике садржаја ових једињења између јаре и озиме сорте (Kurasiaк-Рорowska и сар. 2020). За јаре сорте, садржај укупних флавоноида и фенолних киселина, редом, варира у опсегу 404–430 mg/kg и 2044–2174 mg/kg, што је било значајно ниже него за озиме сорте (507–526 mg/kg и 3936–3705 mg/kg).

Састав и карактеристике уља ланика зависе од фактора средине примењених током узгајања усева, као што су температура, падавине и ђубрење азотом и сумпором (Kirkhusи сар. 2013; Zubr 2002), и услова процеса екстракције уља. Значајне сезонске варијације у садржају уља у семену ланика и саставу уља могу се објаснити, у великој мери, варијацијама у временским условима (Kirkhusи сар. 2013). Примећено је, такође, да се садржај уља у семену смањује са повећањем нивоа ђубрења азотом, али се истовремено повећава садржај α -линоленске киселине, ерука киселине, токоферола и кампестерола. Ниво ђубрења сумпором има мали утицај на састав уља, али се са повећањем нивоа ђубрења сумпором уочава повећање садржаја токоферола. Поређењем утицаја техника екстракције на састав уља ланика утврђено је да врста процеса екстракције једва да утиче на његов маснокиселински профил, док профили токоферола и фитостерола зависе од процеса екстракције (Belauneh и сар. 2015). Садржај токоферола у уљу екстрахованом наткритичним угљеник(IV)-оксидом, уљу екстрахованом хексаном по Сокслету и хладно пресованом уљу износи 801 mg/kg, 682 mg/kg и 695 mg/kg, редом. Међутим, садржај фитостерола у хладно пресованом уљу је знатно нижи од садржаја у уљима екстрахованим наткритичним угљеник(IV)-оксидом и хексаном. Садржај фитостерола у уљима екстрахованим хексаном, хладним пресовањем и наткритичним угљеник(IV)-оксидом износи 1408 mg/kg, 568 mg/kg и 1419 mg/kg, редом.

Семе ланика садржи и угљене хидрате у облику моносахарида, дисахарида, олигосахарида, полисахарида и влакана. Погача од семена ланика садржи око 5,5% сахарозе, 1% скроба, мање од 1% пектина, 6,7% слузи и 7,4% лигнина (Ibrahim и El Habbasha 2015). Садржај сирових влакана у погачи од семена ланика је око 15%, при чему највећи део чини целулоза. Због високог садржаја слузи, лигнина и сирових влакана, брашно од семена ланика може имати позитивне ефекте на варење када се уноси са прехранбеним производима, као што је хлеб, којима је додато (Zubr 2010). Семе ланика садржи, такође, биоактивна једињења, као што су глукозинолати, фитинска киселина и кондензовани танини. Главни глукозинолати који се налазе у

семену ланика су глукоарабин (9-(метилсулфинил)нонил-глукозинолат) и глукокамелинин (10-(метилсулфинил)децил-глукозинолат) и 11-(метилсулфинил)ундецил-глукозинолат, који играју метаболичку улогу код људи и животиња који често конзумирају храну на бази семена ланика. Упркос чињеници да су дуго сматрани антинуутритивним факторима због њиховог утицаја на квалитет исхране, посебно због њиховог утицаја на сварљивост протеина и биодоступност аминокиселина (Gilani и сар. 2012), сада постоји доказ да ова једињења могу имати и корисне ефекте на здравље (Campos-Vega и сар. 2010; Трака 2016). Поред тога, садржај је низак и они се могу лако уклонити током обраде (Matthaus и Angelini 2005).

Погача семена ланика садржи глукозинолате, синапин, кондензоване танине, инозитол-фосфате, тешке метале (кадмијум, никл и цинк) (Matthäus и Zubr 2000) и фенолна једињења (Matthäus 2002). Укупан садржај глукозинолата у погачи је од 14,5 mmol/g до 23,4 mmol/g, а у семену ланика у опсегу од 9 mmol/g до 19 mmol/g (Matthäus и Zubr 2000). Семе ланика садржи три главна глукозинолата: глукоарабин, глукокамелинин и 11-(метилсулфинил)ундецил-глукозинолат (Verhow и сар. 2013). Сличан укупан садржај глукозинолата (13,2–36,2 mmol/g сувог семена), са глукокамелинином као најзаступљенијим (65% од укупних глукозинолата), већ је раније објављен (Schuster и Friedt 1998). Овај садржај глукозинолата је релативно низак у поређењу са другим крсташицама (Schuster и Friedt 1998). Садржај синапина у погачи износи 1,7–4,2 mg/g, у зависности од сорте, и већи је него у семену (Matthäus и Zubr 2000). Садржај укупних инозитол-фосфата је 21,9–30,1 mg/g и варира у зависности од порекла сорте. Током пресовања семена, инозитол-фосфати се акумулирају у погачи, па је њихов садржај за око 30–40% већи него у семену. Док је укупна количина танина у погачи релативно ниска, просечни садржај кондензованих танина варира у опсегу 1,0–2,4 mg/g, у зависности од порекла и сорте, и за 30–60% је мањи него у семену. Просечне количине кадмијума, никла и цинка у погачи износе 179,4 mg/kg, 3,3 mg/kg и 68,8 mg/kg, редом. Велика разлика међу различитим узорцима приписује се њиховом пореклу, тј. комбинованим ефектима климатских и земљишних услова на акумулацију тешких метала у семену. С друге стране, садржај кадмијума, никла и цинка у семену износи 125,4 mg/kg, 2,4 mg/kg и 49,9 mg/kg, редом, што указује на њихов већи садржај за око 30% у погачи од семена ланика, и у великој мери зависи од растварача који се користи за екстракцију.

Семе ланика садржи протеине у виду мешавине албумина, глобулина и глутелина различите растворљивости. После издвајања уља из семена ланика, протеини заостају у погачи. Из погаче семена ланика изоловане су три протеинске фракције на основу њихове растворљивости, и то албумин у дестилованој води, глобулин у 5% воденом раствору натријум-хлорида и глутелин у воденом раствору натријум-хидроксида (Li и сар. 2014а). Глутелин је главна фракција (64,64%) у погачи од семена ланика, а затим глобулин (17,67%) и албумин (10,54%). Алкалном екстракцијом на рН = 12 из одмашћених погача добијених хладним и топлим пресовањем семена ланика, редом, остварени су приноси протеина од 38,4% и 36,8% са садржајем протеина од 71,4% и 68,8%, док су поступком преципитације солима постигнути приноси протеина од 42,4% и 35,1% (са садржајем протеина од 82,2% и 79,5%) (Boyle и сар. 2018). Међутим, екстракција при вредности рН већој од 11 се не препоручује, јер може довести до стварања токсичних једињења, као што је лизиноаланин (Fabian и Ju 2011). У поређењу са изолатом сојиних протеина (92% протеина), протеини ланика имају добра функционална својства, осим растворљивости на рН = 7 и стабилности емулговања (Boyle и сар. 2018).

Погача семена ланика је, такође, значајан извор полифенола са одличним антирадикалским својствима (Mieręa и сар. 2017). Матеус (Matthäus) је истраживао антиоксидациону активност екстраката добијених из погаче ланика користећи неколико растварача за екстракцију (Matthäus 2002). Количине екстраката које се могу извући из погача смањује се смањењем поларности растварача за екстракцију у следећем редоследу: вода, 70% метанол, 70% ацетон и етил-ацетат. Садржај укупних фенолних једињења је од 3% до 9% од укупних једињења која се могу екстраховати, али без значајне корелације између њих. Сви екстракти показују изузетно антиоксидационо деловање, које у великој мери зависи од употребљеног растварача за екстракцију. Такође, екстракти садрже значајне количине флавоноида. Међутим, садржај једињења која се могу екстраховати и укупних фенолних једињења није индикација антиоксидационе активности екстраката. С друге стране, Терпинц и сарадници су истраживали антиоксидационе активности метанолних екстраката семена, погаче и уља ланика користећи разне хемијске анализе (Terpinс и сар. 2012b). Погача ланика показује најбољу редукциону моћ и највећи капацитет неутралисања 2,2-дифенил-1-пикрилхидразил (ДППХ) радикала, док уље ланика има највећу способност хелирања гвожђа и најбоље инхибиторно дејство против обезбојавања β -каротена у емулгованом

систему. Семе и погача имају сличан укупан садржај фенола, антиоксидациону активност и фенолни профил, док је у уљу идентификовано само неколико фенолних једињења. Метанолни екстракти показују већу редукциону моћ, капацитет неутралисања ДППХ радикала и способност хелирања гвожђа, док су етанолни екстракти ефикаснији у тесту обезбојавања β -каротена (Terpinс и сар. 2012а).

Оксидациона стабилност уља ланика, упркос великом садржају полинезасићених масних киселина, упоредива је или чак боља од оксидационе стабилности уља репице или лана (Mierіґа и сар. 2017). Стабилност уља ланика се може још више побољшати додавањем липофилних екстраката тимијана са антиоксидационим својством. Супротно, додаток екстракта овса уљу ланика изазвао је прооксидациони ефекат.

О саставу стерола уља ланика доступно је неколико информација (Mansour и сар. 2014; Shukla и сар. 2002). Објављени садржај стерола је у опсегу 3600–5900 mg/kg (Belaуneh и сар. 2015). Уље ланика екстраховано хексаном има већи садржај стерола од хладно пресованог уља, вероватно због ефикаснијег издвајања фитостерола из органа семена (Ratanapariуanuch и сар. 2013). Међутим, стеролни састави хладно пресованих и хексаном екстрахованих уља ланика су слични (Shukla и сар. 2002; Mansour и сар. 2014), као што се може видети у табели 6.9. Такође, садржај укупних стерола је сличан у уљима ланика екстрахованих смешама хексана и хлороформа са етанолом (Mansour и сар. 2014). Садржај холестерола је неколико пута већи од садржаја у биљним уљима која су позната по „високом холестеролу“ (Shukla и сар. 2002).

Главни стероли уља ланика добијених мацерацијом и пресовањем су ситостерол (24-етилхолестерол), кампестерол (24-метилхолестерол), $\Delta 5$ -авенастерол (изофукостерол), холестерол, брасикастерол и стигмастерол. Уље ланика садржи два необична стерола, холестерол и брасикастерол, са релативно високим садржајем (табела 6.9) У једном истраживању, идентификована су шест стерола (брасикастерол, β -ситостерол, кампестерол, холестерол, ситосанол, δ -5,24-стигмастадиенол), али је β -ситостерол главни (Ergönül и Özbek 2018). Стерк (Szterk) и сарадници одредили су садржај укупних фитостерола у сировом уљу ланика од 5,922 g/kg, при чему на β -ситостерол отпада више од половине (3,613 g/kg), затим на кампестерол (1,096 g/kg), брасикастерол (0,339 g/kg) и холестерол (0,337 g/kg) (Szterk и сар. 2010).

Наставак табеле 6.7

Сировина /растварач	Поступак припреме	Карактеристика ^a										Референца	
		TPC	IC50	IC50	CR	C _{CA}	C _{AA}	C _{CD}	C _{CT}	TOC	PHY		FLA
		mg GA/ 100 g	µg/ml - ДППХ	µg/ml - ГО-тест	ml/µg	%	%	%	µg/mg	mg/kg	mg/g	µmol/g	
Погача/ етанол	Мешање са растварачем (1:5) на собној температури	498±3	3,7 ±0,1	3,9±0,5									Miegina и сар. (2017)
етанол:вода (7:3)	(24 h), филтрација	997±32	2,1 ±0,1	12,3±0,8									
етанол:вода (1:2)		958±11	2,9 ±0,3	12,1±0,4									
етанол:вода (3:7)		930±2	4,0±0,1	13,8±0,7									
вода	Мешање са	896±43	3,0 ±0,2										
етанол	растварачем (1:10) на собној температури	925±15	4,4 ±0,7	3,8±0,0									
етанол:вода (7:3)	(24 h), филтрација	1061±1	4,6 ±0,1	3,5±0,1									
етанол:вода (1:1)		1172±6	4,1 ±0,2	4,6±0,1									
етанол:вода (3:7)		1055±62	5,1 ±0,1	3,7±0,1									
вода	Мешање са растворачем (1:10), рефлукс (24 h), филтрација	739±6	5,0 ±0,3										

Наставак табеле 6.7

Сировина /растварач	Поступак припреме	Карактеристика ^a										Рефе- ренца	
		TPC mg GA/ 100 g	IC ₅₀ µg/ml (ДППХ)	IC ₅₀ µg/ml (ГО-тест)	CR ml/µg	C _{CA} %	C _{AA} %	C _{CD} %	C _{CT} %	TOC µg/mg	PHY mg/kg		FLA mg/g
Семе/ напк- ритични CO ₂ хексан	Екстракција накритичним CO ₂								0,801	1419			Белаунех и сар. (2015)
-	Соклетова екстракција Пресовање								0,682	1408			
Семе/ хексан	Млевење, мешање са растварачем (3 ml/g), снажно мућкање (30 min), екстракција, центрифугирање (9.000 o/min, 20 min), упаривање								1,99±0,14 ^г 2,03±0,10 ^д 2,11±0,19 ^б 1,14±0,07 ^е 1,24±0,01 ^ж 1,33±0,08 ^з 0,80±0,07 ^и 0,89±0,01 ^ј 0,80±0,05 ^к	568			Воран и сар. (2019)

Наставак табеле 6.7

Сировина /растварач	Поступак припреме	Карактеристика ^a											Референца
		TPC mg GA/ 100 g	IC ₅₀ µg/ml (ДППХ)	IC ₅₀ µg/ml (ГО- тест)	CR ml/µg	C _{CA} %	C _{AA} %	C _{CD} %	C _{CT} %	TOC µg/mg	PHY mg/kg	FLA mg/g	
Одмашћена погача ⁿ	Екстракција преко ноћи уз мућкање,	1110									142,79		Matthäus (2002)
	поновљена	1110									36,15		
	екстракција уз	2180									11,77		
	ултразвук два пута са 200 ml растварача (45 min), управљање спојених екстракта под вакуумом	320									59,75		
Погача	Соклетова екстракција хексаном (24 h)	3100										44,68	Singh и сар. (2014)
Уље	Уље растворено у хексану (1:10 g/ml), додат растварач (1:4 g/ml), мућкање (3 min), управљање	12,8 0,92 ^б 0,58 ^р							0,751 ±0,027; 0,291 ±0,016 ^м				Abrahamović и сар. (2007)

Наставак табеле 6.7

Сировина /растварач	Поступак припреме	Карактеристика ^a											Референца	
		TPC mg GA/ 100 g	IC ₅₀ µg/ml (ДППХ)	IC ₅₀ µg/ml (ГО- тест)	CR ml/µg	C _{CA} %	C _{AA} %	C _{CD} %	C _{CT} %	TOC µg/mg	PHY mg/kg	FLA mg/g		GLS µmol/g
Уље	-								0,675					Нгастар и сар. (2012)
Одмашћено семе	Фино млевење, мешање са 70% метанола и 5 µmol синатрина (70 °C, 10 min), центрифугирање (4.000 o/min, 10 min)								±0,065					32,87 ±6,21

^a C_{AA} – коефицијент антиоксидационе активности одређен тестом обезбојавања β-каротена, C_{CA} – коефицијент способности хелирања, C_{CD} – коефицијент антиоксидационе активности за превенцију коњугованих триена, C_R – коефицијент редукционе моћи, C_{CT} – коефицијент антиоксидационе активности за превенцију коњугованих триена, FLA – флавоноиди, GA – гална киселина, GLS – садржај глюкозинолата, IC₅₀ – концентрација тестираног једињења која изазива 50% инхибицију ДППХ радикала, IC₅₀ - галвиноксил (ГО) тест, PHY – садржај фитостерола, TOC – садржај токоферола, TPC – садржај укупних фенола (mg GA/100 g). ^b Пренишћавање сирових екстракта у 50% метанолу, разблаживање са 20 mM амонијум-форматом до pH = 2,4, филтрирање кроз мембранске филтере (5 µm i 0,45 µm), пропуштање кроз претходно активрану (10 ml метанола) и уравнотежену (10 ml амонијум-формат, 20 mM, pH = 2,4) касету, и елуирање фенолне фракције (10 ml метанола). ^c Погача сушена на 105-110 °C до константне масе, екстракција хексаном. ^d Сорта Галена (2014-2015). ^e Сорта ЦАМ172 (2015-2016). ^f Сорта ЦАМ172 (2015-2016). ^g Сорта ЦАМ172 (2016-2017). ^h Сорта ФФ006 (2014-2015). ⁱ Сорта ФФ006 (2016-2017). ^j Сорта ЦАМ172 (2016-2017). ^k Сорта ФФ006 (2016-2017). ^l Уситњавање семена, одмашћивање бензином (200 ml). ^m Уље чувано на тамном месту на 50 °C, четрдесетседми дан. ⁿ Уље чувано на тамном месту на 50 °C, двадесетседми дан. ^o Уље чувано на тамном месту на 50 °C, четрдесетчетврти дан.

Табела 6.8 Фенолни и токоферолни састав семена, погаче и уља ланика (Veljković и сар. 2022)

Група једињења	Једињење, µg/g	Производ					
		Екстракт погаче ^а	Екстракт погаче ^б	Екстракт семена ^в	Екстракт погаче ^г	Уље	Уље ^д
Флавоноиди и фенолне киселине	Флаваноли	236±37	2110±410				
	Хидроксициметне киселине и деривати	747±54	3020±160				
	Синапин	1437±47	650±40	49,8	50,2	0	
	Синапинска киселина	427±10	30±3	77,3	20,8	1,9	
	Флавоноли	1325±196	2150±70				
	Протокатехинска киселина			7,2	92,8	0	
	Катехин			37,2	62,3	0,6	
	<i>p</i> -хидрокси-бензоева киселина			22,7	77,2	0,1	
	Елагинска киселина			39,0	60,8	0,2	
	Кверцетин-3-О-глукозид			51,8	48,2	0	
	4-винилкатехол			66,2	33,8	0	
	Салицилна киселина			38,1	61,4	0,4	
	Кверцетин			33,4	66,5	0,1	
	4-винилфенол			58,9	41,1	0	
	4-винилсирингол			76,6	23,4	0	
4-винилгуаиакол			59,2	40,6	0		
Токофероли и токотриеноли	α-токоферол	24±7					0,041±0,008
	β- токоферол	нд ^б					
	γ- токоферол	177±8					0,710±0,019
	δ- токоферол	3±0					0,012 ±0,003
	α-токотриенол	нд					
γ- токотриенол	43±2						
Референца		Salminen и сар. (2006)	Salminen и Heinonen (2008)	Tepinc и сар. (2012b)			Abramović и сар. (2007)

^а Поступак: погача и 80 % метанол, мућкање у воденом купатилу (75 °C, 60 min), центрифугирање (6.000 o/min, 15 min). ^б Поступак: погача и 80 % метанол, мућкање у воденом купатилу (75 °C, 60 min), центрифугирање (6.000 o/min, 15 min). ^в Поступак: млевање, мешање са хексаном (1:10), мућкање (собна температура, 8 h), вакуум филтрација, сушење преко ноћи, екстакција (однос чврсто/течно 1:10), мућкање (собна температура, 8 h), вакуум филтрација, упаравање (релативна количина, %). ^г Поступак: растварање у хексану (1:10), додавање смеше 80% метанола и воде (1:4), мућкање (5 min), упаравање (релативна количина, %). ^д Пресовање. ^б нд – није детектовано.

Табела 6.9 Стеролни састав уља ланика добијених мацерацијом и пресовањем (Veljković и сар. 2022)

Стероли (µg/g)	Техника	
	Хладно пресовање ^a	Мацерација (хексан)
24-дехидрохолестерол	-	0,8
Холестерол	188±8	5,7
Брасикастерол	133±9	4,4
Холест-7-ен-3β-ол	-	0,2
Кампестерол	893±74	24,5
Кампестанол	-	0,4
Стигмастерол	103±18	1,0
Ситостерол	1884±144	54,3
Δ5-авенастерол	393±41	4,2
Референца	Shukla и сар. (2002)	Mansour и сар. (2014)

^a % од укупних стерола.

Чини се да техника екстракције може да утиче на садржај фитостерола у уљу ланика. Нема значајне разлике у садржају фитостерола у уљима екстрахованим хексаном по Сокслету или наткритичним угљеник(IV)-оксидом (1,419 g/kg и 1,408 g/kg, редом), док је у пресованом уљу знатно мањи (0,568 g/kg) (Belayneh и сар. 2015).

6.8.3. Физичкохемијска својства уља ланика

Генерално, сирово уље ланика је бистра течност жуте боје, деликатног укуса и мириса специфичних за ланик, док су рафинисана уља ланика безбојне до бледо жуте боје (Crowley и Fröhlich 1998). Боја уља углавном зависи од присуства каротеноида и хлорофила и њихових квантитативних односа (Sizova и сар. 2003). Главна физичкохемијска својства уља семена ланика произведена различитим методама у различитим земљама широм света сумирана су у табели 6.10. Будући да се маснокиселински састав разликује у зависности од порекла уља ланика, може се очекивати да се и њихова физичкохемијска својства разликују у зависности од локације на којој је усева гајен. Због тога је важно знати физичкохемијска својства уља ланика, које ће служити за надгледање и процену његовог квалитета.

Важна својства уља ланика су густина, вискозност и киселински, сапонификациони, јодни и пероксидни број. Густина варира у опсегу 920–928 kg/m³, што делимично пада у интервал 917–924 kg/m³ који је типичан за уље ланика (Karleskind 1992), док је вискозност око 30 mPa·s, осим уља из Пољске чија

вискозиност је 38,4 mPa·s. Очекује се да уља са већим степеном незасићености имају већу густину (Ohlson 1983). Вредности индекса рефракције су изузетно сличне (1,4758–1,4780), осим што индијско уље има знатно мањи индекс рефракције (1,426). Ове вредности су нешто веће од вредности 1,4698 коју за уље ланика даје Улманова енциклопедија индустријске хемије (Ullmann's Encyclopedia 1995).

Вредности киселинског, сапонификационог, јодног и пероксидног броја су важни хемијски параметри за процену квалитета уља ланика. Вредност киселинског броја мери ниво слободних масних киселина у уљу, вредност сапонификационог броја одређује просечну моларну масу масних киселина у уљу, вредност јодног броја указује на степен незасићености уља, док вредност пероксидног броја указује на оксидациону стабилност уља, односно у којој мери је оно ужегло. Вредности киселинског броја уља ланика варирају у широком опсегу од 0,76 до 6,27 mg KOH/g. Уља ланика која имају вредност киселинског броја мању од 2 mg KOH/g могу бити подвргнута директној базно катализованој трансестерификацији у производњи биодизела, док остала морају бити претходно естрификована у присуству киселог катализатора. Вредност сапонификационог броја уља ланика пада у уском опсегу 178,6–192,2 mg KOH/100 g, док су вредности јодног броја у прилично широком опсегу од 105 J₂/100 g до 170 mg J₂/100 g. Према Улмановој енциклопедији (Ullmann's Encyclopedia 1995), вредности сапонификационог и јодног броја за уља ланика су 180–190 mg KOH/g и 127–155 g J₂/100 g, редом. Ова висока вредност сапонификационог броја указује да уља ланика садрже масне киселине са мањом средњом моларном масом. Просечна моларна маса уља ланика, израчуната из средње вредности сапонификационог броја, износи око 290 g/mol. За бољу оксидациону стабилност уља ланика и биодизела на бази њега, пожељна је мања вредност јодног броја. Према стандарду квалитета биодизела ЕН 14214, вредност јодног броја не би смела да пређе 120 g J₂/100 g. Због тога, имајући у виду вредност јодног броја уља ланика, биодизел произведен из овог уља неће задовољити овај захтев квалитета. С друге стране, вредност јодног броја није спецификована у Америчком АСТМ стандарду квалитета биодизела. Такође, неки истраживачи тврде да ограничење вредности јодног броја према стандарду ЕН 14214 није неопходно (Costenoble и сар. 2008), јер се потребна оксидациона стабилност може обезбедити додавањем одговарајућих адитива у производни биодизел (Li и сар. 2010b). Оксидациона стабилност комерцијалних хладно пресованих уља семена ланика различитих произвођача, анализирана двома методама, тј.

Табела 6.10 Физичкохемијска својства уља ланика добијена различитим техникама екстракције (Вејкович и сар. 2022)

Метода	Својство										Референца	
	M	r	FFA	m	AV	IV	SP	PV	OS	RI		
%	г	%	mPa.s	mg KOH/g	g J ₂ /100 g	mg KOH/g	mmol O ₂ /kg	h				
Пресовање	0,038	-	0,9	-	-	139,3	192,2	0,48	-	-	-	Moslavac и сар. (2014)
-	-	920,7	2,35±0,00	-	-	104,7±0,3	187,8±0,1	15,5	-	-	1,4757	Abramović и Abram (2005)
-	-	922,1	-	4,61	158,32	182,09	0,89	-	-	-	1,4772	Рора и сар. (2019) ^a
-	-	922	-	3,07	143,18	178,6	1,85	-	-	-	1,4775	Рора и сар. (2019) ^b
-	-	922,7	-	2,96	162,26	184,07	1,48	-	-	-	1,4778	Рора и сар. (2019) ^c
-	-	920	-	0,95	156,57	183,33	0,47	-	-	-	1,4772	Рора и сар. (2019) ^d
-	-	924 ^b	-	0,95	-	-	-	11,88	-	-	-	Sáez-Bastante и сар. (2015)
-	-	925 ^b	-	0,26	164,6	-	-	-	8,23	-	-	Zaleskas и сар. (2012) ^f
-	-	926 ^b	-	0,76	169,6	-	-	-	7,7	-	-	Zaleskas и сар. (2012) ^g
-	-	-	-	0,08±0,00	159,2	-	-	-	8,1	-	-	Ratanaparyanuch и сар. (2013)
-	-	-	-	-	-	-	-	1,78 ^h - 53,65 ^f	6±0,21 7,23	-	-	Kiralan и сар. (2018)
-	-	-	-	0,76	124	-	-	2,73	-	-	-	Bernardo и сар. (2003)
-	-	888	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-	Oni и Oluwatosin (2020)
-	-	918 ^b	-	1,39	151,5	-	-	-	-	-	-	Özçelik и сар. (2015)

Наставак табеле 6.10

Метода	Својство											Референца
	M	r	FFA	m	AV	IV	SP	PV	OS	RI		
%	г	%	mPa·s	mg KOH/g	g J ₂ /100 g	mg KOH/g	mmol O ₂ /kg	h				
Соколетова екстракција (n-хексан)	0,034	927,5 ^б	1,09	-	2,18	138	183,4	-	-	1,426	Pathak и сар. (2018)	
	-	-	-	28,28±0,05 ^г	2,06 ±0,04	151	-	-	2,20 ±0,20	-	Moser и Vaughn (2010)	
	-	-	-	-	6,27	143,33	185,18	-	-	1,4774	Chantsalnuam и сар. (2013)	
	-	925 ^б	-	38,4	0,98	-	-	8,53	-	-	Sáez-Bastante и сар. (2015)	
	-	-	-	-	-	-	-	2,16 ^в	3,37	-	Kiralan и сар. (2018)	
	-	920 ^б	-	33	0,89	-	-	-	-	-	Hoseini и сар. (2018)	
	-	-	-	-	-	155,49	194,76	-	-	-	Singh и сар. (2014)	
	-	-	1,83 ±1,71	-	-	148	-	1,64 ±1	-	-	Hrastar и сар. (2012) ^д	

^а AV – киселински број, FFA – слободне масне киселина, IV – јодни број, M – влага, OS – оксидациона стабилност, p-AV – p-анисидини број, PV – пероксидни број, RI – Рефрактивни индекс. SP – Сапониофикациони број; ρ – густина (20 °C) и μ – вискозност (40°C). ^б 15 °C. ^в Свеже уље. ^г Уље чувано 10 дана на 60 °C. ^д 25 °C. ^е Кинематска вискозност.

апаратом Ранцимат (Rancimat Metrohm) и диференцијалним скенирајућим калориметром у комбинацији са хелијом високог притиска), кретала се у опсегу 4,58–6,18 h и 27,9–32,2 min, редом (Raczyk и сар. 2016). Сличне вредности оксидационе стабилности мерене апаратом Ранцимат су већ објављене (Ratusz и сар. 2018; Szterk и сар. 2010). Оксидациона стабилност уља ланика повећава се са 24 h на 72 h додатком водено-етанолног екстракта ораха (García-Mendoza и сар. 2021). Вредности пероксидног броја су, такође, у широком опсегу 0,4–15,5 mmol O₂/kg, при чему неке од њих прелазе прихватљиву границу од 7,5 mmol O₂/kg за хладно пресована и девичанска уља (Codex Alimentarius 2001).

7. ПРОИЗВОДЊА БИОДИЗЕЛА ОД УЉА ЛАНИКА

Биодизел представља смешу моноалкил-естара виших масних киселина стандардизованог квалитета, која се добија поступком трансестерификације (алкохолизе) сировина богатих триацилглицеролима нижим алифатичним алкохолима. Карактеристике биодизела су врло сличне карактеристикама дизела фосилног порекла, па се у стандардним дизел моторима он може користити чист или у мешавини са дизелом фосилног порекла, без или уз мале модификације мотора. Најчешћи запремински процентни однос је 20% биодизела и 80% дизела Д-2. Ова смеша позната је као Б20, док је чист биодизел познат као Б100. Предност биодизела као горива се огледа у следећем: добија се из обновљивих биолошких извора, биодеградибилан је, мање токсичан, при сагоревању производи мање дима и честичних материја, угљеник(II)- и угљеник(IV)-оксида, оксида сумпора и угљоводоника.

У последњој деценији забележен је убрзан раст светске годишње производње биодизела, која је у 2019. години износила приближно 35–45 милиона тона (Toldrá-Reig и сар. 2020). Највећи светски произвођачи биодизела у 2019. години били су Европска Унија и Сједињене Америчке Државе са годишњом производњом од преко 14 милиона тона и 5,6 милиона тона, редом. Према расположивим подацима Европског одбора за биодизел, производња биодизела у Европи се у 2016. години повећала за 30,3% у односу на 2012. годину, а у односу на 2007. годину је чак удвостручена. Највећи произвођачи биодизела у Европи су Немачка, Француска и Холандија. У Србији је индустријска производња биодизела почела 2007. године у фабрици компаније „Викторија ојл” (Victoria oil) у Шиду, чији је годишњи капацитет 100.000 тона, али је, након врло кратког периода, производња биодизела у њој обустављена.

Одржива производња биодизела усмерена је ка употреби отпадних масних сировина и нејестивих уља, које углавном испуњавају два главна захтева: позитиван допринос сукобу „храна или гориво“ и економична производња биодизела. Уљане биљне врсте које се првенствено не гаје за исхрану се сматрају јефтином сировином за производњу биодизела због могућности да

расту на маргиналном земљишту, са малим потребама за водом и без или уз смањену примену ђубрења и хемијске заштите. Међу њима значајно место припада ланику, који је, иако са великим потенцијалом, до сада, био недовољно индустријски коришћена уљарица за добијање биодизела. Основне предности ланика у односу на друге уљарице су кратак вегетациони период, широка климатска толеранција, високи приноси биомасе и семена, висок садржај уља у семену, висок нето однос енергије и мали производни трошкови, што га чини важном биљном сировином за производњу биогорива, хране за људе и животиње и производа хемијске, фармацеутске и козметичке индустрије (Patil и сар. 2009). Само уље ланика је већ коришћено као гориво за дизел моторе транспортних возила (Bernardo и сар. 2003). Уље ланика се већ индустријски користи за производњу друмско-транспортног и ваздухопловног горива (Moser 2010; MPPU 2013). Произвођачи биодизела обично користе сирово дегумирано уље ланика као сировину за производњу биодизела који задовољава захтеве прописане стандардом квалитета биодизела (Miller 2012).

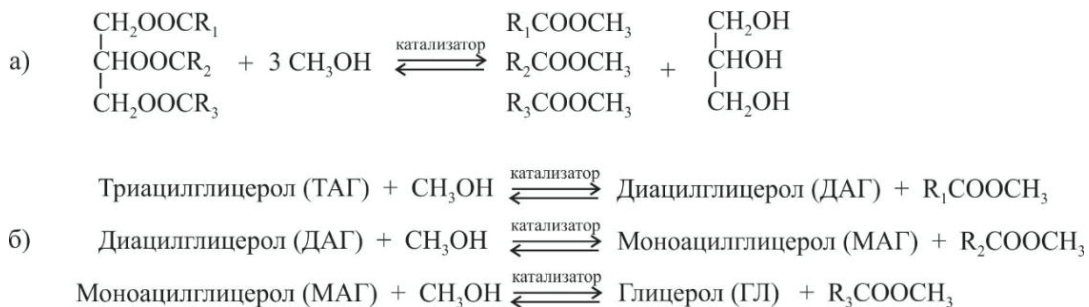
7.1. Технологије производње биодизела

Реакција трансестерификације триацилглицерола и алкохола у којој настаје смеша алкил-естара масних киселина представља основну реакцију на којој се заснивају поступци добијања биодизела. Од алкохола, у производњи биодизела најчешће се користи метанол, тако да је метанолиза уља најзаступљенија реакција у процесима добијања биодизела.

Реакција трансестерификације је сложена хемијска реакција која се састоји из три узастопне, повратне реакције у којима се молекул триацилглицерола ступњевито конвертује у диацилглицерол, моноацилглицерол, а затим у глицерол (слика 7.1). Према стехиометријској једначини, један мол триацилглицерола реагује са три мола метанола, тј. у сваком степену реагује по један мол метанола и настаје један мол метил-естра масне киселине.

С обзиром на то да је трансестерификација уља повратна реакција, одиграва се у присуству вишка метанола у односу на потребну стехиометријску количину, да би се равнотежа померила у правцу настајања метил-естара. Такође, реакција трансестерификације може да се одиграва у присуству или без присуства катализатора, тако да се разликују катализована и некатализована трансестерификација. Присуство катализатора је неопходно при извођењу реакције на ниским и умереним температурама, док се при високим

вредностима притиска и температуре, изнад критичних вредности за метанол, трансестерификација триацилглицерола изводи без присуства катализатора.



Слика 7.1 Трансестерификација триацилглицерола: а) укупна реакција и б) три узастопне, реверзибилне реакције (R_1 , R_2 и R_3 – алкил групе масних киселина)

По својој природи катализатори трансестерификације се деле на две велике групе: хемијски (кисели или базни) и биолошки (ензими из групе липаза), при чему хемијски катализатори, у зависности од растворљивости у реакционој смеси, могу бити хомогени (растворни) или хетерогени (нерастворни). Иако се применом базних катализатора остварује већа брзина реакције трансестерификације и висок принос естара при умереним реакционим условима, они су непогодни у случају уљаних сировина са високим садржајем слободних масних киселина због настајања сапуна, што доводи до „губитка“ катализатора, смањења приноса естара и њихове отежане сепарације из реакционе смеше (Stojković 2016a,b). Кисели катализатори су ефикасни у катализи реакције естерификације слободних масних киселина и трансестерификације триацилглицерола у исто време, па се могу користити у случају када уљана сировина има високи киселински број. У односу на базно катализоване процесе, са друге стране, у присуству киселих катализатора брзина реакције трансестерификације триацилглицерола је мања, па је време њеног трајања дуже, а реакциона температура и молски однос алкохола и уљане сировине су већи (Bhatti и сар. 2008; Encinar и сар. 2011).

У комерцијалним процесима добијања биодизела се најчешће користе континуални поступци синтезе метил-естара масних киселина, док се шаржни поступци користе у производним погонима мањег капацитета. Недостаци шаржних поступака су већа запремина реактора, дуго трајање процеса због непроизводних фаза, као што су пуњење и пражњење реактора, отежана контрола процеса, променљив квалитет производа од шарже до шарже и већи захтеви за радном снагом. Предности континуалних поступака су мања запре-

мина реактора, релативно кратко време задржавања реакционе смеше у реактору, униформнији квалитет производа, ефикаснија и једноставнија контрола и управљање процеса. Генерално, континуална постројења за производњу биодизела се састоје од два реактора са мешањем и два сепаратора немешљивих фаза (наизменично, у низу), при чему се глицерол издваја из реакционе смеше која напушта први реактор пре увођења у други реактор, што омогућава добијање производа веће чистоће и са мањим оперативним трошковима (Kapilakarn и Peugtong 2007).

У зависности од примењене технологије, користе се уљане сировине различитог квалитета, од рафинисаних уља до отпадних уља и масти, а од алкохола се углавном користи метанол. Ови процеси се најчешће одигравају у присуству хомогених катализатора реакција трансестерификације (хидроксиди и метоксиди натријума и калијума) и естерификације слободних масних киселина (сумпорна киселина). Најпознатији индустријски процеси добијања биодизела припадају компанијама „Енергеа енвиронментал технолоџи“ (Energea Environmental Technology GmbH), „Лурги биодизел“ (Lurgi Biodizel GmbH), „Десмет Балестра олео“ (Desmet Ballestra Oleo S.p.a), „Пацифик биодизел“ (Pacific Biodiesel Inc.) и „Аксенс АФП груп технолоџис“ (Axens IFP Group Technologies). Према расположивим подацима, само последња компанија користи хетерогени катализатор у облику помешаних оксида цинка и алуминијума (Тротер и сар. 2021). Због недостатака постојећих комерцијалних процеса добијања биодизела, као што су, генерално, велика капитална улагања, потреба за претходном обрадом сировина, релативно висока температура реакције и висок молски однос алкохол:уљана сировина и пречишћавање производа (биодизела и глицерола), истраживачи посвећују значајну пажњу ка развоју напредних технологија добијања биодизела, у којима би трошкови производње били значајно мањи.

Правци развоја процеса синтезе биодизела усмерени су ка развоју каталитичких и реакторских система са циљем постизања што већег приноса естара уз мања оперативна и капитална улагања, који су флексибилни у погледу избора уљане сировине, а својства добијеног биодизела у складу са стандардом квалитета. Процес добијања биодизела може бити значајно унапређен развојем поступака и реакторских система у којима ће масенопреносна ограничења између немешљивих реактаната, нарочито у почетној фази реакције, бити смањена. На овај начин би се значајно повећала брзина процеса. Равнотежа реверзибилне реакције може бити померена у смеру настајања естара додавањем реактаната у вишку или сепарацијом производа из реакци-

оне смеше. Због тога, унапређење процеса производње биодизела обухвата развој нових, напредних технологија, које су засноване на концепту интензификације процеса, којима би се смањили и оперативни трошкови. Напредне технологије производње биодизела се, генерално, базирају на примени нових типова реактора (статички мешачи, микроканалски реактори, реактори са осцилаторним мешањем, ултразвучни и микроталасни реактори, као и ротациони цевни реактор) и реакторских система у којима се истовремено одигравају реакција трансестерификације и сепарација производа реакције (мембрански реактор, центрифугални реактор и реактивна дестилација).

7.2. Технолошке руте производње биодизела од уља ланика

Најчешће коришћена метода за алкохолизу уља ланика је базна катализа у присуству хомогених катализатора, мада су коришћени још и хетерогени катализатори, као и некатализовани и двостепени процеси. Ензими су ретко коришћени као катализатор, као и процеси *in situ*. На принос алкил-естара масних киселина и ефикасност реакције утичу врста алкохола, почетна количина алкохола, врста и количина катализатора, температура и време трајања реакције, као и интензитет мешања (Stamenković и сар. 2021). Преглед објављених радова у којима су истраживани процеси синтезе алкил-естара масних киселина из уља ланика дат је у табели 7.1.

7.2.1. Хомогена базно катализована трансестерификација уља ланика

Већина синтеза метил-естара масних киселина из уља ланика заснива се на реакцији трансестерификације у присуству хомогеног базног катализатора при молском односу метанол:уље у опсегу од 4:1 до 15:1. Највећи принос метил-естара масних киселина добијен је при молском односу метанол:уље од 6:1, иако неки истраживачи предлажу већу количину метанола, до молског односа 9:1 (Patil и сар. 2010a; Wu и Leung 2011; Yang и сар. 2015, 2016a; 2016b). Најчешће коришћени катализатори су калијум- и натријум-хидроксида, док су њихови метоксиди и етоксиди коришћени само у неколико истраживања (Ciubota-Rosie и сар. 2013; Moser 2016; Moser и Vaughn 2010; Yildizhan и Serin 2015). Нема значајне разлике у каталитичкој активности хидроксида и метоксида натријума и калијума под истим или сличним реакционим условима (Patil и сар. 2010a). Трансестерификација уља ланика извођена је са количином катализатора у опсегу од 0,5% до 2% (рачунато на масу уља). Остварени приноси метил-естара масних киселина су

Табела 7.1 Преглед реакција трансестерификације уља ланика (Stamenković и сар. 2021)

Тип реакције	Алкохол	Алкохол:уље, mol/mol	Катализатор/ количина, % од маса уља	Темпе- ратура, °C	Тип, запремина реактора / брзина мешања, o/min	Принос (чистоћа), % / време (оптимални услови)	Референца
Хомогена базна катализа	Метанол	150:1-250:1 ^a	КОН / 7,5-12,5 ^a	50 и 60	-	96,5 / (7,5 g/l КОН; 250 g/l метанол; 50 °C)	Vascenti и сар. (2017)
	Метанол	6:1	CH ₃ OK / 0,1:1 ^b	60	Суд са четири грла, 200 ml / магнетна	(97,5) / 60 min	Ciubota-Rosie и сар. (2013)
	Метанол	6:1 и 4,5:1	КОН / 1,5 и 2	Собна	Ерленмејер, 250 ml / магнетна	97,9 / 60 min (6:1; киселински број уља 0,1 mg КОН/g)	Fröhlich и Rice (2005)
	Метанол	6:1	CH ₃ ONa / 1	60	Балон са три грла, 500 ml / магнетна, 1-200	89 / 1,5 h	Moser и
	Етанол	9:1	КОН / 1	70		84 / 1,5 h	Vaughn (2010)
	Метанол	6:1	CH ₃ ONa / 2,4	-	Добошаста реактор /	88,6 /	Dangoi и сар. (2020)
	Метанол	6:1	CH ₃ ONa / 0,5	60	Суд са три грла, 100 ml / механичка	95 / 1 h	Moser (2016)
	Метанол	6:1	КОН / 1	70	/ 600	- / 1 h	Pathak и сар. (2018)
	Метанол	6:1	КОН / 1,5	50	/ Магнетна, са грејачем (500 W), 900	(94,53) / 40 min	Sáez-Bastante и сар. (2015)
	Метанол	6:1	КОН / 0,8-1,2	- , собна, 50	Суд са ултразвучним рогом (20 kHz, 70% радног циклуса, 50% амплитуде, 450 W; 1-3 степена соникације) / са и без мешања	(99,37) / 17,6 min (1,2% КОН; 3 степена соникације, мешање, собна температура)	Sáez-Bastante и сар. (2015)

Наставак табеле 7.1

Тип реакције	Алкохол	Алкохол:уље, mol/mol	Катализатор/ количина, % од маса уља	Темпе- ратура, °C	Тип, запремина реактора / брзина мешања, o/min	Принос (чистоћа), % / време (оптимални услови)	Референца
Хомогена базна катализа	Метанол	2:1-12:1	КОН / 1,0-2,0	50	Суд са ултразвучним рогом (24 kHz, 70% амплитуде, 70 пулсева, 400 W) / Суд са микроталасним зрачењем (800 W)	98,91 / 7,33 min (10,18:1; 1,15% КОН)	Hoseini и сар. (2018)
	Метанол	6:1-15:1	КОН, NaOH / 0,5-2	-		97 / 1 min (9:1; 1% КОН)	Patil и сар.(2010a)
	Метанол	4:1-8:1	КОН / 0,5-1,5%	64	Суд са микроталасним зрачењем (1.200 W)	95.31 / 5.85 min (6.91:1; 1.26% КОН)	Rokni и сар. (2022)
	Метанол	4:1-10:1	КОН / 0,5-2	40-70	Стаклени реактор, 1 l / магнетна	98,4 / 70 min (8:1; 1% КОН; 50 °C)	Wu и Leung (2011)
	Метанол	6:1-10:1	КОН / 0,5-2	30-50	Суд, 300 ml / 300	98,9 / 40 min (7,7:1; 1,5% КОН; 38,7 °C)	Yang и сар. (2015)
	Метанол	6:1-10:1	КОН / 0,75-1,75	30-50	Суд, 300 ml / 300	(98,5) / 40 min (8:1; 1,3% КОН; 40 °C)	Yang и сар. (2016a)
	Метанол	6:1-10:1	КОН / 0,75-1,75	30-50	Суд, 300 ml / 300	98,5 / 40 min (6,9:1; 1,66% КОН; 33,6 °C)	Yang и сар. (2016b)
	Метанол	6:1	NaOH / 0,5	60-65	Балон /	- / 2 h	Soriano и Narani (2012)
	Метанол	6:1	NaOH / 0,5	60	-	≈97%	Yildizhan и Serin (2015)

Наставак табеле 7.1

Тип реакције	Алкохол	Алкохол:уље, mol/mol	Катализатор/ количина, % од маса уља	Темпе- ратура, °C	Тип, запремина реактора / брзина мешања, o/min	Принос (чистоћа), % / време (оптимални услови)	Референца
Хетерогена базна катализа	Метанол	3:1–15:1	BaO, SrO, CaO, MgO, / 0,25–2	40–130	Стаклени реактор, 250 ml /	84 / 3 h (9:1; 1% BaO; 100 °C) 82 / 2 h (12:1; 0,5% SrO; 60 °C) 98 / 4 min (9:1; 2% SrO)	Patil и сар. (2009) Patil и сар. (2010a)
	Метанол	6:1–15:1	BaO, SrO, активирана алумина (1–10 mmol Ba и Sr/g) / 0,5–2	-	Суд са микроталасним зрачењем (800 W)		
	Метанол	12:1–48:1	Na _{0,1} Ca _{0,9} TiO ₃ наношпацифи / 1–10	60–120	Шаржни реактор / 1000	93 / 8 h (36:1; 6% Na _{0,1} Ca _{0,9} TiO ₃ ; 60 °C)	Man и сар. (2012)
	Метанол	6:1–18:1	Комерцијални CaO, калцисане љуске јајета и љуштуре јастога / 0,25–2	25–75	Балон, 500 ml / магнетна	(99,1) / 3 h (12:1; 1% CaO; 65 °C)	Hangun-Balkir (2016)
	Метанол	12:1	Калцисане отпадне шкољке/1	65	/ снажно мешање	95 / 2 h (шкољка дагње)	Regea и сар. (2016)
	Метанол	6:1–18:1	MgO/Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ магнетни нанокатализатор / 3–9%	55–70	Реактор 250 mL / механичко	99 / 4,1 h (12:1, 4,9%, 70 °C)	Rahimi и сар. (2021)
	Метанол	30:1	Mg/Al мешани оксид / 3%	140	Реактор (PARR 4520), 1,05–1,5 MPa/-	(94.2) / 7 h	Malisová и сар. (2022)

Наставак табеле 7.1

Тип реакције	Алкохол	Алкохол:уље, mol/mol	Катализатор/ количина, % од маса уља	Темпе- ратура, °C	Тип, запремина реактора / брзина мешања, о/min	Принос (чистоћа), % / време (оптимални услови)	Референца
Двостепени (киселина/база) процеса са неутрализацијом	Метанол	I 2–8% ^f	H ₂ SO ₄ / 0,05–1,5	60	250 о/min	Киселост 0,3% / 1 h (6% метанол; 1% H ₂ SO ₄)	Кагаускајенё и сар. (2014)
		II 10–18% и 4– 7% ^g	NaOH / 0,3–0,8 и 0,1–0,4		Микрореактор (PARR 4593)	97,5 / 1 h (6% метанол; 0,3% NaOH)	
Двостепени (база/база) процес	Метанол	I 12% уља у односу на KOH/метанол	KOH/0,5 ^b	22	-	-	Nie и сар. (2016)
		II 8% смеше уља и естара у односу на KOH/метанол					
Некатализовани накритични процеси	Метанол	I 11% Метанол II 6% Метанол	KOH/0,9 KOH/0,4 ^b				Lebedevas и сар. (2010, 2013)
	Етанол	25:1–55:1	-	245–320 (10 bar)	Микрореактор (PARR 4593)	85 / 20 min (45:1; 295 °C; 0,2 % хексан)	Мурранени и сар. (2012)
	Метанол	25:1–55:1	-	240–320 (114 bar)	Микрореактор (PARR 4593)	≈88 / 40 min (45:1; 0,3% h хексан; 290 °C)	Patil и сар. (20106)
	Метанол Етанол 1-бутанол 1-бутанол	40:1 10:1–60:1	-	245–310 290–310 290–320	Микрореактор (PARR 4593) Микрореактор (PARR 4593)	90 / 25 min (300 °C) 86 / 30 min (310 °C) 85 / 45 min (310 °C) 87,6 / 80 min (40:1; 305°C)	Sun и сар. (2014ц) Sun и сар. (2014b)

Наставак табеле 7.1

Тип реакције	Алкохол	Алкохол:уље, mol/mol	Катализатор / количина, % од маса уља	Темпе- ратура, °C	Тип, запремина реактора / брзина мешања, o/min	Принос (чистоћа), % / време (оптимални услови)	Референца
Некатализовани наткритични процеси	Метанол/1- бутанол ^a	40:1	-	290	Микрореактор (PARR 4593)	86,14 / 30 min (молеку однос метанол-1-бутанол 0,5-0,9) 85,16 / 30 min	Sun и сар. (2015)
	Етанол/1- бутанол ^a					(молеку однос етанол -1- бутанол 0,5-0,7) ≈93 / 20 min (30:1; 0,3% KOH; 180 °C)	Patil и сар. (2010b)
Ензимски катализовани процеси	Метанол ^b	6:1-40:1	KOH / 0-0,4	100-220 (90 bar)	Микрореактор (PARR 4593)	>80 / 24 h, 14 циклуса (Ново-435 THBC, 40% <i>t</i> -бутанол) >95 / 24 h, 14 ciklusa (Ново-435 THBC, 40% <i>t</i> -бутанол)	Villalba и сар. (2016)
	Метанол Етанол ^c	3:1	Новозим 435 и његова три деривата / 10	50	Шаржни реактор, 20 ml / ротациона мућкалица, 200 o/min		
<i>In-situ</i> процеси	Диметил-карбонат	13:200 ^ж	-	320-390	Шаржни, цевни елемент у пећи	>95 µg/mg семена / (365 °C)	Jung и сар. (2017)

^a g/l. ^b молеку однос катализатор:уље. ^в % од масе метанола. ^г % масе уља. ^д Молеку однос метанол (метанол или етанол):1-бутанол од 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 0:1. ^h Субкритични метанол. ^е Са и без 40% *t*-бутанола. ^ж mg семена/µl диметил-карбоната.

различити и тешко их је упоредити због разлика у другим реакционим условима. Смањење приноса метил-естара масних киселина примећено је и код малих и код већих количина катализатора, као резултат недовршене реакције трансестерификације и због сапонификације триацилглицерола (Yang и сар. 2016b). Предложена количина калијум-хидроксида као катализатора за добијање највећег садржаја метил-естара масних киселина у производу је у опсегу од 1% до 1,66% (табела 7.1). Значајан утицај на оптималну количину катализатора има утицај интеракције киселости уља и реакционе температуре, тако да је за уља са већим садржајем слободних масних киселина пожељна мања количина катализатора и више реакционе температуре (Yang и сар. 2016b). Трансестерификација уља ланика истраживана је у широком опсегу температуре, од собне до 70 °C. Међутим, оптимална температура реакције трансестерификације је нижа од оне која је потребна за трансестерификацију других уља (Yang и сар. 2016b), што се приписује већем степену полинезасићености уља ланика (Pinzi и сар. 2011a). Оптимална температура реакције трансестерификације зависи од степена полинезасићености и укупне незасићености, као и дужине угљоводоничног ланца масних киселина које улазе у састав триацилглицерола (Pinzi и сар. 2011a). Показано је да утицај концентрације катализатора и времена реакције на принос метил-естара масних киселина у великој мери зависи од степена засићења и дужине угљоводоничног ланца масних киселина, тј. од састава уља. У случају биљних уља са великим садржајем незасићених масних киселина утврђена је директна пропорционалност између приноса метил-естара масних киселина и концентрације катализатора до постизања максималне вредности. Међутим, ако биљна уља садрже мононезасићене масне киселине, количине катализатора веће од оптималне вредности доводе до настајања сапуна. Максимални принос метил-естара масних киселина у реакцији трансестерификације биљних уља која садрже масне киселине са дужим угљоводоничним ланцем постиже се за дупло краће време него у реакцијама са биљним уљима која садрже масне киселине са краћим угљоводоничним ланцем.

Додатна предност уља ланика као сировине за производњу биодизела долази од високог садржаја линоленске киселине (C18:3), чија је енергија активације за трансестерификацију знатно мања од енергија активације за линолну (C18:2) и олеинску (C18:1) киселину (Sharma и сар. 2014), тако да је конверзија уља ланика у метил-естре масних киселина успешно изведена на нижој температури (Yang и сар. 2016b). Оптимална температура реакције трансестерификације је испод тачке кључања метанола и према досадашњим истраживањима нижа је од 50 °C (Vacenetti и сар. 2017; Fröhlich и Rice 2005;

Sáez-Bastante и сар. 2015; Yang и сар. 2015, 2016a, 2016b; Wu и Leung 2011). На принос метил-естара масних киселина утиче, такође, време трајања реакције, које генерално зависи од других примењених реакционих услова. Највећи принос метил-естара масних киселина постиже се за 40 min (Yang и сар. 2016a, 2016b) до 70 min (Wu и Leung 2011). Да би се смањили трошкови производње биодизела, потребно је скратити време реакције трансестерификације, јер је то директно повезано са потрошњом енергије за загревање и мешање реакционе смеше.

Савремена истраживања усмерена су на изворе енергије који могу осигурати извођење реакције трансестерификације на нижим температурама и за краће време. Међу њима су најзначајнији неконвенционални извори енергије – микроталаси и ултразвук. Ради упоређења приноса метил-естара масних киселина и потрошње енергије, трансестерификација уља ланика, катализована калијум- и натријум-хидроксидом, истраживана је у реакторима са загревањем микроталасним зрачењем и конвенционалним електричним загревањем (Patil и сар. 2010a). Слични приноси метил-естара масних киселина постигнути су за 30–60 s у реактору са микроталасним зрачењем, а за 30–60 min у реактору са електричним загревањем. Зависно од врсте катализатора, утрошак енергије за загревање микроталасним зрачењем је 18–23 пута мањи у поређењу са конвенционалним загревањем. Трансестерификацијом уља ланика, потпомогнутом ултразвуком, у присуству калијум-хидроксида као катализатора, постигнут је највећи принос метил-естара масних киселина за 7,33 min, тј. за знатно краће време у поређењу са конвенционалном методом трансестерификације (Hoseini и сар. 2018). Друга група истраживача (Sáez-Bastante и сар. 2015) упоредила је ефекте реакције трансестерификације уља ланика катализоване калијум-хидроксидом у ултразвучном реактору, са загревањем и мешањем, односно без загревања и мешања, са ефектима постигнутим у конвенционалном реактору на 50 °C. Укупно време реакције и укупна потрошња енергије током реакције у ултразвучном реактору са мешањем на собној температури износили су 17,6 min и 7,42 Wh, што су три, односно десет пута мање вредности у поређењу са вредностима које карактеришу конвенционалну методу. Важан параметар трошкова енергије је специфична потрошња која је дефинисана као количина произведеног биогорива подељена количином енергије потребне за његову производњу (Sáez-Bastante и сар. 2015). Њена вредност за конвенционалну методу била је знатно нижа (0,48 g/Wh) него за трансестерификацију потпомогнуту ултразвуком (2,40 g/Wh). Другим речима, трансестерификација потпомогнута ултразвуком обезбеђује уштеду енергије за производњу

биодизела, којом се, при том, постиже највећи принос метил-естара масних киселина при мањој количини катализатора и за краће време реакције. Остварени принос метил-естара масних киселина под оптималним реакционим условима је, генерално, већи од 96,5% (табела 7.1), мада су објављени и мањи приноси метил-естара масних киселина од 84% до 89% (Dangol и сар. 2020; Moser и Vaughn 2010), што може бити последица примењених услова реакције (Dangol и сар. 2020) или већег садржаја слободних масних киселина (2,06 mg KOH/g) коришћеног уља ланика (Moser и Vaughn 2010). Велика количина слободних масних киселина у уљу је непожељна за базно катализовану синтезу метил-естара масних киселина, јер оне могу да реагују са базним катализатором и формирају сапуне, што смањује принос естара. Вредност киселинског броја уља ланика утиче на принос метил-естара масних киселина (Fröhlich и Rice 2005): већи принос естара је добијен са рафинисаним уљем ланика (97,9%), са киселинским бројем 0,1 mg KOH/g, него са сировим уљем ланика са значајно већим киселинским бројем 6 mg KOH/g (86%).

Неки аутори (Oni и Oluwatosin 2020; Özçelik и сар. 2015; Soriano и Naraní 2012) применили су хомогено катализовану трансестерификацију за добијање биодизела од уља ланика, али нису пружили информације о брзини реакције трансестерификације и утицају реакционих услова на принос метил-естара масних киселина. Циљ њихових истраживања биле су емисионе и гориве карактеристике биодизела и његових мешавина са дизел горивом фосилног порекла.

7.2.2. Хетерогена базно катализована трансестерификација уља ланика

Упркос многим предностима хомогених базно катализованих процеса за производњу биодизела, они су са становишта и економије и заштите животне средине неповољни због неопходности процесних фаза испирања и пречишћавања финалног производа, који повећавају трошкове производње биодизела и генеришу велике количине отпадне воде. У поређењу са њима, примена хетерогених катализатора у производњи биодизела има бројне предности, као што су једноставније одвајање и пречишћавање биодизела без генерисања или са смањеним генерисањем отпадних вода, лако одвајање и вишеструка употреба катализатора и могућност дизајнирања катализатора са високом каталитичком активношћу и дугим веком трајања (Marinković и сар. 2016; Veljković и сар. 2015). Стога су хетерогени процеси производње биодизела прихватљиви са становишта и економије и заштите животне средине. Међутим, синтеза метил-естара масних киселина из уља ланика у

присуству хетерогених катализатора је, до сада, ретко истраживана. Према литературним подацима (табела 7.1), у трансестерификацији уља ланика коришћени су базни чврсти катализатори, као што су: земноалкални оксиди (баријум-, стронцијум-, калцијум- и магнезијум-оксид), наноштапићи перовскита ($\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$), активирана глиница са нанетим баријум- и стронцијум-оксидом, магнетни нанокатализатор $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, као и отпадни материјали (љушка јајета и љуштура јастога, ракова и шкољки) као извор калцијум-оксида.

Генерално, каталитичка активност свих коришћених катализатора је висока и зависи од примењених реакционих услова. Најмању каталитичку активност имају катализатори на бази активиране глинице модификоване баријум- и стронцијум-оксидом, добијене сол-гел поступком (Patil и сар. 2010а). У присуству ових катализатора остварује се мали принос метил-естара масних киселина (12–27%), што се приписује малом броју базних каталитички активних места и ниској температури реакције (74–83 °C). Хетерогена базно катализована трансестерификација уља ланика је извођена при вишим молским односима метанол:уље у опсегу од 9:1 (Patil и сар. 2009, 2010а) до 36:1 (Man и сар. 2012), на вишим температурама и за дуже време реакције (табела 7.1) у поређењу са хомогеним базно катализованим поступком. Ови резултати су у складу са објављеним подацима за хетерогено катализоване процесе производње биодизела из других уљаних сировина.

Патил (Patil) и сарадници проучавали су конверзију уља ораха јатрофе (*J. curcas*), коришћеног јестивог уља и хладно пресованог уља ланика са киселинским бројем од 28,15, 17,41 и 3,16 mg KOH/g, редом, у метил-естре масних киселина (Patil и сар. 2009). У зависности од природе уљаних сировина, њихова конверзија у метил-естре масних киселина извршена је естерификацијом слободних масних киселина и трансестерификацијом триацилглицерола. У производњи биодизела од уља ораха *J. curcas* и коришћеног јестивог уља, која имају висок садржај слободних масних киселина, коришћен је двостепени поступак, тј. естерификација слободних масних киселина у присуству сумпорне киселине или гвожђе(III)-сулфата, праћена трансестерификацијом естерификованог уља у присуству калијум-хидроксида као катализатора, док је за уље ланика коришћена директна трансестерификација метанолом у присуству хетерогених катализатора: баријум-, стронцијум-, калцијум- или магнезијум-оксида. Са уљем ораха *J. curcas* добијен је принос естара у опсегу 90–95%, а максимални принос од 95% добијен је при следећим процесним условима естерификације слободних

масних киселина: молски однос метанола и уља од 6:1, количина катализатора од 0,5% H_2SO_4 и температура од 40 ± 5 °C, и трансестерификације триацилглицерола: молски однос метанола и уља од 9:1, количина катализатора од 2% KOH и температура од 60 °C. Принос метил-естара масних киселина из коришћеног јестивог уља износио је 85–96%, а највећи принос од 96% добијен је за 2 h при следећим оптималним условима процеса: молски однос метанола и уља од 9:1, количина катализатора од 2% гвожђе(III)-сулфата и температура од 100 °C. На каталитичку активност оксида земноалкалних метала утичу примењени реакциони услови, али се може, генерално, закључити да су каталитичке активности баријум- и стронцијум-оксида (максимални принос биодизела од 84% и 82%, редом) веће од активности калцијум- и магнезијум-оксида (максимални принос биодизела од 33% и 30%, редом). Овакви резултати приписани су већој базној јачини баријум- и стронцијум-оксида, упркос њиховој мањој специфичној површини у поређењу са калцијум- и магнезијум-оксидом. Као последица разлика у базној јачини и специфичној површини честица, оптимални услови за постизање највећег приноса метил-естара масних киселина различити су за различите катализаторе. Истраживања структуре катализатора рендгенском дифракцијом показала су да није било значајне разлике између свежих и коришћених катализатора, што је указивало на то да се они могу користити више пута.

Даља истраживања трансестерификације уља ланика, катализоване баријум- и стронцијум-оксидом, као каталитички најактивнијим, било је усмерено ка могућностима скраћења времена реакције и уштеде енергије коришћењем микроталасног зрачења уместо конвенционалног електричног загревања (Patil и сар. 2010a). Ради поређења, конверзија уља ланика у метил-естре масних киселина извршена је у присуству три различите врсте катализатора, и то: хомогених катализатора (натријум- и калијум-хидроксид), хетерогених катализатора (баријум- и стронцијум-оксид) и катализатора добијених сол-гел поступком (баријум- и стронцијум-хлорид нанети на активирани алуминијум-оксид). Са калијум-хидроксидом постигнут је максимални принос метил-естара масних киселина од 97% при следећим реакционим условима: молски однос метанола и уља од 9:1, концентрација катализатора од 1% и време реакције од 60 s. Када је натријум-хидроксид коришћен као катализатор, максимални принос метил-естара масних киселина од 96% постигнут је при следећим реакционим условима: молски однос метанола и уља од 9:1, концентрација катализатора од 0,5% и време реакције од 60 s. Слични максимални приноси метил-естара масних киселина

добијени су применом баријум- и стронцијум-оксида. При оптималној количини катализатора од 1,5% за баријум-оксид, односно 2% за стронцијум-оксид, молском односу метанол:уље од 9:1 и времену реакције од 4 min, максимални принос метил-естара масних киселина био је 92–94%, односно 95–98%. Са катализаторима добијеним сол-гел поступком добијени су значајно мањи приноси метил-естара масних киселина (10–25%). За транс-естерификацију уља ланика примењен је неконвенционални поступак загревања микроталасним зрачењем којим се постижу уштеде енергије. Са хомогеним катализаторима, максимални приноси метил-естара масних киселина постижу се за 30–60 min уз конвенционално електрично загревање, а само за 30–60 s уз загревање микроталасним зрачењем. Уз то, утврђено је да је утрошак енергије у конвенционалној методи синтезе метил-естара масних киселина око 18 пута већа од утрошка енергије у поступку са микроталасним зрачењем. Према томе, загревање микроталасним зрачењем могло би да буде ефикасан метод смањења потрошње енергије и укупних трошкова производње биодизела.

Рокни (Rokni) и сарадници (Rokni и сар. 2022) су интензивирали реакцију трансестерификације уља ланика метанолом, катализовану калијум-хидроксидом и потпомогнуту микроталасним зрачењем. Реакција је извођена на температури кључања реакционе смеше (уз рефлукс). Ради статистичке оптимизације молског односа метанол/уље, количине катализатора и времена трајања реакције, примењена је комбинација методологије површине одзива и Бокс-Бенкеновог плана. Највећи принос биодизела од 95,31% постигнут је при концентрацији катализатора од 1,26% и молском односу метанол/уље 6,91:1 за 5,85 min, Физичкохемијске карактеристике произведеног биодизела испуњавају захтеве стандарда за биодизел ЕН 14214 и АСТМ Д6751.

Током истраживања трансестерификације уља ланика у присуству оксида земноалкалних метала, утврђен је релативни редослед ефикасности катализатора: баријум-оксид > стронцијум-оксид > калцијум-оксид > магнезијум-оксид (Patil и сар. 2009). Оптимални услови за баријум-, стронцијум-, калцијум- и магнезијум-оксид уз конвенционално загревање, који обезбеђују максимални принос метил-естара масних киселина, јесу: молски однос метанола и уља од 9:1, 12:1, 15:1 и 15:1, и концентрација катализатора од 1%, 0,5%, 0,5% и 1%, редом. Са баријум- и стронцијум-оксидом постигнути су већи приноси метил-естара масних киселина него са калцијум- и магнезијум-оксидом. Најефикаснији катализатор је баријум-оксид у концентрацији од 1%, са којим је, при молском односу метанола и уља од 9:1, постигнут принос

метил-естара масних киселина већи од 80% за 3 h на температури од 100 °C. Међутим, због своје токсичности и штетних својстава, баријум-оксид има одређена ограничења за употребу, па би стронцијум-оксид у поређењу са баријум-оксидом могао бити боља опција за примену у трансестерификацији уља ланика. Упоредни експерименти трансестерификације уља ланика показали су да су константе брзине реакције уз загревање микроталасним зрачењем за два реда величине веће од оних добијених у процесу са конвенционалним поступком загревања (Patil и сар. 2011). Закључено је да метода загревања и врста чврстог катализатора играју значајну улогу у побољшању кинетике реакције трансестерификације и оптимизацији реакционих услова за конверзију уљаних сировина у биодизел.

Од биметалних оксида, који се могу даље побољшати модификовањем структуре, много се очекује да допринесу унапређењу производње биодзела (Kawashima и сар. 2008). Наноштапићи перовскита ($\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$), који су добијени базном хидротермичком синтезом са етанолом као корастварачем, тј. уграђивањем натријумових јона у калцијум-титанат (CaTiO_3) и каснијом калцинацијом на температури од 700 °C током 3 h, имају високу базичност (базна јачина 11–15) и велику специфичну површину ($12,5 \text{ m}^2/\text{g}$), што их чини погодним за катализу реакције трансестерификације (Man и сар. 2012). Синтетизовани наноштапићи имају морфологију призме са квадратном основом, ширине 200–500 nm и дужине 2–3 μm . Они су потврдили своју високу каталитичку активност у трансестерификацији хладно пресованог уља ланика у којој је постигнут висок принос метил-естара масних киселина. Важни реакциони параметри су молски однос метанола и уља, количина катализатора, реакциона температура и време трајања реакције, који утичу на конверзију уља ланика у метил-естре масних киселина. Највећи принос метил-естара масних киселина од 93% постигнут је са количином катализатора од 6% и молским односом метанола и уље од 36:1 на температури реакције од 60 °C током 8 h. Потенцијал наноштапића перовскита као хетерогеног катализатора за производњу биодзела потврђен је тестом излуживања, који није показао допринос хомогене реакције укупној трансестерификацији (Man и сар. 2012).

И магнетни нанокатализатор $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ обезбеђује скоро потпуну трансестерификацију уља ланика под оптималним реакционим условима (Rahimi сар. 2021). Иако има слабија базна места од калцијум-оксида, активна компонента овог нанокатализатора, магнезијум-оксид, сматра се повољним чврстим катализатором, јер је стабилан у амбијенталним условима

и није осетљив на садржај воде у реактантима. Овај магнетни нанокатализатор синтетисан је методом преципитације ради употребе у производњи биодизела реакцијом трансестерификације уља ланика метанолом. При оптималним реакционим условима, постигнут је висок степен конверзије уља од 99%. Штавише, магнетни нанокатализатор лако се уклања из реакционе смеше магнетом и одржава своју каталитичку активност у четири поновљена циклуса.

Малишова (Mališová) и сарадници тестирали су каталитичку активност Mg/Al мешаних оксида у реакцији трансестерификације уља ланика метанолом при молском односу метанол:уље од 30:1 на температури од 140 °C и притиску од 1,05–1,5 МПа (Mališová и сар. 2022). Мешани оксиди су добијени калцинацијом хидроталцита (450 °C, 4 h) и импрегнисани калијум-нитратом, калијум-ацетатом или калијум-флуоридом у масеном односу со/мешани оксид од 0,8:1. Највећи садржај метил-естра масних киселина од 94,2% добијен је након 7 h мешаним оксидом на који није нанета калијумова со без импрегнације. Са мешаним оксид са нанетим калијумовим солима постигнут је нижи садржај метил-естара масних киселина (око 65% са калијум-нитратом и калијум-ацетатом и ско 77% са калијум флуоридом). Сматра се да је импрегнација калијумових соли повећала киселост мешаног оксида, што је негативно утицало на његову каталитичку активност током реакције трансестерификације.

Најчешће коришћени хетерогени катализатор за синтезу биодизела је калцијум-оксид због својих одличних каталитичких својстава, мале цене, лаког руковања, нетоксичности и лаке доступности. Одрживи развој производње биодизела укључује употребу отпадног материјала за добијање ефикасних и стабилних катализатора. Због тога, значајно место у недавним применама хетерогених катализатора у производњи биодизела заузимају отпадне љуске јајета и шкољки. Отпадне љуске одлажу се на депоније и остају неискоришћене. Главна компонента шкољки (око 95%) је калцијум-карбонат (CaCO_3), који се калцинацијом лако може превести у калцијум-оксид, док су остале компоненте магнезијум-карбонат (MgCO_3), калцијум-фосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и органске материје (Hangun-Balkir 2016). Припрема катализатора, генерално, укључује прање, сушење и млевање љуски и шкољки и калцинацију добијеног уситњеног материјала на температури од 900 °C. До сада је трансестерификација уља ланика проучавана у присуству калцијум-оксида добијеног из љуске јајета и љуштура јастога (Hangun-Balkir 2016) и различитих шкољки (Perea и сар. 2016). Сви тестирани катализатори

су јако активни у реакцији трансестерификације са приносом биодизела већим од 90%. Коришћење отпадних љуски и шкољки у производњи биодизела од уља ланика смањиће проблем одлагања отпада и снизиће цену биодизела, чинећи га одрживом алтернативом гориву фосилног порекла.

Хангун-Балкир (Hangun-Balkir) је проучавао трансестерификацију уља ланика добијеног хладним пресовањем при различитим реакционим условима и упоредио каталитичку активност комерцијалног калцијум-оксида са калцијум-оксидом добијеним из отпадних шкољки (Hangun-Balkir 2016). При свим примењеним условима, већи степен конверзије уља ланика остварен је применом комерцијалног калцијум-оксида, а затим љуске јајета и љуштуре јастога. Добијени степен конверзије уља ланика под оптималним условима реакције трансестерификације (молски однос метанола и уља ланика од 12:1, количина чврстог катализатора од 1%, температура од 65 °C и време трајања реакције од 3 h) у присуству калцијум-оксида, љуске јајета и љуштуре јастога као катализатора износио је 99,1%, 97,2% и 90,0%, редом.

Калцинисане отпадне љуштуре шкољки коришћене су, такође, у трансестерификацији уља ланика (Perea и сар. 2016). Највећи принос метил-естара масних киселина постигнут је у реакцији катализованој калцинисаним љуштурсима дагње (95%), а затим љуштурсима мале клапанице (93%) и остриге (91%). Ови високи приноси метил-естара масних киселина постигнути су при молском односу метанола и уља од 12:1, количине катализатора од отпадних љуштурса шкољки од 1% и температури од 65 °C за 2 h. Катализатори добијени из отпадних шкољки успешно су коришћени у десет узастопних циклуса трансестерификације након прања метанолом и поновне калцинације (Perea и сар. 2016). Због добре каталитичке активности и стабилности, отпадне љуске су катализатори са добрим шансама за унапређење производње биодизела.

7.2.3. Двостепени процеси трансестерификације уља ланика

Будући да је реакција трансестерификације реверзибилна, највећи принос метил-естара масних киселина може да се постигне у двостепеним процесима са међустепеним раздвајањем уљано-естарске од алкохолне (глицерол и метанол) фазе. Ови поступци посебно су погодни за сировине са већим садржајем слободних масних киселина, када се први степен процеса изводи уз употребу киселог катализатора, а други степен процеса у присуству базног катализатора. Директна базно катализована трансестерификација овакве сировине доводи до стварања сапуна, смањења количине катализатора и

смањења приноса метил-естара масних киселина. Како је кисели катализатор погоднији за уља са већим садржајем слободних масних киселина, а базни катализатор за трансестерификацију триацилглицерола због веће каталитичке активности под благим реакционим условима, двостепени кисело-базни поступак комбинује предности оба катализатора са аспекта квалитета уљане сировине (Banković-IIIć и сар. 2012). Естерификација слободних масних киселина у присуству киселог катализатора (обично сумпорна киселина) у првом степену омогућава њихову конверзију у метил-естре масних киселина и смањење киселости уља. После тога, врши се трансестерификација триацилглицерола у присуству базног катализатора. Преглед двостепених процеса трансестерификације уља ланика дат је у табели 7.1.

Уље ланика са 6,8% слободних масних киселина (што одговара вредности киселинског броја од 13,6 mg KOH/g) конвертовано је у метил-естре масних киселина двостепеним кисело-базним поступком (Karčauskiene и сар. 2014). Естерификација уља катализована је сумпорном киселином, док је трансестерификација естерификованог уља катализована натријум-хидрокси-дом при различитим реакционим условима. Ефикасност естерификације слободних масних киселина процењена је променом киселости, тј. киселинског броја реакционе смеше. Генерално, количина катализатора у опсегу од 0,75% до 1,0% и количина метанола у опсегу од 4% до 6%, обе рачунате на масу уља, омогућиле су конверзију слободних масних киселина за реакционо време од 2 h. Под оптималним условима, киселост уља је смањена на 0,3%. По завршетку реакције и раздвајању уљано-естарске фазе од алкохолне фазе, метанол се уклања дестилацијом, а преостали катализатор се неутралише баријум-карбонатом ($BaCO_3$). Естерификовано уље, које садржи метил-естре масних киселина, подвргава се трансестерификацији. Садржај метил-естара масних киселина у финалном производу већи од 96,5% постигнут је при количини метанола од 5% до 7% и количини натријум-хидроксида од 0,2% до 0,4% (Karčauskiene и сар. 2014).

За добијање биодизела од уља ланика примењен је и двостепени поступак трансестерификације са коришћењем базног катализатора у оба степена (Nie и сар. 2016; Lebedevas и сар. 2010, 2013). Међутим, истраживачи нису навели добијени принос метил-естара масних киселина или степен конверзије уља, а циљ спроведених истраживања била су горива својства биодизела и његових смеша, као и њихови параметри од значаја за животну средину. Ње (Nie) и сарадници користили су хладно пресовано и филтрирано уље ланика. Оба реакциона степена изведена су на температури од 22 °C током 1,5 h (Nie и

сар. 2016). У првом степену процеса, коришћен је раствор калијум-хидроксида у метанолау, концентрације 0,5%, у количини од 12% (од масе уља). Након раздвајања фаза, у другом кораку, уљано-естарској фази додат је раствор калијум-хидроксида у метанолау у количини од 8%. После тога, естарска фаза је испрана водом, осушена силика гелом и филтрирана под вакуумом. Слично томе, оба корака трансестерификације хладно пресованог уља ланика изведени су у присуству метанола од 11% и 6% и калијум-хидроксида од 0,9% и 0,4% (количине рачунате на масу уља). Метил-естри масних киселина, одвојени након другог корака, неутралисани су раствором фосфорне киселине, два пута испрани водом (10%) и загревани, да би се уклонили трагови воде (Lebedevas и сар. 2010, 2013). Оба корака процеса изводе се са мањом количином метанола (обично при молском односу метанол:уље од 6:1, који одговара количини метанола од 22% од масе уља) и на нижој температури реакције, што има позитиван економски утицај на производњу биодизела.

7.2.4. Некатализовани наткритични процеси трансестерификације уља ланика

Производња биодизела из уља ланика може да се изводи у некатализованим процесима наткритичним алкохолима, који су познати као наткритични процеси. Њихове главне предности су могућност употребе различитих нерафинисаних уљаних сировина без претходне обраде, велика брзина реакција естерификације и трансестерификације и лако одвајање и пречишћавање реакционих производа. У наткритичним процесима, истовремено се одигравају естерификација слободних масних киселина и трансестерификација триацилглицерола, па принос метил-естара масних киселина не зависи од присуства слободних масних киселина и воде у уљаним сировинама (Banković-Plić и сар. 2014). Преглед реакционих услова који су примењивани у наткритичним процесима трансестерификације уља ланика дат је у табели 7.1.

За разлику од хомогених и хетерогених процеса синтезе метил-естара масних киселина из уља ланика и углавном метанола, у наткритичним процесима коришћени су метанол (Patil и сар. 2010b; Sun и сар. 2014c), етанол (Murraneni и сар. 2012; Sun и сар. 2014c), 1-бутанол (Sun и сар. 2014b) и мешавине метанола и етанола са 1-бутанолом (Sun и сар. 2015). Због смањене поларности, наткритични алкохоли имају улогу реактанта, растварача и киселог катализатора. Генерално, принос алкил-естра масних киселина из

уља ланика зависи од употребљеног алкохола и смањује се са 90% на 80% повећањем дужине угљоводоничног ланца алкохола од метанола до 1-бутанола (Sun и сар. 2014c). Такво понашање приписује се смањеној реактивности алкохола истим редоследом као резултат ниже киселости алкохола и индуктивног ефекта алкилних група (Sun и сар. 2014b). Међутим, топлотна моћ, цетански број и нискотемпературна својства биодизела побољшавају се када се користи алкохол са дужим алкилним ланцем. Ради комбиновања боље реактивности алкохола са кратким угљоводоничним ланцем и бољих горивих својстава бутил-естара масних киселина, Суен (Sun) и сарадници предложили су употребу смеше алкохола у синтези алкил-естара масних киселина из уља ланика (Sun и сар. 2015). Оптималне смеше метанола и етанола са 1-бутанолом, којима се постижу висок принос биодизела са добрим горивим својствима, имају молски однос од 0,5–0,9 и 0,5–0,7, редом. Независно од типа алкохола, коришћен је знатно већи молски однос алкохол:уље од 10:1 до 60:1, што је типично за наткритичне процесе. Повећањем количине алкохола до оптималне вредности принос алкил-естра се повећава као резултат веће контактне површине метанол-уље, што помера реакциону равнотежу ка стварању алкил-естара масних киселина, и каталитичког дејства алкохола која долази до изражаја код веће количине алкохола (Sun и сар. 2014b). Међутим, при молским односима алкохол:уље изнад оптималне вредности, принос алкил-естара масних киселина се смањује због повећане растворљивости глицерола у већој количини алкохола, што спречава померање реакционе равнотеже ка стварању алкил-естара. До сада објављене вредности оптималног молског односа метанол:уље у наткритичној трансестерификацији уља ланика су сличне и износе 40:1 (Sun и сар. 2014b, 2014c, 2015) или 45:1 (Murraneni и сар. 2012; Patil и сар. 2010b).

Наткритични процеси се изводе на високим реакционим температурама изнад критичних вредности за алкохол (239 °C, 243 °C и 287 °C за метанол, етанол и 1-бутанол, редом). Повећањем реакционе температуре повећава се принос биодизела, што се приписује већој вредности равнотежне константе ендотермне реакције трансестерификације. Међутим, на температурама изнад оптималних, принос биодизела се смањује услед термичке разградње алкил-естара масних киселина и фаворизоване реверзне реакције (Patil и сар. 2010b; Sun и сар. 2014b). У зависности од осталих реакционих услова, оптимална реакциона температура је у распону од 290 °C (Patil и сар. 2010b) до 310 °C (Sun и сар. 2014c).

Значајан утицај на принос биодизела у наткритичној трансестерификацији има време трајања реакције: при дужем времену трајања реакције принос алкил-естара масних киселина је већи. Имајући у виду реактивност алкохола, најкраће време реакције за постизање највећег приноса алкил-естара масних киселина потребно је за метанол (25 min), а затим за етанол (30 min) и 1-бутанол (45 min) (Sun и сар. 2014с). Принос алкил-естара масних киселина се смањује ако се време реакције продужи изнад оптималног због њиховог термичког разлагања (Sun и сар. 2014с). Генерално, оптимално време реакције зависи од употребљеног алкохола и примењених реакционих услова и износи од 20 min (Murraneni и сар. 2012) до 80 min (Sun и сар. 2014b).

Главни недостатак наткритичне производње биодизела су интензивни реакциони услови, који се могу ублажити ако се реакцијом смеси дода одговарајући корастварач. Улога корастварача је да смањи критичне параметре употребљеног алкохола и омогући повећање међусобне растворљивости алкохола и уља при нижој температури и мањем притиску (Pak и Kay 1972). Позитиван ефекат различитих корастварача, као што су хексан, тетраhydroфуран и триетаноламин, већ је запажен код хомогене и хетерогене катализоване трансестерификације (Banković-Ilić и сар. 2015; Đokić-Stojanović и сар. 2019a; 2019b; Todorović и сар. 2013). Наткритична метанолиза (Patil и сар. 2010b) и етанолиза (Murraneni и сар. 2012) уља ланика добијеног пресовањем извођене су у присуству хексана као корастварача у количини до 0,4% од масе уља. Додавањем хексана у количини од само 0,05% побољшан је принос метил-естара масних киселина са 46,6% (без хексана) на 73,33% (Patil и сар. 2010b) и принос етил-естара масних киселина са 44,6% (без хексана) на 65,33% (Murraneni и сар. 2012). Хексан делује као узајамни растварач за реактанте и обезбеђује хомогеност реакционе смеше при нижој температури и мањем притиску. Оптимална количина хексана је 0,2%, односно 0,3% за наткритичну етанолизу (Murraneni и сар. 2012), односно метанолизу (Patil и сар. 2010b).

Додавање мале количине калијум-хидроксида као корастварача и катализатора може, такође, да смањи температуру и притисак, тако да реакције могу да се изводе у субкритичним условима за алкохол. Оптимална количина калијум-хидроксида за субкритичну трансестерификацију уља ланика износи 0,3% од масе уља (Patil и сар. 2010b), што је знатно ниже у поређењу са количином која се користи у конвенционалној базно катализованој трансестерификацији. Позитиван ефекат калијум-хидроксида приписује се повећаној растворљивости између реактаната која повећава брзину реакције трансесте-

рификације. У поређењу са наткритичном реакцијом (290 °C и 11,4 МПа), субкритична трансестерификација у присуству калијум-хидроксида изводи се на нижој температури и мањем притиску (180 °C и 9 МПа), при мањем молском односу метанол:уље (30:1 наспрам 45:1) и за краће време реакције (20 min наспрам 40 min), при чему је добијени принос метил-естара масних киселина већи (изнад 90%) него у наткритичном процесу (Patil и сар. 2010b)

7.2.5. Процеси катализовани ензимима

Ензими липазе су погодан катализатор синтезе алкил-естара масних киселина из уљаних сировина са већим садржајем слободних масних киселина, јер истовремено катализују конверзију слободних масних киселина и триацил-глицерола у одговарајуће естре. Липазе различитог порекла, као што су: *Candida antarctica*, *C. rugosa*, *Chromobacterium viscosum*, *Mucor miehei*, *Pseudomonas cepacia*, *P. fluorescens*, *Porcine pancreatic*, *Rhizomucor oryzae*, *R. miehei*, *Chromobacterium viscosum*, *Thermomyces lanuginosus* и *Burkholderia cepacia*, користе се за синтезу алкил-естара масних киселина коришћењем различитих уљаних сировина (Banković-Ilić и сар. 2012, 2014). Међу њима, липаза квасца *C. antarctica* В, имобилисана у макропорозној акрилној полимерној смоли, комерцијално позната као Новозим 435 (Novozym® 435), најчешће и успешно се користи у синтези алкил-естара масних киселина. С друге стране, применљивост ензима Новозим 435 у производњи биодизела ограничена је због његовог распадања под дејством сила смицања и излуживања протеина у присуству слободних масних киселина и алкил-естара масних киселина у реакционој смеси, па су потребна истраживања стабилности ензима. Процеси катализовани ензимима ретко су коришћени за добијање биодизела трансестерификацијом уља ланика (Steinke и сар. 2000; Villalba и сар. 2016).

Уља абисинске слачице (*Crambe abyssinica*) и ланика су трансестрификована олеил-алкохолном, *n*-октанолом или изопропанолом, користећи комерцијалне препарате Новозим 435 и Липозим ИМ (Lipozyme IM, имобилисана липаза из *Rhizomucor miehei*), као и липазе из латекса папаје (*Carica papaya*), као биокатализатор (Steinke и сар. 2000). Највећи степен конверзије у алкил-естре масних киселина је у већини случајева постигнут са препаратом Новозим 435 (до 95%), док су друге две липазе дале ниже степене конверзије (40–50%). Конверзије уља абисинске слачице и ланика олеил-алкохолном биле су веће (40–95%) него *n*-октанолом (30–85%). Изопрпил естри масних киселина уља абисинске слачице и ланика добијени су са прилично ниским

степеном конверзије користећи Новозим 435 (<40%) и Липозим ИМ (око 10%) као биокатализаторе, док ови метил-естри нису синтетисани у присуству липазе из латекса папаје. На конверзију уља абисинске слачице и ланика у олеил- и *n*-октил-естре масних киселина помоћу препарата Новозим 435 није утицао однос супстрата, али се конверзија у алкил-естре масних киселина са Липозим ИМ знатно повећала у вишку алкохола.

Само су Вилалба (Villalba) и сарадници проучавали трансестерификацију уља ланика у присуству комерцијалне липазе Новозим 435 (Ново-435) и хемијски модификованих препарата добијених са циљем побољшања његове оперативне стабилности (Villalba и сар. 2016). Извршене су следеће модификације: третман 2,4,6-тринитробензенсулфонском киселином (Ново-435 ТНБС) ради повећања хидрофобне површине, активација карбодиимидом и етилен-диамином (Ново-435 ЕДА) ради замене ањонских група ензима катјонским групама и третирање полиетиленимином (Ново-435 ПЕИ) ради покривања ензима хидрофилним и катјонским омотачем. Трансестерификација уља ланика етанолом је изведена у присуству *t*-бутанола као растварача и у његовом одсуству. У случају етаноллизе без присуства растварача, нетретирани ензими Новозим 435 били су каталитички активнији. Додатак *t*-бутанола убрзао је етанолизу у почетном реакционом периоду и повећао принос етил-естара масних киселина у случају деривата Новозим 435, али је смањио принос естара у етанолизи катализованом нетретираним ензимима. Најпозитивнији ефекат *t*-бутанола уочен је код катализатора Ново-435 ТНБС. Највећи принос етил-естара масних киселина ($92,36 \pm 2,03\%$) добијен је у присуству Ново-435 у систему без растварача. Етанолза катализована дериватом Ново-435 ТНБС у присуству растварача имала је за резултат нешто мањи принос етил-естара масних киселина ($88,80 \pm 2,17\%$). Када је метанол коришћен као нуклеофил, добијен је знатно мањи принос метил-естара масних киселина (28% са Ново-435) због инактивације ензима метанолом. У присуству *n*-бутанола, трансестерификација је знатно побољшана, сви катализатори су имали високу каталитичку активност и највећи приноси метил-естара масних киселина добијени су са Ново-435 и дериватом Ново-435 ТНБС. Истраживања оперативне стабилности тестираних катализатора у 14 циклуса показала су да су сви катализатори стабилнији у систему са растварачем, а позитиван ефекат растварача је израженији у случају метанола као нуклеофила. Дериват Ново-435 ТНБС је био најстабилнији и најактивнији катализатор, који је омогућио добијање највећег и готово истог приноса метил- и етил-естара масних киселина у 14 циклуса (Villalba и сар. 2016).

7.2.6. Процеси *in situ*

До сада су само Жунг (Jung) и сарадници проучавали *in situ* трансестерификацију уља ланика диметил-карбонатом као ацил акцептором у присуству силике (силицијум-диоксид) (Jung и сар. 2017). Велика порозност силике омогућила је контакт и реакцију између диметил-карбоната и триацилглицерола при термички индукованој трансестерификацији. Стога је поступак формулисан као трансестрификација *in situ* потпомогнута пиролизом. Процес је извођен у опсегу температуре од 325 до 390 °C. У температурном опсегу од 325 °C до 365 °C, принос метил-естара масних киселина повећао се пропорционално порасту температуре, али при вишим температурама принос метил-естара масних киселина се смањило, што је приписано њиховом термичком крековању. Због тога је, као оптимална, изабрана температура од 365 °C, на којој је постигнут принос метил-естара масних киселина већи од 95 mg/g семена. Профил естара биодизела добијеног овом методом био је готово исти као и биодизела добијеног конвенционалном трансестерификацијом катализованом натријум-хидроксидом. Предности поступка су и толеранција на влагу и пиролитичке производе и тачно одређивање садржаја уља у семену ланика. Због тога је *in situ* трансестерификација потпомогнута пиролизом једноставан, технички изводљив и ефикасан поступак за добијање биодизела од уља семена ланика (Jung и сар. 2017).

7.3. Поређење различитих поступака производње биодизела

Генерално, сваку методу трансестерификације примењену за производњу биодизела из уља ланика карактеришу њене предности и недостаци, као што је приказано у табели 7.2. Избор одговарајуће методе зависи од расположивости и својстава уља, расположивих техничких могућности и финансијских извора и могућег утицаја на животну средину. Општа разматрања позитивних и негативних утицаја метода производње биодизела указују на различите недостатке које треба размотрити. Због тога су потребне анализа и оптимизација производних процеса у погледу услова реакције, дизајна реактора и контроле процеса, метода издвајања и пречишћавања производа, рециклаже и искоришћења енергије, као и економске ефикасности, да би био дефинисан одрживи и економски погодан начин производње биодизела.

Табела 7.2 Поређење различитих поступака производње биодизела

Метод трансестерификације	Предности	Недостаци
Хомогени базно катализовани процеси	Умерени реакциони услови Мала количина метанола Висока ефикасност катализатора Мала количина катализатора Јефтин катализатор Кратко реакционо време Висок принос естара Развој континуалних процеса	Неповољан утицај слободних масних киселина и воде на ефикасност процеса Употреба катализатора само једном Отежана сепарација производа реакције Потребно сложено пречишћавање биодизела Неопходна обрада отпадних вода
Хетерогени базно катализовани процеси	Умерени реакциони услови (у неким случајевима) Мала цена катализатора (генерално) Коришћење отпадних и природних материјала за добијање катализатора Вишеструка употреба катализатора (са/без регенерације каталитичке активности) Лака сепарација производа реакције Једноставно пречишћавање биодизела Смањена количина отпадних вода Висок принос алкил-естара масних киселина Развој континуалних процеса	Већа количина катализатора Већа количина метанола Сложена припрема катализатора (у неким случајевима) Повишена температура и притисак реакције (у неким случајевима) Реактивација катализатора између реакционих циклуса Мала брзина реакције, тј, дуго реакционо време Мањи принос алкил-естара масних киселина (у неким случајевима)
Двостепени (кисело-базни и базно-базни) процеси	Коришћење уља са великим садржајем слободних масних киселина Умерени реакциони услови Мала количина метанола Мала количина катализатора Мала цена катализатора Брза естерификација слободних масних киселина катализована киселином и брза трансестерификација естерификованог уља катализована базом Елиминисање формирања сапуна Кратко реакционо време Висок принос алкил-естара масних киселина	Велики трошкови производње Неутрализација киселог катализатора после првог степена кисело-базног процеса Сложена сепарација производа реакције Сложено пречишћавање биодизела (у случају хомогених катализатора) Неопходна обрада отпадних вода

Наставак табеле 7.2

Метод трансестерификације	Предности	Недостаци
Некаталитички наткритични процеси	<p>Применљив за уља са високим садржајима слободних масних киселина и воде</p> <p>Велика брзина реакције</p> <p>Кратко реакционо време</p>	<p>Велика количина метанола</p> <p>Велики трошкови опреме</p> <p>Јако висока реакциона температура и притисак</p>
	<p>Једноставна сепарација производа реакције</p> <p>Нема потребе за пречишћавањем биодизела</p> <p>Лако издвајање глицерола</p> <p>Без формирања сапуна</p> <p>Без генерисања отпадних вода</p> <p>Побољшање процеса и квалитета производа употребом смеше алкохола</p> <p>Позитиван утицај додавања корастварача, којим се ублажавају реакциони услови</p> <p>Висок принос алкил-естара масних киселина</p>	<p>Велики утрошак енергије</p> <p>Могућа деградација добијених алкил-естара масних киселина</p>
Процеси катализоване ензимима	<p>Независни од садржаја слободних масних киселина и воде у уљу</p> <p>Умерени реакциони услови</p> <p>Стехиометријска количина метанола</p> <p>Мали трошкови енергије</p> <p>Могућност поновне употребе катализатора</p> <p>Једноставна сепарација производа реакције</p> <p>Непотребно пречишћавање биодизела</p> <p>Без генерисања отпадних вода</p> <p>Позитиван утицај додавања корастварача на стабилност ензима</p> <p>Развој континуалних процеса</p>	<p>Велика цена ензима</p> <p>Дуго реакционо време</p> <p>Мали принос алкил-естара масних киселина</p>

7.4. Оптимизација производње биодизела од уља ланика

На брзину реакције трансестерификације и принос алкил-естара масних киселина утичу примењени реакциони услови, као што су тип и количина катализатора, почетни молски однос алкохол:уље, температура реакције и време трајања реакције. Утврђивање њихових оптималних вредности посебно је значајно за побољшање процеса производње биодизела и смањење трошкова процеса. Корисне методе за оптимизацију процеса су статистичка

анализа и математичко моделовање, који се заснивају на комбинацији методологије површине са погодним експерименталним планом, која укључује нелинеарну регресију, и коришћењу софтверских пакета за статистичку обраду података. Ова статистичка метода је најчешће коришћена за оптимизацију хомогених базно катализованих процеса производње биодизела од уља ланика (Sáez-Bastante и сар. 2015; Yang и сар. 2015, 2016b; Wu и Leung 2011). Принос метил-естара масних киселина добијен трансестерификацијом уља ланика у присуству калијум-хидроксида оптимизован је коришћењем централног композитног плана (Yang и сар. 2015), централног композитног плана са аксијалним тачкама у центру страница (Yang и сар. 2016b) и плана ортогоналних низова (матрица OA16) (Wu и Leung 2011). У овим истраживањима анализирани су молски однос метанол:уље у опсегу од 4:1 до 10:1 (Wu и Leung 2011) и од 6:1 до 10:1 (Yang и сар. 2015, 2016b), количина калијум-хидроксида (рачуната на масу уља) у опсегу од 0,5% до 2% (Yang и сар. 2015; Wu и Leung 2011) и 0,75–1,75% (Yang и сар. 2016b), температура реакције у интервалу 30–50 °C (Yang и сар. 2015, 2016b) и 40–70 °C (Wu и Leung 2011) и време трајања реакције у опсегу од 20 min до 40 min (Yang и сар. 2015, 2016b) и 10–100 min (Wu и Leung 2011). Анализа варијанси је показала да су сви појединачни фактори имали статистички значајан утицај на принос метил-естара масних киселина, а најутицајнији линеарни члан у регресионим моделима је количина катализатора. Међутим, редослед значајности осталих фактора био је различит у различитим студијама, и то: време реакције > молски однос метанол:уље > температура реакције (Wu и Leung 2011) и температура > молски однос метанол:уље > време реакције (Yang и сар. 2015, 2016b). Статистички значајан утицај на принос метил-естара масних киселина има интеракција количине катализатора са реакционом температуром и молским односом метанол:уље и квадрат количине катализатора (Yang и сар. 2015, 2016b). Оптимални реакциони услови (молски однос метанол:уље, количина катализатора, температура реакције и време трајања реакције, редом) за постизање највећег приноса метил-естара масних киселина били су:

- 8:1; 1% калијум-хидроксида, 50 °C и 70 min (Wu и Leung 2011),
- 7,7:1, 1,5% калијум-хидроксида, 38,7 °C и 40 min (Yang и сар. 2015) и
- 6,9:1, 1,66% калијум-хидроксида, 33,6 °C и 40 min (Yang и сар. 2016b).

Саез-Бастанте (Sáez-Bastante) и сарадници су оптимизовали трансестерификацију уља ланика потпомогнуту ултразвуком, која је катализована калијум-хидроксидом у погледу садржаја метил-естара масних киселина и

садржаја ацилглицерола као одговора (Sáez-Bastante и сар. 2015). Они су користили експериментални план 3^2 са количином катализатора (0,8–1,2% од масе уља) и радним циклусом соникације (1–3) као процесним факторима. Коришћене су три реакционе методе: једноставна соникација, соникација и мешање током сваке фазе заустављања соникације на собној температури, соникација и мешање током сваке фазе заустављања соникације уз загревање на 50 °C . Количина катализатора је једини значајан фактор који је утицао на принос метил-естара масних киселина у реакцији изведеној уз соникацију и мешање на собној температури. Такође, утврђене су границе садржаја метил-естара масних киселина и садржаја ацилглицерола у зависности од стандарда ЕН 14214 за биодизел са минималним садржајем метил-естара масних киселина од 96,5%. Горње границе садржаја три- и диацилглицерола у свим случајевима су биле веће од стандардом прописаних захтева. Оптимална метода (соникација и мешање на собној температури) и услови реакције (1,2% калијум-хидроксид и 2 циклуса соникације) изабрани су на основу садржаја метил-естара масних киселина, садржаја ацилглицерола и потрошње енергије (Sáez-Bastante и сар. 2015).

Трансестерификација уља ланика у ултразвучном пољу је, такође, оптимизована у погледу количине калијум-хидроксида (1,0–2,0% од масе уља), молског односа метанол:уље (2:1–12:1) и времена трајања реакције (2–10 min) применом 3^3 Бокс-Бенкеновог плана са 5 централних тачака (Hoseini и сар. 2018). Према резултатима анализе варијанси, сви појединачни фактори процеса, као и интеракција реакционог времена са количином катализатора и молским односом метанол:уље и квадрат молског односа метанол:уље, имали су статистички значајан утицај на производњу биодизела. Оптимални реакциони услови добијени су решавањем регресионе полиномне једначине другог реда: количина калијум-хидроксида од 1,15%, молски однос метанол:уље од 10,18:1 и реакционо време од 7,33 min. Остварени принос биодизела при овим условима од 98,91% у сагласности је са предвиђеним приносом биодизела од 99,51% (Hoseini и сар. 2018).

Користећи централни композитни план, Суен и сарадници оптимизовали су наткритичну трансестерификацију уља ланика са 1-бутанолом у односу на молски однос алкохол:уље (10:1–60:1), реакциону температуру (280–320 °C) и време реакције (20–100 min) (Sun и сар. 2014b). Анализа и моделовање приноса бутил-естара масних киселина изведени су за два опсега времена реакције: 20–60 min и 30–100 min. Према резултатима анализе варијанси, у реакционом времену 20–60 min сви појединачни фактори процеса,

интеракција молског односа алкохол:уље са температуром и временом реакције, као и квадрат молског односа алкохол:уље и температуре имали су статистички значајан утицај на принос бутил-естара масних киселина на нивоу поузданости од 95%. Међутим, за случај дужег времена реакције (30–100 min), појединачни процесни фактори били су статистички безначајни, а само интеракција молског односа алкохол:уље са температуром и временом реакције, интеракција температуре са временом и квадрат молског односа алкохол:уље имали су статистички значајан утицај на принос бутил-естара масних киселина. Статистички критеријуми (*p*-вредност, одступање од модела и коефицијент детерминације) потврдили су добро слагање полиномног модела другог реда са експерименталним подацима за оба опсега времена реакције. Оптимални реакциони услови су: молски однос алкохол:уље од 40:1, температура од 305 °C и време реакције од 80 min под којим је постигнут највећи принос естара (87,6%) (Sun и сар. 2014b).

Статистичке методе оптимизације нису, до сада, коришћене за оцењивање утицаја реакционих услова на принос алкил-естара масних киселина у хетерогеним и ензимски катализованим процесима трансестерификације уља ланика. Међутим, традиционална метода, која подразумева промену једног фактора при константним осталим факторима, иако дуготрајна, коришћена је за оптимизацију хомогено катализоване трансестерификације уља ланика (Yang и сар. 2016a). У овом истраживању, проучавани су ефекти молског односа метанол:уље (6:1–10:1), температуре реакције (30–50 °C), количине катализатора (0,75–1,75%) и времена реакције (20–40 min) на принос метил-естара масних киселина у реакцији трансестерификације уља ланика катализованом калијум-хидроксидом. Генерално, принос метил-естара масних киселина повећава се са повећањем свих процесних фактора до одређеног нивоа, након чега се он смањује као резултат стварања сапуна у присуству веће количине катализатора, испаравања метанола при вишој температури или стварања емулзије која отежава одвајање фаза при већој количини алкохола. Оптимални реакциони услови су: молски однос метанол:уље од 8:1, количина калијум-хидроксида од 1,3%, температура реакције од 40 °C и време трајања реакције од 40 min, под којим је добијен највећи принос метил-естара масних киселина од 96,3% (Yang и сар. 2016a).

Трансестерификација уља ланика катализована баријум-, стронцијум-, калцијум- и магнезијум-оксидом оптимизирана је у погледу молског односа метанол:уље (у опсегу од 3:1 до 15:1), количине катализатора (0,25–2% од масе уља), реакционе температуре (40–130 °C) и времена реакције (0,5–3 h)

(Patil и сар. 2009). Брзина реакције и принос метил-естара масних киселина најпре се повећавају са повећањем количине метанола, а затим се смањују. Оптимални молски однос метанол:уље је 9:1 за баријум-оксид, 12:1 за стронцијум-оксид и 15:1 за калцијум- и магнезијум-оксид. Утицај количине катализатора на принос метил-естара масних киселина је мање значајан. При нижој количини катализатора, принос метил-естара масних киселина се повећава са повећањем количине катализатора, а затим остаје исти или се благо смањује, што се приписује ограничењу преноса масе које постаје доминантно при већој количини катализатора. Оптимална количина катализатора је 0,5% за стронцијум- и калцијум-оксид и 1% за баријум- и магнезијум-оксид. Температура има значајан утицај на принос метил-естара масних киселина који се повећава са повећањем температуре реакције до одређеног нивоа, а затим смањује. Оптимална температура реакције је 60 °C за стронцијум-оксид, 80 °C за магнезијум-оксид и 100 °C за баријум- и калцијум-оксид. Што се тиче времена трајања реакције, највећи принос биодизела постигнут је за време реакције од 180 min (баријум-оксид), 120 min (стронцијум-оксид) и 90 min (калцијум- и магнезијум-оксид). Очигледно је да је каталитичка активност употребљеног катализатора утицала на оптималне реакционе услове и максимални принос метил-естара масних киселина који је нижи за трансестерификацију катализовану калцијум-оксидом (33%) и магнезијум-оксидом (30%), а већи за каталитички активније стронцијум-оксид (82%) и баријум-оксид (84%) (Patil и сар. 2009). Сличан утицај молског односа метанол:уље (у опсегу 6:1–18:1), количине катализатора (0,25–2%, на основу масе уља), температуре реакције (25–75 °C) и времена трајања реакције (1–6 h) запажен је за трансестерификацију уља ланика катализовану комерцијалним калцијум-оксидом и катализаторима добијеним од љуске јајета и љуштура јастога (Hangun-Balkir 2016). Оптимални реакциони услови за постизање највећег приноса метил-естара масних киселина јесу: молски однос метанол:уље од 12:1, количина катализатора од 1% и реакциона температура од 65 °C.

Патил и сарадници оптимизовали су трансестерификацију уља ланика потпомогнуту микроталасним зрачењем у односу на молски однос метанол:уље, количину катализатора и време реакције у присуству хомогених (калијум- и натријум-хидроксид) и хетерогених (баријум- и стронцијум-оксид) катализатора (Patil и сар. 2010а). У примењеном опсегу молског односа метанол:уље (6:1–15:1), са свим коришћеним катализаторима, принос метил-естара масних киселина повећава се са повећањем молског односа метанол:уље до 9:1, након чега се принос метил-естара масних киселина

смањује као резултат повећане растворљивости глицерола и отежаног раздвајања фаза. Због тога је молски однос метанол:уље од 9:1 изабран као оптималан и за хомогене и за хетерогене катализаторе. Утицај количине катализатора истраживан је у опсегу од 0,5% до 2% (од масе уља). Као оптималне количине калијум-, односно натријум-хидроксида одабране су 0,5%, односно 1%, док су за баријум-, односно стронцијум-оксид оптималне количине 1,5%, односно 2%. Веће количине алкалних хидроксида доводе до реакције сапонификације која смањује синтезу метил-естара масних киселина, док су веће количине хетерогених катализатора допринеле повећању каталитички активних места, што је фаворизовало синтезу метил-естара масних киселина. Време реакције позитивно је утицало на принос метил-естара масних киселина, а оптимално време трајања реакције за калијум- и натријум-хидроксид је краће (1 min) него за баријум- и стронцијум-оксид (4 min). Дуже време реакције за хетерогену катализовану трансестерификацију приписује се малој способности продирања микроталаса кроз чврсти катализатор у поређењу са течном фазом (Patil и сар. 2010a).

Трансестерификација уља ланика у присуству наноштапића перовскита $\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$, ширине 200–500 nm и дужине 2–3 μm , оптимизована је у односу на молски однос метанол:уље (12:1 до 48:1), количину катализатора (1% до 9% од масе уља), реакциону температуру (60 °C до 120 °C) и време трајања реакције (4 h до 16 h) (Man и сар. 2012). Изузев реакционе температуре, повећање свих процесних фактора доводи до повећања конверзије уља, а тај ефекат је изражен при њиховим нижим вредностима. У интензивним реакционим условима (молски однос метанол:уље већи од 26:1, количина катализатора већа од 6% и време трајања реакције дуже од 8 h) принос метил-естара масних киселина углавном је остао исти. Реакциона температура у примењеном опсегу не утиче на конверзију уља и принос метил-естара масних киселина, па је закључено да је њена оптимална вредност 60 °C. Под утврђеним оптималним реакционим условима (молски однос метанол:уље од 36:1, количина катализатора од 6%, температура реакције од 60 °C и време трајања реакције од 6 h) добија се највећи принос метил-естара масних киселина од 93%.

Централни композитни план, у комбинацији са методологијом површине одзива, коришћен је и за оптимизацију производње биодизела од уља ланика у присуству магнетног нанокатализатора $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ типа језгро-љуска (Rahimi и сар. 2021). Оптимизација је извршена у два одвојена корака; најпре су оптимизовани процесни фактори које утичу на перформансе катализатора,

а затим услови реакције трансестерификације уља ланика метанолом у присуству овог нанокатализатора. У првом кораку, истражен је утицај три променљиве – температура калцинације, време трајања калцинације и садржај активне компоненте (MgO) на каталитичке перформансе магнетног нанокатализатора. Највећу каталитичку активност има магнетни нанокатализатор са 55,25% магнезијум-оксида у односу на Fe₂O₃-SiO₂, који је калцинисан на 650 °C у трајању од 2,29 h. Са овим магнетним нанокатализатором, највећи степен конверзије (99%) постигнут је за време реакције од 4,1 h при молском односу метанола:уље од 12:1, количини катализатора према маси уља од 4,9% и реакционој температури од 70 °C. Магнетни нанокатализатор може да се лако уклони из реакционе смеше магнетом, а своју каталитичку активност задржава у четири узастопно поновљена циклуса.

Наткритична трансестерификација уља ланика оптимизована је у односу на молски однос алкохол:уље, температуру реакције, време реакције и однос корастварач:уље (Murraneni и сар. 2012; Patil и сар. 2010b; Sun и сар. 2014c). Две истраживачке групе (Murraneni и сар. 2012; Patil и сар. 2010b) спровеле су свеобухватна истраживања која су укључивала утицај свих наведених реакционих услова на приносе етил- и метил-естара масних киселина у етанолизи и метанолизи ланика уља, редом, у присуству хексана као корастварача. Сви процесни фактори позитивно су утицали на приносе метил- и етил-естара масних киселина до одређене вредности, после које или нису утицали на њихов принос или су довели до његовог смањења ако је количина алкохола већа од оптималне (Murraneni и сар. 2012; Patil и сар. 2010b). Додатак мале количине хексана значајно је повећао приносе метил- и етил-естара масних киселина (Murraneni и сар. 2012; Patil и сар. 2010b), при чему је оптимални однос корастварач:уље износио 0,2% (Murraneni и сар. 2012) и 0,3% (Patil и сар. 2010b). Повећање молског односа алкохол:уље са 25:1 на 45:1 побољшало је приносе метил- и етил-естара масних киселина, али се он смањује при већој количини алкохола (Murraneni и сар. 2012; Patil и сар. 2010b). Поред тога, ефикасност раздвајања етил-естара масних киселина смањен је при већој количини етанола (Murraneni и сар. 2012). Значајно повећање приноса естара масних киселина са порастом температуре запажено је на ниској температури (мало изнад критичне температуре алкохола), а њихов највећи принос добијен је на 290 °C (Patil и сар. 2010b) и 295 °C (Murraneni и сар. 2012). Дуже реакционо време позитивно је утицало на процес етанолIZE, омогућавајући завршетак реакције и постизање већег приноса етил-естара масних киселина (Murraneni и сар. 2012). Као оптимално време реакције изабрано је 20 min, а максимално постигнути

принос етил-естара масних киселина био је 85% (Murpaneni и сар. 2012). Дуже време трајања реакције потребно је да би се постигао највећи принос метил-естара масних киселина (око 88% за 40 min) (Patil-и сар. 2010b). Трансестерификација уља ланика метанолом, етанолом и 1-бутанолом оптимизована је у погледу температуре реакције и времена, док је почетни молски однос алкохол:уље од 40:1 био константан (Sun и сар. 2014c). Повећање реакционе температуре довело је до већег приноса метил- и етил-естара масних киселина, што је потврђено већим вредностима константе равнотеже. Утицај реакционог времена проучаван је у опсегу од 5 min до 60 min. Принос метил- и етил-естара масних киселина најпре се повећавао са повећањем времена реакције, а затим смањивао услед њиховог термичког разлагања. Оптимална температура и време трајања реакције за постизање највећег приноса метил-, етил- и бутил-естара били су 300 °C, 310 °C и 310 °C и 25 min, 30 min и 45 min, редом.

Субкритична трансестерификација уља ланика у присуству калијум-хидроксида као катализатора и хексана као корастварача проучавана је у различитим реакционим условима (Patil и сар. 2010b). Запажен је исти утицај молског односа метанол:уље, температуре и времена трајања реакције и количине корастварача као и у случају наткритичне реакције, с тим што су оптимални реакциони услови били умеренији (молски однос метанол:уље од 30:1, температура од 180 °C и време трајања реакције од 20 min) под којим је постигнут принос метил-естара масних киселина већи од 90%.

Двостепени процес синтезе метил-естара масних киселина од уља ланика укључује естерификацију слободних масних киселина у уљу, катализовану сумпорном киселином, и трансестерификацију естерификованог уља катализовану натријум-хидроксидом (Karčauskiene и сар. 2014). Истраживања су обухватила утицај метанола и количине катализатора на концентрацију слободних масних киселина у уљу ланика у првој фази, односно на принос метил-естара масних киселина у другој фази. Киселост уља смањивала се са повећањем количине метанола до 6% (од масе уља), а сумпорне киселине до 1% (од масе уља); изнад ових количина метанола и катализатора, киселост уља је благо расла. Стога су, као оптимални услови за естерификацију слободних масних киселина, одређени 6% метанола, 1% сумпорне киселине и време трајања прве процесне фазе од 2 h; при овим реакционим условима, киселост уља је смањена на 0,3%. За оптимизацију друге фазе спроведене су две серије истраживања. У првој серији, количине метанола и натријум-хидроксида вариране су између 10–17% и 0,3–0,8%, редом, али добијени

принос метил-естара масних киселина у свим примењеним реакционим условима није прешао 90,5% што је испод захтева стандарда квалитета за биодизел (96,5%). Пошто су веће количине катализатора и метанола неповољне због стварања сапуна и негативног утицаја на равнотежу реакције, извршена је друга серија истраживања у циљу оптимизације количине метанола, односно натријум-хидроксида у опсегу 4–7%, односно 0,1–0,3%. Уочен је позитиван утицај оба процесна фактора на принос метил-естара масних киселина, а највећи принос (97,5%) добијен је при 6% метанола и 0,3% натријум-хидроксида.

7.5. Моделовање кинетике реакције трансестерификације уља ланика

Трансестерификација уља ланика често је истраживана у циљу развоја процеса синтезе алкил-естара масних киселина, утврђивања утицаја процесних параметара на принос естара и њихове оптимизације ради максимизирања приноса естара, као и одређивања физичкохемијских и горивих својстава добијеног биодизела. С друге стране, упркос чињеници да је познавање кинетике реакције трансестерификације важно за пројектовање, контролу и побољшање процеса, као и ефикасно коришћење енергије, она је ретко истраживана (Hangun-Balkir 2016; Patil и сар. 2011).

У досадашњим истраживањима проучавана је кинетика хетерогене базно катализоване трансестерификације уља ланика користећи укупну стехиометријску једначину ове реакције:



где А, В, С и D представљају триацилглицероле, метанол, метил-естере масних киселина и глицерол, редом, и општу једначину за брзину реакције:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \quad (2)$$

где је: C_A и C_B – концентрације А и В, редом, t – време, k – константа брзине реакције, a и b – ред реакције у односу на А и В, редом.

Увођењем степена конверзије триацилглицерола, x_A , једначина (2) се трансформише у једначину (3):

$$-\frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}^{a+b-1} (1-x_A)^a (M-3x_A)^b \quad (3)$$

где је: C_{A0} и C_{B0} – почетне концентрације А и В, редом, $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$, $C_B = C_{B0}(M - x_A)$ – актуелне концентрације А и В, редом, и $M = C_{B0}/C_{A0}$ – почетни молски однос метанол:уље.

Хангун-Балкир је истраживао кинетику трансестерификације уља ланика, катализовану отпадном љуштуром јастога у количини од 1% (од масе уља), при молском односу метанол:уље 12:1 и на температурама 50 °C, 65 °C и 70 °C (Hangun-Balkir 2016). Он је утврдио да реакција следи кинетику псеудо-првог реда у односу на триацилглицероле, јер је метанол био у вишку и није утицао на брзину реакције:

$$-\ln(1 - x_A) = kt \quad (4)$$

Преглед вредности енергије активације трансестерификације различитих уља у присуству различитих чврстих катализатора претпостављајући кинетику реакције псеудо-првог реда у односу на триацилглицероле дат је у табели 7.3.

Табела 7.3 Енергија активације трансестерификације различитих уља у присуству базних чврстих катализатора претпостављајући кинетику псеудо-првог реда у односу на триацилглицероле

Сировина	Катализатор	Енергија активације, kJ/mol	Референца
Сунцокретово уље	Баријум-хидроксид	32,2	Stamenković и сар. (2014)
Коришћено уље	Смола модификована гвожђе(III)-хлоридом	35,51	Ма и сар. (2017)
Отпадна свињска маст	Негашени креч (калцијум-оксид)	59,1	Stojković и сар. (2016b)
Уље ланика	Отпадна љуштурска јастога	62,5	Hangun-Balkir (2016)
Уље палме	Чврст калијум-хидроксид	79,1	Zhang и сар. (2010)
Коришћено уље	Калцинисана љуштурска пуџа	79,0	Birla и сар. (2012)
Кукурузно уље	Чврст калијум-хидроксид	83,3	Sun и сар. (2014a)

На основу утврђених кинетичких константи и Аренијусове (Arrhenius) једначине, енергија активације и предекспоненцијални фактор за реакцију трансестерификације уља ланика, катализовану љуштуром јастога, износили су 62,5 kJ/mol и $7,62 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$, редом. Израчуната вредност енергија активације је мања од вредности за реакције кукурузног уља (83,3 kJ/mol) (Sun и сар. 2014a) и уља палме (79,1 kJ/mol) (Zhang и сар. 2010) са диметил-карбонатом као ацил-акцептором у присуству чврстог калијум-хидроксида и трансестерификацију коришћеног уља (79 kJ/mol), катализовану калциниса-

ном љуштуром пужа (Birla и сар. 2012), али је већа од вредности за трансестерификацију свињске масти (59,1 kJ/mol) (Stojković и сар. 2016b), сунцокретовог уља (32,2 kJ/mol) (Stamenković и сар. 2014) и кукурузног уља (35,51 kJ/mol) (Ma и сар. 2017) у присуству негашеног креча, баријум-хидроксида и смоле модификоване гвожђе(III)-хлоридом, редом. На вредности енергије активације утичу својства катализатора (Ma и сар. 2017) и степен незасићености и дужина угљоводоничног ланца масних киселина ацилглицерола уља (Pinzi и сар. 2011b; Sáez-Bastante и сар. 2014). Пошто су за синтезу метил-естара масних киселина коришћене различите сировине, добијене вредности енергије активације се не могу упоређивати.

Патил и сарадници проучавали су кинетику трансестерификације уља ланика у присуству баријум-, стронцијум-, калцијум- и магнезијум-оксида, при чему је реакциона смеша загревана конвенционално и микроталасним зрачењем (Patil и сар. 2011). Кинетику реакције описују осам модела са различитим вредностима реда реакције у односу на триацилглицероле и метанол у опсегу од 0 до 2. Једначине кинетичког модела након интеграције трансформисане су у линеарне облике са циљем да се утврди најпоузданији кинетички модел и константа брзине реакције (из нагиба праве линије). Најбољи кинетички модел је изабран на основу највеће вредности коефицијента детерминације линеарних зависности. Конвенционална трансестерификација катализована баријум- и стронцијум-оксидом је реакција укупног трећег реда, односно другог реда у односу на триацилглицероле и првог реда у односу на метанол (табела 7.4). За оба катализатора утврђене су највеће вредности константе брзине реакције од $0,0526 \text{ g}^2/(\text{mol}^2 \text{ min}^1)$ и $0,0493 \text{ g}^2/(\text{mol}^2 \text{ min}^1)$, што је у складу са њиховом највишом каталитичком активношћу. Трансестерификација катализована магнезијум-оксидом је реакција укупног другог реда (са нултим редом у односу на метанол), а вредност константе брзине реакције је $0,0463 \text{ g}/(\text{mol min})$. Конвенционална трансестерификација катализована калцијум-оксидом је укупног првог реда, а вредност константе брзине реакције је $0,0006 \text{ min}^{-1}$.

Због мање каталитичке активности магнезијум- и калцијум-оксида у примењеним реакционим условима, кинетика трансестерификације уља ланика, потпомогнуте микроталасним зрачењем, проучавана је само у присуству баријум- и стронцијум-оксида као катализатора. Кинетички модел за трансестерификацију катализовану баријум-оксидом је исти као у случају конвенционалног загревања, док је кинетички модел за трансестерификацију катализовану стронцијум-оксидом базира на укупном другом реду реакције (нулти ред у односу на метанол). Вредности константи брзине реакције за

трансестерификацију катализовану баријум- и стронцијум-оксидом су $5,195 \text{ g}^2/(\text{mol}^2 \text{ min}^1)$ и $1,584 \text{ g}/(\text{mol}^1 \text{ min}^1)$, које су знатно веће (99 и 32 пута) у поређењу са вредностима за реакције изведене уз конвенционално загревање, што је потврђено краћим временом трајања реакције потпомогнуте микроталасним зрачењем (Patil и сар. 2011).

Табела 7.4 Ред реакције трансестерификације уља ланика у присуству баријум-, стронцијум-, калцијум- и магнезијум-оксида у односу на триацил-глицероле и метанол (конвенционално загревање)

Катализатор	Ред реакције у односу на		Кинетички модел	Константа брзине реакције
	Триацил-глицероле	Метанол		
Баријум-оксид ^а	2	1	$\frac{1}{M-3} \left[\frac{x_A}{1-x_A} - \frac{3}{M-3} \ln \left(\frac{M-3x_A}{1-x_A} \right) \right] = kC_{A0}^2 t$	$0,0526 \text{ g}^2/(\text{mol}^2 \text{ min})$
Стронцијум-оксид ^б	2	1		$0,0493 \text{ g}^2/(\text{mol}^2 \text{ min})$
Магнезијум-оксид	2	0	$\frac{x_A}{1-x_A} = kC_{A0} t$	$0,0463 \text{ g}/(\text{mol min})$
Калцијум-оксид	0	1	$-\frac{1}{3} \ln \left(\frac{M-3x_A}{M} \right) = kt$	$0,0006 \text{ min}^{-1}$

k – константа брзине реакције, M – молски однос метанол/уље, t – време и x_A – степен конверзије триацилглицерола.

^а Исти ред реакције одређен је за трансестерификацију потпомогнуту микроталасним зрачењем. ^б Укупни други ред реакције (нулти ред у односу на метанол) одређен је за трансестерификацију потпомогнуту микроталасним зрачењем.

7.6. Горива својства биодизела од уља ланика

7.6.1. Физичкохемијска својства биодизела од уља ланика

Да би се комерцијално користио као гориво у дизел моторима, биодизел на бази уља ланика мора да задовољи спецификације стандарда квалитета биодизел, као што су ЕН 14214 у Европској заједници или АСТМ Д6751 у Сједињеним Америчким Државама. Нека стандардна својства биодизела, као што су: јодни број, цетански број, вискозност, тачка замућења, садржај метил-естара линоленске киселине и садржај полинезасићених метил-естара, повезане су са садржајем естара масних киселина и дужином угљоводоничног ланца и степеном незасићености масних киселина, док на друга својства, као што су: киселински број, тачка паљења и садржај воде, метанола, метала и глицерола, утиче процес производње и пречишћавања биодизела, као и транспорт и складиштење биодизела (Ciubota-Rosie и сар. 2013). Својства

биодизела од уља ланика, наведена у литератури, приказана су у табелама 7.5-7.8, заједно са захтевима стандарда ЕН 14214 за биодизел. Генерално, многа својства задовољавају стандард квалитета биодизела, са изузетком вредности јодног броја, садржаја метил-естара линоленске киселине и садржаја полинезасићених метил-естара (са четири или више двоструких веза), цетанског броја, вискозности и тачке филтрабилности.

Значајан параметар перформанси биодизела је јодни број, као мера степена незасићености биодизела, који утиче на његову стабилност током употребе и складиштења. Горња граница вредности јодног броја у стандарду ЕН 14214 је 120 g J₂/100 g, док стандард АСТМ Д6751 не укључује овај параметар као захтев квалитета. На основу објављених података, вредност јодног броја биодизела на бази уља ланика премашује европску граничну вредност и креће се у опсегу од 142 g J₂/100 g (Moser 2016) до 166,2 g J₂/100 g (Yang и сар. 2016а) као резултат великог садржаја естара полинезасићених масних киселина (Moser 2016). Изузетно, Они (Oni) и Олуватосин (Oluwatosin) објавили су знатно нижу вредност јодног броја (81,7 g J₂/100 g) биодизела на бази уља ланика без објашњења могућег узрока и без представљања маснокиселинског састава метил-естара овог биодизела (Oni и Oluwatosin 2020). Према вредностима јодног броја уља ланика, очекује се да биодизел произведен од овог уља неће задовољити захтев квалитета по питању јодног броја. Чини се да питање јодног броја уља ланика и биодизела произведеног од њега није толико значајно. Наиме, неки истраживачи тврде да ограничење вредности јодног броја према стандарду ЕН 14214 није неопходно (Costenoble и сар. 2008), јер се потребна оксидациона стабилност може обезбедити додавањем одговарајућих адитива у произведени биодизел (Li и сар. 2010b). Смањење вредности јодног броја испод граничне вредности могло би се постићи и намешавањем метил-естара масних киселина од уља ланика и метил-естара масних киселина од свињске масти (Lebedevas и сар. 2010, 2013; Zaleckas и сар. 2012), говеђег лоја (Sendžikiene и сар. 2012) и коришћеног јестивог уља (Zaleckas и сар. 2012). Смеша метил-естара масних киселина од уља ланика и говеђег лоја у масеном односу 1:4 има вредност јодног броја од 74 g J₂/100 g (Sendžikiene и сар. 2012), док је вредност јодног броја смеше са 32% и 50% метил-естара свињске масти 118 g J₂/100 g (Lebedevas и сар. 2010, 2013), односно 109,8–113,3 g J₂/100 g (у зависности од сорте ланика) (Zaleckas и сар. 2012). Нешто већа је вредност јодног броја мешавине метил-естара масних киселина на бази уља озиме и јаре сорте ланика (60%) и коришћеног уља (40%) (118,4 g J₂/100 g, односно 119,5 g J₂/100 g) (Zaleckas и сар. 2012).

Табела 7.5 Својства биодизела од уља ланика, добијеног трансестерификацијом у присуству калијум-хидроксида

Својство	Количина катализатора (% од масе уља)/алкохол (М – метанол и Е – етанол)																ЕН 14214
	1		1,3		1,15		1		1,5		1,2		0,9+0,4 ^В		0,9+0,4 ^В		ЛИМИТ
	Е	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	М	МИН/МАКС
Естри, %	98,5	98,5	98,5	98,5	94,53	99,37	97,1	97,1	97,1	97,1	97,1	97,1	97,6	97,6	97,7	97,7	96,5 мин
Густина (15 °С), kg/m ³			887,6	883	843	870	864	864	843	870	864	864	865	890 ^В -897 ^В	864	864	860/900
Вискозност (40 °С), mm ² /s	4,48	3,9	3,9	4,01	4,54	4,10	3,7	3,7	4,54	4,10	3,7	3,7	4,8	4,7 ^В -5,42 ^Г	4,7	4,7	3,50/5,00
Тачка паљења, °С		152	152	154	133	139	180	180	133	139	180	180	185	128	128	128	101 мин
Сумпор, mg/kg	3		3,6										18	9	9	9	10 макс
Цетански број	-	427	427	46								51,3	51,5	52	52	52	51 мин
Вода, mg/kg						398							350	440	450	450	500 макс
Оксидациона стабилност (110 °С), h	2,9		1,9										7,6	6,8 ^В -1,45 ^В	6,5	8,0 мин	
Киселински број, mg КОН/g	0,41	0,25	0,25	0,27		0,354							0,38	0,3 ^В -1 ^В	0,45	0,50 макс	
Јодни број, g J ₂ /100 g	144		166,2										118	118	74	120 макс	
Метанол, %			<0,01	<0,01									0,15	0,18	0,17	0,20 макс	
Моноацилглицероли, %			0,1999						0,78	0,56			0,48	0,5		0,80 макс	
Диацилглицероли, %			<0,09						1,02	0,25			0,1	0,1		0,20 макс	
Триацилглицероли, %			<0,001						2,23	0,40			0,1	0,05		0,20 макс	
Слободни глицерол, %			<0,001										0,05	0,02	0,02	0,02 макс	
Укупни глицерол, %			0,055	0,175		0,26			0,99	0,26			0,3	0,2	0,25	0,25 макс	
Метали I групе (Na+K), mg/kg			<1,0										4,5			5,0 макс	
Метали II групе (Ca+Mg), mg/kg	0		0,31													5,0 макс	
Фосфор, mg/kg			<2,0													4,0 макс	
Резидуални угљеник, %			0,003	0,02		0,08										0,25 <0,3	
Укупна контаминација, mg/kg																19 <24	
Метил-естри линоленске киселине, %		32,7	32,7		38,09	36,21										8,9 <12	
Полинезасићеност, %			1,27													<1	
Тачка филтрабилности, °С	-3															-5,5	
Тачка замућења, °С	2		-1,6	-2												-	
Тачка течења, °С	-4			-6												-	
Референца ^а	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9								

Наставак табеле 7.5

Својство	Количина катализатора (% од масе уља)/алкохол							ЕН 14214 лимит мин/макс
	1,5 и 2							
	М ^а	М ^б	М ^в	М ^ж	М ^з	М ^и	М ^ј	
Густина (15 °C), kg/m ³	884±2,83	885,5±3,5						860/900
Вискозност (40 °C), mm ² /s	6,27±0,22 ^а	6,75±0,35 ^а						3,50/5,00
Киселински број, mg КОН/g	0,11±0,04	0,43±0,13						0,50 макс
Јодни број, g J ₂ /100 g	153,5±2,12	154±1,4						120 макс
Метанол, %	<0,1±0	<0,1±0						0,20 макс
Слободни глицерол, %	<0,01±0	<0,01±0						0,02 макс
Укупни глицерол, %	0,05±0	0,19±0,02						0,25 макс
Тачка филтрабилности, °C	-6±1,41	-4,5±2,12	-3	-7	-9	-11	-13	-5 макс
Тачка замућења, °C			3	3	3	3	3	-
Тачка течјења, °C			-4	-6	-9	-12	<-18	-
Референца ^и			P10					

^а Свеже естри, ^б Естри чувани 14 месеци, ^в Смеша стара уља ланика (68%) и свињске масти (32%), ^г Смеша стара уља ланика и говеђег лоја, масени однос 1:4, ^д Киселински број уља 3 mg КОН/g, ^е Киселински број уља 6 mg КОН/g, ^ж Б100, ^з Б80, ^и Б60, ^ј В40, ^к Киселински број уља 20 mg КОН/g, и P1 – Moser и Vaughn (2010); P2 – Yang и сар. (2016b), P3 – Yang и сар. (2016a), P4 – Hosseini и сар. (2018), P5 – Wu и Leung (2011), P6 – Sáez-Bastante и сар. (2015), P7 – Lebedevas и сар. (2010), P8 – Lebedevas и сар. (2013), и P9 – Sendžikienė и сар. (2012) и P10 – Fröhlich и Rice (2005).

Табела 7.6 Својства пречишћеног биодизела од уља ланика, добијеног трансестерификацијом у присуству натријум-хидроксида

Својства	Количина катализатора (% од масе уља)							ЕН 14214	
	-a	-b	-B	-r	0,5 ^h	0,5 ^b	0,5 ^c	0,5 ^c	ЛИМИТ мин/макс
Естри, %	96,5	96,8	96,5	96,6					96,5 мин
Густина (15 °C), kg/m ³	883	883	884	884					860/900
Вискозност (40 °C), mm ² /s	4,4	4,38	4,38	4,36	4,37	4,32	4,29	2,76	3,50/5,00
Тачка паљења, °C						172		50	101 мин
Сумпор, mg/kg								3,66	10 макс
Вода, mg/kg	320	330	310	315					500 макс
Оксидациона стабилност (110 °C), h	4,6	3,98	5,03	4,08	0,9±0	0,6±0		3,5	8,0 мин
Киселински број, mg КОН/g	0,4	0,37	0,48	0,47					0,50 макс
Јодни број, g J ₂ /100 g	109,8	113,3	118,4	119,5					120 макс
Моноацилглицероли, %	0,36	0,52	0,35	0,38					0,80 макс
Диацилглицероли, %	0,008	0,02	0,1	0,06					0,20 макс
Триацилглицероли, %	0,002	0,003	0,006	0,0004					0,20 макс
Укупни глицерол, %	0,24	0,23	0,18	0,11					0,25 макс
Метил-естри линоленске киселине, %	10,6	10,9	11,3	11,5					<12
Тачка филтрабилности, °C					0±0	1,1±0,6	-1,1±0,6	-28	-5 макс
Тачка замућења, °C	6	4,6	0,8	1,4	3,3±0	2,7±0	1,4±0,3	-15	-
Референца	Zaleskas и сар. (2012)							Soriano и Naranı (2012)	

Наставак табеле 7.6

Својства	Количина катализатора (% од масе уља)										ЕН 14214	
	NaOH (0,5%)	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	лимит мин/макс
Естри, %	97,5											96,5 мин
Густина (15 °C), kg/m ³	886	885,6	836	842,7	850,1	872,6	831,7	843,3				860/900
Вискозност (40 °C), mm ² /s	4,38	5,20	2,755	3,015	3,077	5,01	3,38	3,61				3,50/5,00
Тачка паљења, °C	>140	202	168	171	176	159,5	79,2	92,2				101 мин
Сумпор, mg/kg		0,59										10 макс
Цветански број	51					55	44	45				51 мин
Вола, mg/kg		120										500 макс
Оксидациона стабилност (110 °C), h		1,3-2,2				12,36						8,0 мин
Киселински број, mg KOH/g		0,36										0,50 макс
Јодни број, g J ₂ /100 g		154				81,7						120 макс
Резидуални угљеник, %		0,019										<0,3
Тачка филтрабилности, °C	-10	-3				15	6	7				-5 макс
Тачка замућења, °C		3				5	1	3				-
Тачка течења, °C						3						-
Топлотна моћ, MJ/kg		36,75	37,47	37,39	37,20	40,86	44,61	44,93				-
Референца	Yıldızhan и Serin (2015)	Özçelik сар. (2015)	Özçelik сар. (2015) ^ж	Özçelik сар. (2015) ^и	Özçelik сар. (2015) ^ј	Oni и Oluwatosin (2015) ^к	Oni и Oluwatosin (2020) ^л	Oni и Oluwatosin (2020) ^м	Oni и Oluwatosin (2020) ^н	Oni и Oluwatosin (2020) ^о	Oni и Oluwatosin (2020) ^п	

^а Уље јаре сорте ланика (50%) и свињске масти (50%). ^б Уље озиме сорте ланика (50%) и свињске масти (50%). ^в Уље јаре сорте ланика (60%) и коришћеног уља (40%). ^г Уље озиме сорте ланика (60%) и коришћеног уља (40%). ^д Девичанско уље. ^е Хладно пресовано уље. ^ж Топло пресовано уље. ^з Б7, ^и Б20, ^ј Б30, ^к Б10.

Табела 7.7 Својства биодизела од уља ланика, добијеног трансестерификацијом у присуству алкалних алкоксида и оксида земноалкалних метала

Својства	Катализатор (% од масе уља)/алкохол							ЕН 14214 лимит мин/макс
	CH ₃ OK (0,1:1)	CH ₃ ONa (1%)	CH ₃ ONa (0,5%)	CaO (1%)	CaO (1%)	BaO (1%)	SrO (2%)	
Естри, %	97,5			>91				96,5 мин
Густина (15 °C), kg/m ³	888			880	880	870-880	870-880	860/900
Вискозност (40 °C), mm ² /s	4,3	4,15±0,01	4,37±0,01	3,1	4,0	2,9-3,15	3,9-4,09	3,50/5,00
Тачка паљења, °C	152		179±2			132-140		101 мин
Сумпор, mg/kg	0,57	3						10 макс
Цетански број	42,76	52,8						51 мин
Вода, mg/kg	120		355±1					500 макс
Оксидациона стабилност (110 °C), h	1,3	2,5±0,1	2,7±0					8,0 мин
Киселински број, mg KOH/g	0,15	0,31±0,01	0,04±0,01					0,50 макс
Јодни број, g I ₂ /100 g	152	151	142					120 макс
Метанол, %	0,0121							0,20 макс
Моноацилглицероли, %	0,579							0,80 макс
Диацилглицероли, %	0,171							0,20 макс
Триацилглицероли, %	0,107							0,20 макс
Слободни глицерол, %	0,006		0,005					0,02 макс
Укупни глицерол, %	0,189		0,152					0,25 макс
Група I метала (Na+K), mg/kg	0,11							5,0 макс
Група II метала (Ca+Mg), mg/kg	0,16							5,0 макс
Фосфор, mg/kg	<0,1	0						4,0 макс
Резидуални угљеник, %	0,019							<0,3
Укупна контаминација, mg/kg	7,3							<24
Метил-естри линоленске киселине, %	34,2							<12
Полинезасићеност (≥ 4 двоструке везе), %	2,08							<1
Тачка филтрабилности, °C	-4	-3±1	0					-5 макс
Тачка замућења, °C	0	3±1	4,1±0,1					-
Тачка течења, °C		-4±1	0	-10	-10	-11 - (-8)	-10 - (-8)	-
Топлотна моћ, MJ/kg				42	45	45,05-46,15	44,96-45,10	-
Референца	P1	P2	P3	P4	P5	P5	P7	

^a P1 – Ciubota-Rosie и сар. (2013), P2 – Moser и Vaughn (2010), P3 – Moser (2016), P4 – Hangan-Balkir (2016), P5 – Perea и сар. (2016), P6 – Patil и Deng (2009) и P – Patil и сар. (2010a)

Табела 7.8 Својства пречишћеног биодизела од уља ланика добијеног трансестерификацијом накритичним и субкритичним алкохолима

Својство	Накритични услови												Суб-критични услови	ЕН лимит мин/макс			
	Б ^a	М	Е	М:Б (3:1)	М:Б (2:1)	М:Б (1:1)	М:Б (1:2)	М:Б (1:1)	М:Б (1:2)	Е:Б (3:1)	Е:Б (2:1)	Е:Б (1:1)			Е:Б (1:2)	М	Е
Густина (15 °C), kg/m ³	880-900	880-900	870-900	900	900	930	920	920	920	920	920	930	930	886-900	870-890	881-890	860/900
Вискозност (40 °C), mm ² /s	4,95-5,21	4,25-4,36	4,95-4,96	5,68	6,76	9,57	8,23	8,15	8,59	9,88	15,67	3,69-3,75	4,87-4,96	3,19-3,25	3,50/5,00		
Цетански број	49,96-49,82	47,6-48,75	51,5-51,80	47,3-47,63	48,54-48,87	42,51-42,79	44,20-44,48	42,97-43,26	44,21-44,78	42,16-42,43	43,50-43,77	48,32-49,95	51,55-51,90	49,14-50,15	51 мин		
Тачка течења, °C	-20 до -17	-10 до -8	-15 до -12	-13 до -9	-16 до -12	-15 до -12	-16 до -14	-14 до -10	-15 до -12	-15 до -13	-19 до -16	-12 до -9	-15 до -13	-9 до -9	-		
Топлотна моћ, MJ/kg	39,97	39,26	39,60	38,44	37,06	37,02	37,96	37,43	37,70	38,20	37,86	48,32-49,45	40,14-40,84	49,14-50,15	-		
Референца	Sup и сар. (2014b)	Sup и сар. (2014c)	Sup и сар. (2014c)	Sup и сар. (2015a)	Sup и сар. (2015b)	Sup и сар. (2015c)	Sup и сар. (2015d)	Sup и сар. (2015e)	Sup и сар. (2015f)	Sup и сар. (2015g)	Sup и сар. (2015h)	Sup и сар. (2015i)	Sup и сар. (2015j)	Sup и сар. (2015k)	Sup и сар. (2015l)	Sup и сар. (2015m)	Sup и сар. (2015n)

^a Б – бутанол, Е – етанол и М – метанол.

Својства биодизела која су, такође, повезана са маснокиселинским саставом уља ланика, јесу садржај метил-естра линоленске киселине и садржај метил-естара полинезасићених масних киселина. Према објављеним подацима, садржај метил-естара линоленске киселине у биодизелу на бази уља ланика готово три пута премашује граничну вредност стандарда ЕН 14214 од 12% и креће се између 32,7% и 38,1% (Ciubota-Rosie и сар. 2013; Sáez-Bastante и сар. 2015; Yang и сар. 2016a, 2016b). Међутим, смеше метил-естара масних киселина од уља ланика са метил-естрима масних киселина од свињске масти (Lebedevas и сар. 2010, 2013; Zaleckas и сар. 2012) или коришћеног јестивог уља (Zaleckas и сар. 2012) задовољавају стандард квалитета биодизела као резултат мањег садржаја линоленске киселине у свињској масти и коришћеном уљу. Садржај метил-естара полинезасићених масних киселина у два објављена истраживања је изнад граничне вредности стандарда ЕН 14214 (Ciubota-Rosie и сар. 2013; Yang и сар. 2016a).

Цетански број је важно својство биодизела, које указује на кашњење паљења горива након убризгавања у цилиндар мотора. На цетански број утичу маснокиселински састав уљане сировине, посебно дужина главног угљоводоничног ланца и број двоструких веза у масним киселинама. Вредност цетанског броја расте са повећањем дужине главног угљоводоничног ланца и смањењем броја двоструких веза. Минимална вредност цетанског броја наведена у стандарду ЕН 14214, односно АСТМ Д6751 је 51, односно 47. Генерално, цетански број биодизела на бази уља ланика у већини случајева задовољава стандард ЕН 14214 или је његова вредност близу границе (до 6% мања) и задовољава стандард АСТМ Д6751. Разлике у цетанском броју између објављених података могу се приписати мањим варијацијама у маснокиселинском саставу уља добијеним из биљака узгајаних у различитим климатским и агрономским условима. Значајно мање вредности цетанског броја биодизела на бази уља ланика од граничне вредности оба стандарда забележене су само у неколико истраживања (Sun и сар. 2015; Ciubota-Rosie и сар. 2013; Oni и Oluwatosin 2020). Сун и сарадници одредили су мале вредности цетанског броја за мешавине метил- и етил-естара масних киселина са бутил естрима масних киселина (42,16–47,63) и смањење цетанског броја са повећањем количине бутил естара масних киселина у смеси (Sun и сар. 2015). Мање вредности цетанског броја биодизела на бази уља ланика од граничне вредности стандарда приписује се маснокиселинском саставу и високом степену незасићености коришћеног уља ланика (Ciubota-Rosie и сар. 2013; Hoseini и сар. 2018). Цетански број биодизела је већи у односу на дизел гориво фосилног порекла, па мешавине

биодизела и дизел горива имају мању вредност цетанског броја у поређењу са чистим биодизелом. Тако је цетански број биодизела на бази уља ланика 55, док су мешавине Б10, односно Б5 са дизелом имале цетански број 45, односно 44 (Oni и Oluwatosin 2020).

Кинематска вискозност је важно својство биодизела које указује на распршивање и сагоревање горива у дизел мотору. Биодизел на бази уља ланика углавном испуњава захтеве стандарда за биодизел у погледу кинематске вискозности (табеле 7.5–7.8). Веће вискозности забележене су за мешавине метил-бутил и етил-бутил естара уља ланика (Sun и сар. 2015), као што се може видети у табели 7.8. Вискозност ових смеша повећава се у опсегу 5,68–9,57 mm²/s и 8,15–15,67 mm²/s повећањем количине бутанола у алкохолној смеси током синтезе естара (односно метанола или етанола и бутанола од 3:1 до 1:2). Повећање количине бутил естара доводи до већег садржаја естара са 20 или више угљеникових атома, који доприносе већој кинематској вискозности (Moser 2016). Само у једној студији (Özçelik и сар. 2015) објављена је вредност кинематске вискозности биодизела од уља ланика 5,20 mm²/s која је мало изнад горње границе стандарда ЕН 14214, али у опсегу стандарда АСТМ Д6751 (1,9–6,0 mm²/s). Вискозност смеша биодизела и дизел горива је мања, зависно од удела биодизела. Вискозност ове смеси смањена је од 3,077 mm²/s на 2,755 mm²/s смањењем количине биодизела са 30% на 7% (Özçelik и сар. 2015).

Најважнији параметар за процену течљивости горива на ниској температури је тачка филтрабилности, која представља најнижу температуру на којој гориво почиње да пролази кроз стандардни филтер. Вредност тачке филтрабилности је увек нижа од тачке замућења, температуре на којој се могу уочити мали, чврсти кристали док се гориво хлади. Максимална вредност тачке филтрабилности прописана стандардом ЕН 14214 је -5 °С, док стандард АСТМ Д6751 не прописује граничну вредност овог параметра квалитета биодизела. Као што се може видети у табелама 7.5–7.8, биодизел од уља ланика углавном не задовољава стандард ЕН 14214. Побољшање тачке филтрабилности биодизела од уља ланика постигнуто је намешавањем са дизел горивом фосилног порекла. Смањење количине биодизела у мешавинама биодизела и дизел горива са 80% на 20% доводи до смањења тачке филтрабилности са -7 °С на -13 °С (Fröhlich и Rice 2005). Тачка филтрабилности биодизела од уља ланика смањује се више од два пута у мешавинама биодизела дизел горивом фосилног порекла Б5 и Б10 (Oni и Oluwatosin 2020). Друга метода за смањење тачке филтрабилности биодизела од уља

ланика је употреба адитива. Додатак адитива ЦП7134 (CP7134) и Лубризол (Lubrizol) биодизелу од уља ланика побољшава тачку филтрабилности и тачку течења, тако да он постаје погодан за употребу у зимском периоду у Ирској (Fröhlich и Rice 2005). Тачка филтрабилности смеше естара од уља ланика и коришћеног јестивог уља смањује се испод стандардне границе додавањем адитива Винтрон КСЦ-30 (Vintron KSC-30) или Инфинеум Р-442 (Infineum R-442) (Zaleckas и сар. 2012).

Хемијска реактивност биодизела може да се подели на оксидациону и термичку нестабилност (Arisoy 2008). Многи ацилглицероли из уљаних сировина садрже мононезасићене и полинезасићене масне киселине, чије двоструке везе имају велику хемијску реактивност. До оксидационе и термичке разградње алкил-естара масних киселина (тј. биодизела) долази на двоструким везама незасићених ланаца масних киселина. Оксидацијом алкил-естара масних киселина настају хидропероксиди добро познатим механизмом пероксидације. Липидна пероксидација је спонтани процес узрокован хидро-ксилним радикалима, који се састоји од три фазе: иницијације, пропације и терминације. Примарни производи оксидације незасићених масних киселина (коњуговани диени и хидропероксиди) се разлажу и хемијски међусобно реагују, при чему настају бројни секундарни производи оксидације. Оксидациона и термичка нестабилност одређују се степеном и конфигурацијом незасићености маснокиселинских ланаца (Arisoy 2008). Разградња незасићених масних киселина и биодизела линеарно се повећава са повећањем температуре од 20 °C до 450 °C. Као последица разградње, густина биодизела линеарно се смањује са температурама од 20 °C до 300 °C, док вискозност биодизела расте услед настајања трансизомера на двоструким везама. Топлотна моћ биодизела делимично се смањује са порастом степена термичке разградње.

Оксидациона стабилност или индекс стабилности уља биодизела је мера разградње биодизела атмосферским кисеоником. Оксидација узрокује формирање корозивних киселина и полимера који блокирају млазнице и ометају нормалан рад мотора. Значајан допринос оксидационој разградњи има температура, изложеност ваздуху, светлости, влаги и зрачењу и присуство инхибитора и катализатора оксидације. Према стандарду ЕН 14214, минимална вредност оксидационе стабилности је 8 h на 110 °C, док стандард АСТМ Д6751 не прописује овај параметар квалитета биодизела. На оксидациону стабилност утиче садржај незасићених једињења, у првом реду полинезасићене компоненте (Knothe 2005). Оксидациона стабилност „чистог“

биодизела од уља ланика испод је стандардне границе и креће се између 0,6 h и 2,9 h (Ciubota-Rosie и сар. 2013; Moser и Vaughn 2010; Özçelik и сар. 2015; Soriano и Narani 2012; Yang и сар. 2016a). Добијени резултати нису изненађујући јер биодизел од уља ланика има висок степен незасићености и висок садржај метил-естра линоленске киселине (табеле 7.5–7.8). Изузетно, Они и Олуватосин показали су да је оксидациона стабилност биодизела од уља ланика 12,36 h, што је знатно више у поређењу са свим до сада објављеним вредностима (Oni и Oluwatosin 2020). Стабилност биодизела од уља ланика може се побољшати његовим намешавањем са метил-естрима добијеним из других сировина или додавањем антиоксиданса. У складу са овим, истраживане су мешавине биодизела од уља ланика са метил-естрима добијеним од говеђег лоја у масеном односу 1:4 (Sendžikiene и сар. 2012), свињске масти у количини 32% (Lebedevas и сар. 2013) и 50% (Zaleckas и сар. 2012), коришћених уља у количини од 40% (Zaleckas и сар. 2012) и дизел горива фосилног порекла у количини од 80% (Soriano и Narani 2012). Добијене мешавине биодизела од уља ланика и метил-естара од других уљаних сировина имале су побољшану оксидациону стабилност која у неким случајевима чак испуњава и захтев стандарда ЕН 14214 (Lebedevas и сар. 2013; Sendžikiene и сар. 2012). Поред побољшања оксидационе стабилности, намешавање биодизела од уља ланика са метил-естрима других уљаних сировина позитивно је утицало и на друга својства горива, као што су цетански број и садржај метил-естра линоленске киселине, који испуњавају стандардне спецификације, као и на побољшану вредност једног броја и тачке филтрабилности (Lebedevas и сар. 2013; Sendžikiene и сар. 2012; Soriano и Narani 2012; Zaleckas и сар. 2012). Оксидациона стабилност мешавина биодизела од уља ланика и од свињске масти или коришћеног уља побољшана је додавањем комерцијалног антиоксиданса Инол (Inol) у минималној количини од 500 ppm (Zaleckas и сар. 2012).

Приликом коришћења различитих врста горива, обично се не обраћа пажња на њихова заштитна својства, већ само на процену њиховог корозивног дејства на металне делове (Kornev и сар. 2022). Оштећења од корозије се примећују на површинама резервоара за гориво и система за довод горива до мотора. Биодизел од уља ланика и његове мешавине са водом показују већу антикорозивну заштиту челика St3 у 0,5 М раствору натријум-хлорида у влажној комори (99,0–99,4%) од дизел горива фосилног порекла и његових мешавина са водом (24,7–21,7%).

Промене својстава биодизела од уља ланика током складиштења проучавали су само Лебедекас (Lebedevas) и сарадници (Lebedevas и сар. 2013). Према њиховим резултатима, мешавина дизел горива фосилног порекла (70%) и метил-естара (30%; састоје се од метил-естара уља ланика у количини од 68% и свињске масти у количини од 32%) чувана је 14 месеци у складишту у добро затвореној пластичној посуди на собној температури. Оксидациона стабилност била је у прописаним границама само један месец, након чега је опала. Густина, кинематска вискозност и киселински број повећали су се након 14 месеци складиштења изнад стандардом прописаних граница. Повећање пероксидног броја указало је на појаву примарног процеса оксидације који доводи до стварања слободних масних киселина, али рад мотора није ометен. Међутим, није запажен секундарни процес оксидације који доводи до стварања полимера (Lebedevas и сар. 2013).

7.6.2. Емисије издувних гасова при сагоревању биодизела од уља ланика

Са еколошког становишта, у поређењу са дизел горивом фосилног порекла, биодизел има бројне предности, као што су: бржа биоразградљивост, мала токсичност, већи садржај кисеоника, не садржи сумпор и мања емисија гасова са ефектом стаклене баште. Према једном истраживању спроведеном у Колумбији 2011. године, коришћењем анализе животног циклуса, процењено је да се смањење емисије гасова са ефектом стаклене баште у случају коришћења биодизела од уља колумбијске палме креће у опсегу од 83% до 108% у поређењу са дизел горивом фосилног порекла (Zárate и Yanet 2015). Потврђено је да биодизел од уља ланика емитује мање гасова са ефектом стаклене баште од биодизела од уља соје и репице (Krohn и Fripp 2012). Емисија издувних гасова биодизела повезана је са садржајем кисеоника (10–12%), који је већи у поређењу са дизел горивом фосилног порекла, мада на то утичу и његова физичкохемијска својства, перформансе мотора и оперативни услови (Altun 2014).

У табели 7.9, сумирани су, ради поређења, подаци о емисији издувних гасова биодизела од уља ланика и дизел горива фосилног порекла, који се односе на услове рада мотора са пуним оптерећењем. Употреба биодизела од уља ланика и биодизела добијених од различитих уљаних сировина доводи, генерално, до мање емисије угљеник(II)-оксида и угљоводоника и веће емисије угљеник(IV)-оксида и азотових оксида у односу на емисије од дизел горива фосилног порекла. Емисија угљеник(II)-оксида последица је непотпуног сагоревања горива. Због већег садржаја кисеоника у биодизелу,

његово сагоревање је потпуније и оксидација угљеник(II)-оксида до угљеник(IV)-оксида је ефикасна (Murali и сар. 2020; Hoseini и сар. 2018). Међутим, мала количина угљеник(II)-оксида се емитује као резултат хемијских утицаја. У поређењу са дизел горивом фосилног порекла, употреба мешавина биодизела од уља ланика и дизел горива фосилног порекла смањује емисију угљеник(II)-оксида (Hoseini и сар. 2018; 2020; Murali и сар. 2020; Özçelik и сар. 2015; Oni и Oluwatosin 2020; Lebedevas и сар. 2013; Žaglinskis 2015). Смањење емисије угљеник(II)-оксида повезано је са бројем обртаја мотора (Oni и Oluwatosin 2020) и снагом кочења мотора, која је, такође, зависна од брзине мотора (Murali и сар. 2020). При свим тестираним брзинама мотора, мешавине биодизела од уља ланика и дизел горива Б5 и Б10 имају нижу емисију угљеник(II)-оксида у поређењу са чистим дизел горивом фосилног порекла. Такође, емисија угљеник(II)-оксида се смањује са повећањем количине биодизела у мешавини. Највећи пад емисије угљеник(II)-оксида примећен је при брзинама мотора од 2.500 o/min и 4.000 o/min, а најмањи при 1.000 o/min и 1.500 o/min (Oni и Oluwatosin 2020). Емисија угљеник(II)-оксида смањује се и са порастом снаге кочења мотора (Murali и сар. 2020). Сличне промене у емисији угљеник(II)-оксида запажене су за мешавину биодизела од уља ланика Б10 од -12,5% (Hoseini и сар. 2018) и -12,09% (Oni и Oluwatosin 2020), док је за мешавину Б20 уочено смањење емисије угљеник(II)-оксида од само -7,5% (Murali и сар. 2020). Разлике у подацима о смањењу емисије угљеник(II)-оксида могу се приписати примењеним условима тестирања мотора.

Количина несагорених угљоводоника, тј. емисија угљоводоника је, такође, резултат непотпуног сагоревања горива у мотору. Емисија угљоводоника из издувне цеви може бити знатно нижа у поређењу са емисијом која напушта цилиндар мотора због додатног сагоревања угљоводоника у издувној комори. Емисија угљоводоника при сагоревању мешавине биодизела од уља ланика знатно је нижа од емисије дизел горива фосилног порекла због већег садржаја кисеоника у биодизелу који доприноси потпунијем сагоревању (Hoseini и сар. 2018; 2020; Lebedevas и сар. 2013; Murali и сар. 2020; Oni и Oluwatosin 2020; Özçelik и сар. 2015; Žaglinskis 2015). Смањење емисије угљоводоника зависи од количине биодизела у смеси, врсте оптерећења и брзине мотора. Што се тиче утицаја удела биодизела у мешавини на емисију угљоводоника, различите групе истраживача закључиле су различито. Неколико група истраживача (Hoseini и сар. 2018; Oni и Oluwatosin 2020; Özçelik и сар. 2015) објавило је да повећање удела биодизела у мешавини доводи до смањења емисије угљоводоника, док су Мурали (Murali) и сарадници (2020) утврдили повећање еми-

сије угљоводоника са повећањем удела биодизела у мешавини. Са повећањем радних услова оптерећења са 0% на 100%, емисија угљоводоника се смањила, а највеће смањење емисије угљоводоника је при пуном (100%) оптерећењу (Hoseini и сар. 2018). Емисије угљоводоника веће су при већим брзинама мотора (Oni и Oluwatosin 2020; Özçelik и сар. 2015), што се приписује већој специфичној потрошњи горива у овим условима (Özçelik сар. 2015) или појави угљоводоника при малим оптерећењима услед лошег мешања горива и ваздуха (Oni и Oluwatosin 2020). Смањење емисије угљоводоника зависи од сорте ланика, и оно је веће у случају јарих сорти (Lebedevas и сар. 2013).

Угљеник(IV)-оксид је производ сагоревања горива, који указује на потпуно сагоревање и смањење емисије штетног угљеник(II)-оксида. Један је од најзначајнијих гасова са ефектом стаклене баште који доприносе глобалном загревању, па је емисија угљеник(IV)-оксида важан параметар штетности издувних гасова. Како је количина кисеоника у биодизелу већа у односу на дизел гориво фосилног порекла, очекује се његово потпуније сагоревање и већа емисија угљеник(IV)-оксида. Међутим, студије животног циклуса показале су смањење емисије угљеник(IV)-оксида за 2,5–3,75% за сваких 5% повећања количине биодизела у смешама, док је за чисти биодизел смањење нето емисије угљеник(IV)-оксида износило 50–75% у поређењу са дизел горивом фосилног порекла (Schröder и сар. 2013). Постоје различити закључци у вези са емисијом угљеник(IV)-оксида са биодизелом од уља ланика. Према два група истраживача (Hoseini и сар. 2018; Özçelik и сар. 2015), емисија угљеник(IV)-оксида при сагоревању мешавина биодизела од уља ланика већа је у поређењу са емисијом дизел горива фосилног порекла и повећава се са повећањем удела биодизела у мешавини. Супротно томе, друге студије (Hoseini и сар. 2020; Oni и Oluwatosin 2020) указале су на смањену емисију угљеник(IV)-оксида за мешавине биодизела од ланика. Такви различити исходи саопштени су и за биодизел добијен од других уљаних сировина (Suresh и сар. 2018). Емисија угљеник(IV)-оксида повећава се са повећањем радних услова оптерећења са 0% на 100%, при чему је она највећа при пуном оптерећењу (Hoseini и сар. 2018). Број обртаја мотора има, такође, утицај на емисију угљеник(IV)-оксида, која је највећа при 2.000 o/min (Özçelik и сар. 2015) и 3.000 o/min (Oni и Oluwatosin 2020). Будући да биодизел и дизел гориво фосилног порекла не садрже азот, генерисање оксида азота (NO_x) резултат је њиховог сагоревања у ваздуху, који садржи 79% азота и 21% кисеоника. Оксиди азота су штетни гасови који утичу на тропосферски озон и узрокују стварање фотохемијског смога и киселих киша. Генерално, употреба биодизела обезбеђује већу емисију оксида азота у

поређењу са дизел горивом фосилног порекла, иако су неки истраживачи указали на другачије ефекте (Lapuerta и сар. 2008). Повећање емисије оксида азота резултат је већег садржаја кисеоника у биодизелу, који је проузроковао потпуније сагоревање угљоводоника и високу температуру у цилиндру на којој се повећало стварање оксида азота (Ozsezen и Canakci 2011). Према доступним подацима, употреба биодизела од уља ланика или његових мешавина проузрокује повећање емисије оксида азота, као што је приказано у табели 7.9. Повећање удела биодизела од уља ланика у мешавини доводи до повећања емисије оксида азота (Hoseini и сар. 2018, 2020; Oni и Oluwatosin 2020; Özçelik и сар. 2015). Добијени резултати могли би се приписати високом степену незасићености и малом цетанском броју биодизела од уља ланика (Altun 2014). Емисија оксида азота повећава се са повећањем оптерећења (Hoseini и сар. 2018) и броја обртаја мотора (Oni и Oluwatosin 2020; Özçelik и сар. 2015).

Један од главних проблема у вези издувних гасова је дим. Ниво непрозирности дима је мера емисије чађи у издувним гасовима. Непрозирност издувних гасова смањује се са повећањем удела биодизела у мешавинама горива, због мањег садржаја ароматичних једињења и већег садржаја кисеоника у мешавини (Altun 2014). Многи фактори утичу на непрозирност дима, а међу горивим карактеристикама биодизела су степен незасићености и резидуални угљеник горива. Непрозирност дима је мања при вишем степену незасићености (Lapuerta и сар. 2009) и мањем резидуалном угљенику (Agarwal и Das 2001) горива. Постоји само неколико студија које се баве емисијом дима насталог сагоревањем биодизела од уља ланика, чији су резултати представљени у табели 7.9. Емисија дима насталог сагоревањем мешавина биодизела од уља ланика мања је у поређењу са емисијом дизел горива фосилног порекла (Lebedevas и сар. 2010, 2013; Žaglinskis 2015). Биодизел од уља ланика одликује се високим степеном незасићености и малим резидуалним угљеником (табела 7.5–7.8), који се слажу са уоченим ефектом овог биодизела на непрозирност дима (Agarwal и Das 2001; Lapuerta и сар. 2009).

Трајање и услови складиштења утичу на еколошке индикаторе биодизела од уља ланика. Мешавина фосилног дизел горива (70%) и смеша метил-естара масних киселина од уља ланика (озимих или јарих сорти) и свињске масти у односу 68:32 тестирана је током складиштења до 14 месеци (Lebedevas и сар. 2013). Коришћене сорте ланика нису утицале на емисију угљеник(II)-оксида, оксида азота и непрозирност дима, али су утицале на

емисију угљоводоника. Емисија угљеник(II)-оксида смањила се за 5–8% током складиштења од 7 месеци, а након тога, у периоду складиштења од 13 месеци, повећала се и достигла исту вредност као дизел гориво фосилног порекла. Емисија оксида азота повећала се током првих 7 месеци складиштења за скоро 4%, а затим смањила, тако да је после 13 месеци постигла исту вредност као и дизел гориво фосилног порекла. Током периода складиштења, непрозирност дима мешавине биодизела од уља ланика и свињске масти смањила се са почетних 25% на 0% после 14 месеци. Промене у емисији угљоводоника зависе од сорте ланика. Током читавог периода складиштења, емисија угљоводоника смањује се за 2–5% у случају озимог ланика, док се у случају јарог ланика, повећала са –8% на +8% у поређењу са дизел горивом фосилног порекла. Примарни оксидациони процеси који су се одиграли у горивима нису имали негативан утицај на индикаторе животне средине (Lebedevas и сар. 2013).

Еколошки параметри биодизела од уља ланика могу се побољшати додавањем наночестица или намешавањем са биодизелом добијеног од других сировина. Позитиван ефекат на емисију издувних гасова има додаток наночестица графен-оксида у концентрацији од 60 ppm (Hoseini и сар. 2020). Коришћењем графен-оксида са мешавином биодизела од уља ланика Б20 смањена је емисија угљеник(II)-оксида и угљоводоника, а повећана емисија угљеник(IV)-оксида и оксида азота. Такво понашање приписано је побољшаном сагоревању горива због велике површине и редукционо-активног својства графен-оксида, који су побољшали хемијску реактивност угљеник(II)-оксида и његову конверзију у угљеник(IV)-оксид (Hoseini и сар. 2020). Мешавина D70/RME5/KSME17/KME8, која садржи 70% дизел гориво фосилног порекла (D) и 30% биодизела добијеног од уља репице (RME, 5%), уља ланика (KSME, 17%) и свињске масти (KME, 8%), има боље еколошке параметре у поређењу са мешавином биодизела од уља репице и дизел горива фосилног порекла (D70/RME30) (Lebedevas и сар. 2010). Мешавином D70/RME5/KSME17/KME8 смањене су емисије угљоводоника и дима за 10–12%, односно 12–25%, у поређењу са мешавином D70/RME30 и дизел горивом фосилног порекла, док су емисије угљеник(II)-оксида и оксида азота сличне са емисијама мешавине D70/RME30 (Lebedevas и сар. 2010).

Табела 7.9 Процена емисије издувних гасова при сагоревању биодизела од уља ланика и поређењу са дизел горивом фосилног порекла

Катализатор (% од масе уља)/алкохол	Гориво	Промена у поређењу са перформансама дизел горива у издувним гасовима				Референца
		Угљоводоници, %	Угљеник(II)-оксид, %	Угљеник(IV)-оксид, %	Оксиди азота, %	
KOH (1,15%)/метанол	B10 ^a	-38	-12,5	+4,2	+13,1	Hoseini и сар. (2018)
	B20 ^a	-39	-14,7	+7,4	+22,5	
	B20 ^b	-29	-7,3			
	B100 ^b	-12,5	-23,08			
NaOH/метанол	B5 ^b	-12,96	-8,79	-4,55	+3,14	Oni и Oluwatosin (2020)
	B10 ^b	-20,37	-12,09	-6,74	+19,78	
NaOH/метанол	B7 ^b	-37,5		+20	+17,6	Özçelik и сар. (2015)
	B100 ^b	-68,8		+20	+58,8	
	B30 ^г	-1,2	-5,5		+2,95	
	B30 ^г	-8,0	-2,5		+2,4	
KOH/метанол	B30 ^{г,д}	-2,0 ^д и -8,0 ^е	-5,0		+2,5	Lebedevas и сар. (2013)
	B30 ^{б,в,е}	-10 - -12	-20 - -25		+7 - +8	
KOH/метанол	B10	-40,7	-12,5	-5,1	+2,8	Hoseini и сар. (2020)
	B20	-41,3	-14,7	-5,4	+4,7	
	B20ГО60 ^{а,ж}	-45,6	-26,5	+0,5	+27,1	

^а Брзина мотора 2.100 о/мин. ^б Брзина мотора 1.500 о/мин. ^в Средња вредност за различите брзине мотора. ^г Мешавина метил-естара од уља озимог ланика и свињске масти. ^д Мешавина метил-естара од уља јарог ланика и свињске масти. ^е Мешавина метил-естара од уља репице (5%), уља ланика (17%) и свињске масти (8%). ^ж Зависно од врсте оптерећења. ^з Додаatak наночестица графен-оксида мешавини.

8. ПРОИЗВОДЊА МЛАЗНОГ БИОГОРИВА ОД УЉА ЛАНИКА

Због високог садржаја полинезасићених масних киселина, уље ланика се користи и за производњу млазног горива. Доказано је да се употребом ове врсте горива емисија CO₂ смањује чак 75% (Shonnard и сар. 2010). Млазно гориво или авио-гориво је намењено погону гасотурбинских авионских мотора. Оно се користи у ваздушном саобраћају (аеро-транспорту), који је неизбежни део свакодневног живота савременог света, с обзиром да омогућује социјалне и пословне контакте на светском нивоу. Потрошња горива у аеро-транспорту већа је од потрошње у сектору друмског превоза, што појачава захтеве друштвених заједница према овом сектору да уравнотежи економске и еколошке захтеве (Chèze и сар. 2011). Према извештају Америчке управе за информисање о енергији,¹ око 10% сирове нафте користи се производњу млазног горива, тачније од сваких 42 литра сирове нафте, 4 литра се користе за производњу горива за млазне авионе (EIA 2021). Светски аеро-транспортни сектор годишње потроши приближно 239–507 милијарде литара конвенционалног млазног горива (ATAG 2011; Stratton и сар. 2010). Процењена потрошња млазног горива у аеро-транспортном сектору у Сједињеним Америчким Државама у 2015. години износила је скоро 900 милијарди литара, који вреде око 39 милијарди долара, што је највећи оперативни трошак у овом сектору (Тао и сар. 2017). Цена висококвалитетних парафинских млазних горива, која се једино могу користити за покретање авионских мотора, један је од највећих оперативних трошкова (око 30%) у аеро-транспорту, јер се она могу користити само за потребе ваздухопловства (Chiaramonti и сар. 2014; Hong и сар. 2013). Употреба млазног горива фосилног порекла у аеро-транспорту, као једног од водећих доприносиоца укупним емисијама гасова са ефектом стаклене баште, није одржива. Такође, цене ових горива су нестабилне и подложне честим променама, што отежава дугорочно планирање и буџетирање трошкова аеро-транспортног сектора.

¹ The United States Energy Information Administration (EIA)

Комерцијални путнички и теретни аеро-транспорт има све већу потребу не само за конвенционалним, већ и за алтернативним обновљивим горивима где спадају и млазна биогорива.¹ Међународно удружење ваздушног саобраћаја² је очекивало 2010. године да учешће млазног биогорива у укупној потрошњи млазног горива до 2030. године буде 30% (Hart и сар. 2015). Редовни летови који користе мешавине конвенционалног млазног горива и млазног биогорива већ се обављају са неколико аеродрома у Европској Унији, иако у веома малом проценту укупне потрошње горива (EUASA 2019). Холандска авио-компанија КЛМ (KLM), потом СкајНРГ (SkyNRG), лидер на светском тржишту млазног биогорива, и СХВ Енерџи (SHV Energy), глобални лидер у дистрибуцији течног нафтног гаса, најавили су отварање прве европске фабрике за производњу млазног биогорива 2022. године у Делфзејлу у Холандији, која ће као сировину користити локални отпад, а емисија угљеник(IV)-оксида биће смањена за 85% у односу на конвенционално млазно гориво.³ Европска Унија има потенцијал да повећа своје капацитете за производњу млазног биогорива, али су авио-компаније ограничене његовом већом ценом у односу на конвенционално млазно гориво (EUASA 2019).

Америчка агенција за заштиту животне средине (ЕПА)⁴ имплементирала је Стандард 2 за обновљива горива (РФС2)⁵ како би испунила захтеве Закона о енергетској независности и безбедности, познат као ЕИСА⁶ 2007 (Wang и сар. 2016а). Програм РФС2 се састоји од система годишњих запреминских захтева за коришћење биогорива од стране произвођача и увозника бензина и дизела. Овај програм укључује и систем трговања кредитима. Такозвани обновљиви идентификациони бројеви (РИН)⁷ су основа за кредитно трговање путева производње млазних горива из програма РФС2 и РИН категорије

¹ Под млазним биогоривом се подразумева гориво добијено од биомасе које се користи за погон авионских мотора. У ширем смисли, овај термин користи се и за мешавине конвенционалних млазних горива фосилног порекла и х угљоводоника обновљивог порекла тзв. био-керозин.

² International Air Transport Association, IATA

³ <http://www.teleporter.rs/sr/aktuelno/1160/Prva-evropska-fabrika-za-proizvodnju-odrzivog-aviogoriva>

⁴ Environmental Protection Agency (EPA)

⁵ Renewable Fuel Standard 2 (RFS2)

⁶ Energy Independence and Security Act (EISA)

⁷ РИН је скраћеница од Renewable Identification Number (обновљиви идентификациони број), која означава кредите који се користе за усклађивање, односно то је „валута“ Стандарда 2 за обновљива горива.

произведеног биогорива. Четири категорије биогорива су побројане у програму РФС2 (Schneper и Yacobucci 2013):

- **Потпуно обновљиво гориво:** биогориво са емисијама гасова са ефектом стаклене баште које су бар 20% мање од емисија замењеног горива фосилног порекла (биоетанол од кукурузног скроба или сирковог зрна; биобутанол од кукурузног скроба);
- **Напредно биогориво:** биогориво, осим етанола од кукурузног скроба, које има емисије гасова са ефектом стаклене баште које су бар 50% мање од емисија замењеног горива фосилног порекла (биоетанол од шећерне трске; био-нафта или течни нафтни гас од уља ланика);
- **Дизел од биомасе:** биогорива која имају емисије гасова са ефектом стаклене баште које су бар 50% мање од емисија замењеног горива фосилног порекла (обновљиви дизел, биодизел, млазно биогориво и уље за ложење);
- **Целулозно биогориво:** биогориво од лигноцелулозне биомасе (састављене од целулозе, хемицелулозе и лигнина) које има емисије гасова са ефектом стаклене баште током животног циклуса које су бар 60% мање од емисија замењеног горива фосилног порекла (биоетанол, бензин или дизел добијени од целулозне биомасе).

Последњих година, појавиле су се бројне научне студије и индустријске иницијативе за проналажење и примену технологија за производњу млазног биогорива. До данас постоји преко 50 прегледних радова о млазним биогоривима који се, генерално, могу класификовати у пет категорија: поступци производње, техноекономска и анализа животне средине, горива својства, каталитичка обрада и друштвени аспекти (Yang и сар. 2019). Пажња је, пре свега, фокусирана на избор и доступност основних сировина, развој и унапређење процеса производње биогорива на економичан начин и анализи животног циклуса са аспекта емисија гасова са ефектом стаклене баште. Већина ових радова се бави доказаним технологијама, као што су Фишер-Тропшова (Fischer-Tropsch) синтеза и процеси добијања хидропроецираног млазног биогорива (ХРЈ), а само мањи број радова анализира процесе који су у фази развоја, као што су процеси конверзије алкохола или шећера у млазна биогорива.

Упркос снажној глобалној подршци преласку на млазна биогорива, млазно гориво фосилног порекла је још увек доминантан извор енергије за ваздушни транспорт (Dodd и сар. 2018). Вишеструка студија случаја, која је обухватила 58 организација у индустрији млазних биогорива Аустралије,

Немачке и Сједињених Америчких Држава, указала је на разлике у виђењима оптимиста и песимиста, које су кључни покретачи развоја и раста ове индустрије (Dodd и сар. 2018): док оптимисти наглашавају диверзификацију, истраживање и развој, одлучују вођени потражњом и иновативно су оријентисани, докле песимисти истичу политику престижних цена,¹ интервенције државе и смањење трошкова по јединици производа.² У погледу изгледа млазних биогорива у будућности, највећи оптимизам постоји у Сједињеним Америчким Државама, док је скептицизам најраширенији међу аустралијским предузетницима.

Ово поглавље даје преглед могућности, технолошких процеса и изазова у развоју млазног биогорива од биомасе ланика. Претходно, наведене су врсте млазних биогорива, и објашњене основне сировине за производњу млазног горива од биомасе (млазна биогорива) и главне врсте, својства и технологије производње млазних биогорива.

8.1. Врсте млазних горива

Постоје четири главне врсте горива за примену у ваздухопловству: млазно гориво (Јет А-1, керозин),³ смеша керозин-бензин (Јет Б),⁴ авио-бензин (авгас)⁵ и био-керозин.⁶ Млазно гориво фосилног порекла састоји се од приближно 20% парафина, 40% изопарафина, 20% нафтена и 20% аромата (Fivga и сар. 2019).

Млазно гориво (Јет А-1) користи се у турбинским моторима (млазни и турбоелисни мотори) у цивилном ваздухопловству. То је рафинисани лаки петролеј, познат као керозин, без садржаја воде, коме су додате мале количине адитива за спречавање спонтаног паљења, мржњења и наелектрисавања горива, стварање талоба у турбини и раста микроорганизама у гориву. Млазно гориво Јет А-1 има тачку паљења већу од 38 °С и тачку мржњења -47 °С. Због веома високих захтева, ово гориво подлеже веома свеобухватним, међународно стандардизованим спецификацијама квалитета.

¹ Енгл. premium pricing

² Енгл. economies of scale

³ Енгл. Jet A-1

⁴ Енгл. Jet B

⁵ Енгл. Avgas

⁶ Енгл. biokerosene

Млазно гориво Јет Б, које се користи за војне авионе и у регионима са посебно ниским температурама, јесте специјална мешавина са око 65% бензина и 35% керозина. Ово млазно гориво има нижу тачку паљења (20 °C) и нижу тачку мржњења (до -72 °C) од млазног горива Јет А-1. За војне авионе могу се користити погонска млазна горива од ЈП-1 до ЈП-10. Млазна горива ЈП-10 имају сличан хемијски састав са млазним горивом Јет А-1 и њима се могу додати специфични адитиви, да би се постигла посебна својства мотора војних авиона (Ervin и сар. 1999; Heneghan и сар. 1996; Lamprecht 2007).

Авио-бензин или скраћено авгас се обично користи само у старијим клипним моторима спортских и малих приватних авиона који захтевају бензин високог октанског броја, са додатком оловних једињења, да би се онемогућила прерана експлозија горива (тзв. удари мотора). Авио-бензин са октанским бројем 100 испуњава ове захтеве. Главни недостатак овог горива је висока цена због малог обима производње, дугих путева снабдевања и детаљне контроле квалитета, па се све чешће прелази на дизел гориво и керозин.

Био-керозин је мешавина керозина и млазног биогорива у одређеном односу коју ваздухопловна индустрија већ неколико година тестира у бројним пробним летовима.

У последње време, значајно интересовање постоји за сировине које нису засноване на биомаси, а посебно за тзв. електрогорива, која могу да се директно употребе у авионским моторима, без намешавања са млазним горивом фосилног порекла (Bauhaus Luftfahrt 2016; Germany 2017). Овај процес, познат као „енергија у течност“¹ омогућава производњу синтетичког млазног горива као алтернатива фосилном керозину коришћењем обновљиве електричне енергије (на пример, добијене на рачун енергије сунчеве светлости) за производњу водоника електролизом воде. Он се обично састоји из три главна корака:

- производња водоника електролизом воде коришћењем „обновљиве“ електричне енергије (која се производи коришћењем обновљивих извора енергије),
- обезбеђивање обновљивог угљеник(IV)-оксида (идеално из ваздуха) и конверзија угљеник(IV)-оксида и воде у синтетски гас (сингас), тј. мешавину водоника и угљеник(II)-оксида, користећи редокс циклус са материјалима на бази метал-оксида на високим температурама, и

¹ Енгл. power-to-liquid process

- синтеза течних угљоводоника са накнадном надоградњом/конверзијом у рафинисана горива, на пример, Фишер-Тропшовом синтезом или синтезом метанола.

Са скоро нултим емисијама, производња електрогорива укључује повољнији биланс гасова са ефектом стаклене баште у односу на конвенционална млазна горива и млазна биогорива (Roth и Schmidt 2017). Иако су електрогорива технички одрживо решење, она су 3 до 6 пута скупља од керозина (Bullerdiek и сар. 2019). Додатни проблем ове технологије је велика потрошња електричне енергије. Према једној студији (Hemmings и сар. 2018), коришћење електрогорива за задовољавање очекиване потражње за млазним горивом 2050. године захтевало би утрошак 95% електричне енергије која се тренутно производи коришћењем обновљивих извора енергије у Европи.

8.2. Основне сировине за производњу млазног биогорива

Млазна горива добијена из обновљивих сировина могу смањити зависност ваздухопловне индустрије од нафте, чиме се не само избегава неповољан утицај нестабилности цене нафте, већ може да се постигне и потенцијално смањење емисије гасова са ефектом стаклене баште (ATAG 2011). Значај обновљивих извора енергије расте последњих година и због ограниченог броја региона у којима се налазе резерве нафте, које се стално исцрпљују. Стога је веома важно да се млазна горива фосилног порекла замене алтернативним горивима произведеним из обновљивих сировина (Zhao и сар. 2015a).

Потенцијалне сировине за производњу млазног биогорива могу се, по агрегатном стању, класификовати у три групе (Wang и сар. 2016a):

- сировине на бази гаса, као што су биогаз и сингас,
- уљане сировине, као што су биљна, отпадна, алгална и пиролитичка уља, и
- чврсте сировине, као што су лигноцелулозна биомаса (укључујући дрво, шумски отпад и пољопривредне остатке) и органски део комуналног отпада (Zelt 2011).

Преглед сировина на бази биомасе које се користе у процесима производње млазних биогорива дат је у табели 8.1.

Кључни фактори успешне производње и примене млазног биогорива је доступност енергетских сировина у великом и одрживом обиму по ниској цени (Wang и сар. 2016a). Побољшани приноси и смањени трошкови узгајања или транспорта енергетских усева ће промовисати комерцијализацију процеса

Табела 8.1 Преглед биообновљивих сировина и њиховог коришћења у процесима производње млазних биогорива *

Сировина	Процес производње	РИН категорија биогорива
Целулозни усеви: енергетска трска, на пример трава (<i>Pennisetum purpureum</i>), преријско просо (<i>Pennisetum purpureum</i>) и мискантус (<i>Arundo donax</i>)	Сви	Целулозно биогориво
Целулозни отпад: остаци усева, шумски остаци при сечи, преткомерцијална прерада и остаци дрвећа, одвојени дворишни отпад, биогене компоненте издвојене из чврстог комуналног отпада, целулозне компоненте издвојене из отпадне хране и целулозне компоненте једногодишњих крмних усева		
Уљарице: <i>Brassica carinata</i> , јатрофа, ланик, соја, кукуруз (непрехранбено уље), једногодишњи крмни усеви и уље и угљени хидрати алги	Копроцесирање обновљиве биомасе и нафте Трансестерификација Хидропроцесирање	Дизел од биомасе Напредно биогориво
Отпадна уља и остаци: отпадна уља и масти биолошког порекла, отпадна коришћена уља и масти (нецелулозни део) и уља једногодишњих крмних усева		

* Адаптирано према Wang и сар. (2016a)

производње млазног биогорива. Трошкови енергетске сировине доприносе великом делу укупних трошкова производње биогорива. Постројења за производњу биогорива за друмски и ваздушни транспорт, постројења за производњу електричне или топлотне енергије и прехранбена индустрија изражавају све већу потребу за енергетским усевима, што је један од разлога за повећање цена ових сировина (Hileman и сар. 2009). Одговарајуће плантажно узгајање и жетва енергетских усева и припрема полазне сировине претходе њиховој преради у гориво. Процењује се да је 8% америчких енергетских усева и биљних остатака потребно да се у потпуности задовољи потражња за млазним биогоривом у 2050. години (Bauen и сар. 2009). При томе, главна тежња је производња млазног биогорива од сировина заснованих на биомаси, са релативно ниским емисијама гасова са ефектом стаклене баште, одрживошћу, чистим сагоревањем, компатибилношћу са конвенцио-

налним млазним горивом и приступачном ценом (Chèze и сар. 2011; Hari и сар. 2015). Поред тога, енергетске културе, које се користе као сировине за производњу млазног биогорива, не би смеле да конкуришу производњи хране и екосистему, штете животној средини и узрокују крчење шума (Baljet 2010).

Међу потенцијалним сировинама за производњу млазног биогорива, истичу се усеви уљарица, чије важне предности су (Bozell 2004): одрживост, обновљивост, рециклирање угљеник(IV)-оксида, еколошки прихватљива технологија и мања зависност земље произвођача уљарица од нафте. Међутим, нису све уљарице добре алтернативне сировине за производњу млазног биогорива. Погодне уљарице треба да имају висок принос семена по хектару, висок садржај уља у семену, уједначену брзину сазревања семена, прилагодљивост локалним условима узгајања и комерцијалне продајне капацитете за пољопривредне споредне производе (Moser 2010). Дobar кандидат је семе ланика са приносом уља од 260 до 1060 kg/ha који је сличан приносу уља од семена лана (398–1042 kg/ha), али је повољнији од приноса уља од семена соје (393–714 kg/ha) (Mondor и Hernández-Álvarez 2022). Стога, семе ланика сматра се потенцијалном алтернативом за одрживу производњу и биодизела и млазног биогорива (Fröhlich и Rice 2005; Moser 2010; Mupondwa и сар. 2016a,b; Natelson и сар. 2015; Sáez-Bastante и сар. 2015; Soriano и Narani 2012; Tao и сар. 2017; Yang и сар. 2016a,b; Zaleckas и сар. 2012; Zhao и сар. 2015a). Генерално, производња млазног биогорива доприноси и друштвеном и економском развоју (Yilmaz и Atmanli 2017). Разноврсна палета транспортних горива заснована на домаћим и обновљивим сировинама је кључна у националним стратегијама за постизање енергетске безбедности и унапређење управљања животном средином (Wang и сар. 2016a).

8.3. Врсте млазних биогорива

Производња млазног горива из биомасе, тј. млазног биогорива, све је важнија због бриге за животну средину и исцрпљивања резерви фосилног горива. Упркос брзом техничко-технолошком развоју производње млазног биогорива, постоји неколико недостатака, као што су високи трошкови сировина, низак принос биогорива и досадашње лоше технокономско разматрање процеса (Wang и сар. 2018). Тренутно је производња млазних биогорива ограничена због њихових релативно високих цена, која је узроковала малу потражњу. У 2018. години, цене млазних биогорива биле су око 3–4 пута веће од цене авио-горива фосилног порекла (Airport technology 2018). Највеће количине млазног биогорива производе се технологијом која

укључује хидропроцесирање естара и масних киселина,¹ познате под именом ХЕФА технологија (Wang и Тао 2016). Међутим, и ову технологију спутавају високи трошкови сировина и ограничена доступност биљних уља (Gutiérrez-Antonio и сар. 2017). Стога, пресудно је да се развију и примене нове технологије за производњу млазног биогорива од лако доступних и релативно јефтиних биообновљивих сировина, као што су биљна, пре свега, нејестива уља, алгална уља, лигноцелулозне сировине, као што су пољопривредни отпад и шумски остаци, и чврсти комунални отпад.

Млазно биогориво садржи углавном угљоводонике са тачком кључања у опсегу сличном млазном гориву фосилног порекла (170–300 °C). У зависности од производне путање, млазно биогориво не садржи увек ароматична једињења. Мешавине млазног биогорива (до 50%) са млазним горивима фосилног порекла, које испуњавају захтеве стандарда АСТМ Д7566, сматрају се решењем за превазилажење овог проблема (Fivga и сар. 2019). Млазно биогориво мора да има слична својства са конвенционалним млазним горивом, као што су густина (775–840 kg/m³, 25 °C), вискозност (≤ 8 mPa·s, -20 °C), киселост (≤ 0,1 mg KOH/g), тачка паљења (≥ 38 °C), тачка мржњења (≤ -40 °C) и доња топлотна моћ (≥ 52,8 MJ/kg) (Gutiérrez-Antonio и сар. 2017). Млазна биогорива морају бити сертифицирована да би се користила на комерцијалним летовима (EUASA 2019). При томе, аеро-транспортни сектор има строже захтеве по питању квалитета и спецификације млазног горива у односу на горива које се користи у друмском превозу (Wang и сар. 2016а).

8.4. Технологије за производњу млазног биогорива

За производњу млазног биогорива од биомасе развијено је више различитих технологија које се могу сврстати у три главне групе:

- термохемијске,
- биохемијске и
- њихова комбинација позната као олефинска метатеза.

Сви ови технолошки процеси укључују претходну обраду биомасе, која зависи од њених својстава и врсте жељеног производа. Главни технолошки процеси производње млазног биогорива су следећи (EUASA 2019; Mawhood и сар. 2016):

¹ Енгл. hydroprocessed esters and fatty acids, HEFA

- Фишер-Тропшова синтеза, којом се производи синтетички парафински керозин (ФТ-СПК). Биомаса се конвертује у синтетски гас, а затим у млазно биогориво;
- модификована Фишер-Тропшова синтеза, којом се производи синтетички парафински керозин са ароматичним једињењима (ФТ-СПК/А). Ово је варијација претходног процеса ФТ-СПК, којим се алкиловањем лаких аромата добија мешавина угљоводоника која укључује ароматична једињења;
- хидропроцесирање естара масних киселина и слободних масних киселина (ХЕФА), којим се добија производ који спада у производе хидропроцесирања биљних уља (тзв. зелени или обновљиви дизел, ХВО).¹ Производна рута која би омогућила већи удео ове врсте млазног биогорива у производњи обновљивог дизела тренутно је у фази сертификације (тзв. ХЕФА експанзија или ХЕФА+). Липидне сировине, као што су биљна уља, коришћена отпадна уља, лој и друге, претварају се у угљоводонике обновљивог порекла (зелени дизел) коришћењем водоника, који се затим могу фракционисати да би се добило млазно биогориво;
- хидропроцесирање ферментисаних шећера, којим се производи синтетички изопарафински керозин (ХФС-СИП). Користећи модификоване квасце, шећери се конвертују у угљоводонике;
- конверзија алкохола, којом се производи синтетички парафински керозин (АТЈ-СПК).² Алкохоли, као што су етанол и изо-бутанол, конвертују се у угљоводонике дехидратацијом, олигомеризацијом и хидрообрадом;
- копроцесирање сирове био-нафте и фосилних сировина (до 5% в/в био-компоненти) у процесима прераде нафте;³
- реформинг водене фазе (АПР)⁴ и
- хидропроцесирање деполимеризоване целулозе (ХДЦЈ).⁵

Према овим технолошким процесима, млазна биогорива могу да се групишу најпре у зависности од сировине, а затим и од конверзионог пута (Wang и сар. 2016а):

¹ Енгл. hydrotreated vegetable oil (HVO)

² Енгл. alcohol-to-jet

³ Енгл. co-processing

⁴ Енгл. aqueous-phase reforming (APR)

⁵ Енгл. hydrotreated depolymerized cellulosic jet (HDCJ)

- млазно бигориво од алкохола (АТЈ)
 - млазно бигориво од етанола
 - млазно бигориво од бутанола
- млазно бигориво од биљних уља и био-уља (ОТЈ)
 - хидропроеесирано обновљиво гориво (ХРЈ)
 - каталитичка термолиза (КТЈ)
 - хидропроеесирање деполимеризоване целулозе (ХДЦЈ)
- млазно бигориво од гасних сировина (ГТЈ)
 - Фишер-Тропшова синтеза (ФТ)
 - ферментација гасне сировине
- млазно бигориво од шећера (СТЈ)
 - каталитичка конверзија (унапређење)¹ шећера
 - директна биолошка конверзија шећера у угљоводонике.

Америчко друштво за тестирање и материјале,² међународна организација за стандардизацију са седиштем у Сједињеним Америчким Државама, развило је стандарде (ASTM International 2017; ASTM International 2018) за одобравање нових млазних биогорива. На бази ових стандарда сертифицирано је, до сада, седам технологија за производњу млазних биогорива која се могу намешавати са конвенционалним млазним горивом (Chiaramonti 2019; ICAO 2018; Przysowa и сар. 2021), док је неколико других у процесу одобравања (EUASA 2019). Стандард АСТМ Д7566-18 дефинише пет врста млазног биогорива типа синтетизованог парафинског керозина који могу да се намешавају са конвенционалним млазним горивом (у одређеном запреминском проценту) и користе као гориво за авионске моторе (ASTM International 2018). Општи начини производње сертифициваних врста синтетизованог парафинског керозина су описани у табели 8.2. Две технологије засноване су на Фишер-Тропшовој синтези, при чему прва даје синтетички парафински керозин (ФТ-СПК), док се у другој технологији, која је варијација прве, продукује смеша угљоводоника са садржајем ароматичних једињења (ФТ-СПК/А). Садржај аромата у млазном биогориву ФТ-СПК/А намерно је повећан на максимално 20% м/м. Међу сертифициваним технологијама производње су још и хидропроеесирање естара и масних киселина (ХЕФА), конверзија алкохола у млазно биогориво (АТЈ) и директна конверзија шећера у угљоводонике (ДСХЦ). Шеста сертифицивана технологија је копроееси-

¹ Енгл. upgrading

² American Society for Testing and Materials (ASTM)

раће сировог био-уља (био-нафте)¹ са фосилним сировинама (до 5% запреминског удела био-уља) у рафинеријским постројењима за прераду сирове нафте. Последња сертификована технологија је каталитичка хидротермолиза (ЦХ-СК или ЦХЈ), која је одобрена 2020. године. Максимални однос намешавања за ФТ-СПК, ФТ-СПК/А, ХЕФА, АТЈ и ЦХЈ је 50%, док за ДСХЦ износи 10% (EUASA 2019, Kurzawska 2021).

Табела 8.2 Општи начини производње млазних биогорива типа синтетизованог парафинског керозина (СПК)

Пут синтезе	Ознака биогорива	Однос намешавања (макс.), %	Опис синтезе
Млазно бигориво од алкохола	АТЈ-СПК	50	Хидролиза за добијање ферментабилних шећера; ферментација шећера за производњу изобутанола и етанола, праћена дехидратацијом, олигомеризацијом, хидрогенацијом и фракционисањем
Млазно бигориво од уља	ХЕФА-СПК	50	Деоксигенација моно-, ди- и триацилглицерола, слободних масних киселина и естара масних киселина, праћена хидрообработом
Млазно бигориво од гасних сировина	ФТ-СПК	50	Гасификација за добијање сингаса (СО + Н ₂); Фишер-Тропшова синтеза парафина и олефина, након чега следи хидрообрада
	ФТ-СПК/А	50	Поред ФТ-СПК, ароматични садржај се намерно повећава додавањем алкилованих и био-базираних аромата
Млазно бигориво од шећера	СИП-СПК	10	Хидролиза за добијање ферментабилних шећера; ферментација шећера за производњу фарнесена, праћена хидрообработом и фракционисањем

Доступне технологије за производњу млазних биогорива налазе се на различитим нивоима технолошке и комерцијалне зрелости. Само неколико сертификованих технологија обезбеђује млазно биогориво у комерцијалне сврхе (EUASA 2019). Технолошка зрелост сваке производне технологије, па и производње млазних биогорива, може се дефинисати кроз тзв. ниво технолошке спремности² (ТРЛ) (European Commission 2014), који се креће од 1 за основне идеје до 9 за стварни систем доказан у оперативном окружењу.³

¹ Енгл. biocrude

² Енгл. technology readiness level

³ У зависности од фазе развоја технологије, постоји девет нивоа технолошке спремности (ТРЛ): ТРЛ 1 – уочени основни принципи; ТРЛ 2 – формулисан концепт технологије; ТРЛ 3 –

Комерцијална зрелост млазног биогорива мери се системом нивоа спремности горива¹ (ФРЛ) који је развила Иницијатива за алтернативна горива Сједињених Америчких Држава за комерцијалну авијацију² (СAAFИ 2018), који се, такође, креће од 1 за основне идеје до 9 за успостављене производне капацитете.³ Табела 8.3 даје преглед актуелног статуса технологија за производњу млазних биогорива сертифицираних од стране АСТМ за употребу у комерцијалним летовима (European Commission 2015; Mawhood и сар. 2016; Vázquez и сар. 2017).

Истраживања примене уљарица за производњу биогорива, која ће бити ексклузивна замена млазног горива фосилног порекла без намешавања⁴ с њим, фокусирана су углавном на два пута конверзије (Resurrección и сар. 2021): Фишер-Тропшову синтезу синтетичког парафинског керозина (ФТ-СПК, одобрена 2009) и хидропроцесирање естара масних киселина којим се добија синтетички парафински керозин (ХЕФА-СПК или хидропроцесирано млазно биогориво, одобрено 2011) (Shonnard и сар. 2010; Pearlson 2011; Seber и сар. 2014; Bann и сар. 2017; Doliente и сар. 2020). Оба ова пута синтезе изводе се на релативно високим температурама и притисцима, при чему се не синтетизују ароматична једињења. Други одобрени путеви синтезе млазних биогорива која смеју да се намешавају са млазним горивом фосилног порекла, који још нису прилагођени за уљарице, јесу директна конверзија шећера у угљоводонике, углавном изо-парафине (одобрена 2014), Фишер-Тропшова синтеза синтетичког парафинског керозина са ароматичним једињењима (одобрена 2015), конверзија алкохола у синтетички парафински керозин (одобрена 2016), синтеза керозина каталитичком хидротермолизом

експериментални доказ концепта; ТРЛ 4 – технологија валидирана у лабораторији; ТРЛ 5 – технологија валидирана у релевантном окружењу (индустријски релевантном окружењу у случају кључних развојних технологија, које су основа за иновације у модерном индустријском сектору); ТРЛ 6 – технологија доказана у релевантном окружењу (индустријски релевантном окружењу у случају кључних развојних технологија); ТРЛ 7 – системски прототип потврђен у оперативном окружењу; ТРЛ 8 – систем комплетиран и квалификован и ТРЛ 9 – систем доказан у оперативном окружењу (конкурентна производња у случају кључних развојних технологија).

¹ Енгл. fuel readiness level

² US Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative

³ У зависности од фазе развоја горива, постоји девет нивоа спремности горива (ФРЛ): ФРЛ1 – уочени и објављени основни принципи; ФРЛ2 – формулисан концепт технологије; ФРЛ3 – доказ концепта; ФРЛ4 – прелиминарна техничка евалуација; ФРЛ5 – валидација процеса; ФРЛ6 – потпуна техничка евалуација; ФРЛ7 – потпуно одобрење; ФРЛ8 – потврђена комерцијализација и ФРЛ9 – успостављена производна способност.

⁴ Енгл. drop-in aviation fuel

(одобрена 2020) и синтеза парафинског керозина хидропроцесирањем угљоводоника, естара и масних киселина (одобрена 2020) (Resurrección и сар. 2021). Ове производне руте отварају врата за алтернативне методе крековања биљних уља ради производње млазних биогорива (Doliente и сар. 2020).

Табела 8.3 Преглед нивоа технолошке и комерцијалне зрелости сертифицираних технологија за производњу млазних биогорива

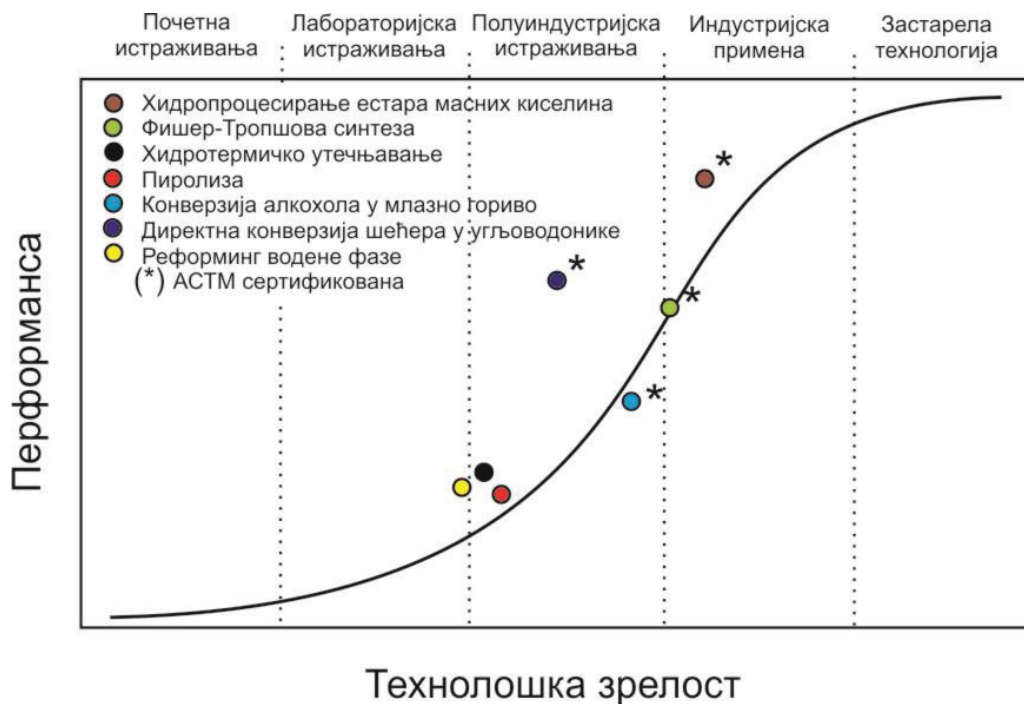
Технолошки процес	Ниво технолошке спремности	Ниво спремности горива
Фишер-Тропшова синтеза, синтетички парафински керозин (ФТ-СПК)	6–8	7
Фишер-Тропшова синтеза, парафински керозин са ароматичним једињењима (ФТ-СПК/А)	6–7	7
Хидропроцесирање естара масних киселина и слободних масних киселина (ХЕФА)	9	9
Хидропроцесирање ферментабилних шећера, синтетички изопарафински керозин (ХФС-СИП)	7–8	5–7
Конверзија алкохола, синтетички парафински керозин (АТЈ-СПК)	6–7	7
Копроцесирање сировог био-уља са фосилним сировинама (до 5% в/в био-уља) у процесима прераде нафте	7–8	6–7

Адаптирано према EUASA (2019).

Крива технолошког прогреса млазних биогорива, заснована на НАСА методологији нивоа технолошке зрелости, приказана на слици 8.1, показује да ХЕФА млазно биогориво има најбржи развој, са око 2,4% светске производње млазних биогорива (Vásquez и сар. 2017). Ова технологија, будући да је на релативно високом нивоу технолошке зрелости, комерцијално је доступна (Тао и сар. 2017). Према урађеној анализи, главна ограничења комерцијализације производње ФТ, ДСЦХ и АТЈ млазних биогорива су високи капитални и производни трошкови, спор развој технологије, ниска продуктивност и техничка сложеност. Остале обећавајуће технологије, као што су пиролиза, ХТЛ и АПР, тренутно су у фази тестирања и са ограниченим применама.

Млазно биогориво се производи у Европској Унији у малом броју постројења, чији је максимални инсталисани годишњи капацитет око 2,3 милиона тона хидропроцесираних биљних уља (ХВО), која се обично називају обновљиви дизел или хидрообрађени естри и масне киселине (ХЕФА) (Prussi и сар. 2019). Овај капацитет одговара око 4% укупне потражње за конвенционалним фосилним млазним горивом у Европској Унији (EUASA 2019). Међутим, очекује се мањи обим производње млазних биогорива (355.000 тона

годишње), јер су производни погони оптимизовани за производњу горива за друмски, а не за ваздушни транспорт (Prussi и сар. 2019).



Слика 8.1 Крива технолошког напретка млазних биогорива (адаптирано према Vásquez и сар. 2017)

Већа цена млазног биогорива (950 до 1015 евра по тони) у односу на керозин фосилног порекла (600 евра по тони) је једна од главних препрека његовој већој комерцијализацији (EUASA 2019). Трошкови сировине представљају главну компоненту цене млазног биогорива, а њена нестабилност на тржишту Европске Уније може, такође, да створи проблеме произвођачима горива у снабдевању. Поред тога, исте сировине, као што су коришћено јестиво уље или лој, које задовољавају захтеве одрживости, користе се за производњу и млазног биогорива и биогорива за друмски превоз, као што су биодизел и обновљиви (зелени) дизел. Конкуренција између биогорива за ваздушни и друмски транспорт ће се, вероватно, повећати у наредним годинама (EUASA 2019).

8.4.1. Термохемијски процеси

Термохемијским процесима попут пиролизе и гасификације биомаса се конвертује у биогорива, при чему квалитет добијених биогорива мора да се

побољша одговарајућим хемијским процесима ради постизања квалитета у складу са одговарајућим стандардима.¹ Пиролиза је процес термичке разградње биомасе у одсуству ваздуха на повишеним температурама, на био-уље (пиролитичко уље), био-угаљ (коксни остатак) и смешу гасова; она је, такође, једна од фаза у току гасификације. Гасификација је термохемијски процес конверзије угљеничног материјала у условима високе температуре и ограниченог присуства кисеоника (знатно мањег од стехиометријски потребне количине за потпуну оксидацију) до тзв. синтетичког гаса (сингаса), који је смеша водоника и угљеник(II)-оксида. „Носиоци“ кисеоника у процесу гасификације могу бити ваздух, водена пара, чак и угљеник(IV)-оксид. Сингас може да се користи директно за добијање енергије или да се конвертује одговарајућим хемијским процесима у метан (Rönsch и сар. 2016), метанол (Khalafalla и сар. 2020), синтетички природни гас (биоСНГ) (Li и сар. 2014b),² водоник (Midilli и сар. 2021; Osman и сар. 2022) или течна биогориво (БТЛ гориво).³ Процесима „од биомасе до течности“, тзв. БТЛ процесима, биомаса се конвертује у течна угљоводонична горива, која су, по саставу и својствима, веома слична бензину или дизелу фосилног порекла. Ови процеси интегришу следеће фазе: припрему сировине, гасификацију, пречишћавање сингаса и Фишер-Тропшову синтезу. Пошто је у укупан процес њихове производње укључена и Фишер-Тропшова синтеза, ова биогорива могу да се означе и као ФТ горива. Међутим, тада се не види која полазна сировина је коришћена у њиховој производњи. Познато је да ФТ горива могу да се произведу од сингаса који је добијен гасификацијом угља (Filiprov и Keiko 2021) или реформингом природног гаса (Ghoneim и сар. 2016).

Фишер–Тропшова синтеза укључује каталитичку конверзију сингаса у течна горива, која су, по саставу, смеша угљоводоника са равним ланцима, која зависи од катализатора и притиска и температуре процеса. Биогорива произведена овим поступком из различитих сировина имају слична својства, не садрже сумпор и ароматична једињења и сагоревају потпуно без пепела. Препоручује се намешавање ових биогорива са конвенционалним горивом, да би се, у одсуству сумпора, задовољили захтеви специфичне мазивости. Иако Фишер-Тропшова синтеза може да користи широк спектар јефтиних сировина за добијање сингаса, као што су отпадно дрво и пољопривредни остаци, он је прилично скуп (Hari и сар. 2015).

¹ Енгл. upgrading

² Енгл. synthetic natural gas, bioSNG

³ Енгл. biomass-to-liquid

Био-уље из процеса пиролизе не може да се директно користи као транспортно гориво због високог садржаја кисеоника и воде, па мора да се подвргне хидротермичкој обради (ХТУ).¹ Овим процесом могу да се обрађују и биљна уља. У основи овог хидротермичког процеса је каталитичка деоксигенација био-уља у присуству водоника и катализатора, тзв. Хидроде-оксигеновање, којом се кисеоник уклања из сировине у облику воде, а продукује се и смеша угљоводоника (Sotelo-Boyás и сар. 2012). После уклањања воде, добија се угљоводонично гориво, познато као ХТУ дизел, које може да се намешава (10–20%) са конвенционалним дизелом.

Ради производње млазног биогорива, фазу хидродеоксигеновања прате изомеризација и крековање, којим се добијају течна горива која су позната као хидропроцесирана млазна биогорива (ХРЈ) (Pearlson 2011). Овим поступком се добијају чиста парафинска горива са високом термичком стабилношћу, жељених карактеристика у погледу својстава на ниским температурама и без ароматичних састојака и сумпора (Edwards и сар. 2012). Једна од главних предности ових млазних биогорива је смањење емисије гасова са ефектом стаклене баште, као што су угљеник(II)-оксид, угљоводоници, азотни оксиди и чврсте честице (Gong и сар. 2010). Поред тога, ова горива су стабилна током складиштења и отпорна су на раст микроорганизама (Aatola и сар. 2008). Најперспективнија сировина која се користи за производњу хидропроцесираних млазних биогорива су биљна уља, као што су уље ланика или ораха јатрофе, мада могу да се користе још уље алги, био-уље, животињске масти и отпадне масти (Arvidsson и сар. 2011; Hileman и сар. 2009). Хидропроцесирана млазна биогорива су релативно економична (Nagi и сар. 2015). Њихова лоша мазива својства могу да се побољшају намешавањем са конвенционалним млазним горивом или употребом адитива (Hileman и сар. 2009). Хидропроцесирано млазно биогориво је прошло ригорозан процес сертификације и рекламира се као одлична замена за млазно гориво Јет-А и авио-бензин. Упркос томе, због своје хемије, ово млазно биогориво није, до данас, достигло статус горива које може да се као такво примени самостално уместо млазног горива фосилног порекла. Пошто се производи изомеризацијом, хидропроцесирано млазно биогориво има одличне карактеристике хладног течења. У овом процесу добијају се лака једињења која смањују принос (по килограму биомасе) (Starck и сар. 2016). Као резултат тога, иако је одобрен за употребу у ваздухопловству, дозвољено је намешавање само до 50% в/в са млазним горивима Јет А-1, Јет А, Јет Б или

¹ Енгл. hydrothermal upgrading

JP-8 (JP-8). Ово је показано кроз претходне успешне демонстрације летова авиона у Сједињеним Америчким Државама, Европи и Азији уз коришћење мешавине млазног горива Јет А и хидропроцесираног млазног биогорива (Blakey и сар. 2011; Doliente и сар. 2020; Moses 2008).

Млазна биогорива добијена хидропроцесирањем погодна су за конвенционалне авионске моторе без даље модификације мотора (Nari и сар. 2015). Пошто сагоревају потпуно и без пепела, ова горива не стварају наслаге у мотору и не изазивају корозију мотора (Mikkonen и сар. 2013). Због бољих својстава на ниским температурама, ова биогорива су изузетно погодна за авионе који лете на великој висини (Gong и сар. 2010). Међутим, мазива својства овог биогорива смањена су због потпуног одсуства кисеоника и сумпора (Lapuerta и сар. 2011). Такође, већи садржај парафина негативно утиче на својства на ниским температурама, као што су тачка филтрабилности и тачка замућења, које зависе, у ствари, од врсте полазне сировине (Simacek и сар. 2011). Хидропроцесирана млазна биогорива имају побољшана својства на ниским температурама и високи цетански број (IFPEN 2010). Разлика у цетанском броју хидропроцесираних млазних биогорива и конвенционалних млазних горива утиче на паљење горива у мотору. Сви наведени проблеми се боље решавају намешавањем хидропроцесираних млазних биогорива и конвенционалних млазних горива (Lapuerta и сар. 2011).

Синтеза хидропроцесираних естара и масних киселина, тј. ХЕФА горива, је једна од рута за производњу млазног биогорива. Својства овог биогорива слична су конвенционалним млазним горивима, али оно има предности већег цетанског броја, мањег садржаја ароматичних једињења, нижег садржаја сумпора и потенцијално мање емисије гасова са ефектом стаклене баште (Pearlson 2011). До сада је извршено неколико економских анализа ХЕФА горива (Pearlson и сар. 2013; Тао и сар. 2017; Wang и сар. 2016а). Иако постоје информације о расположивости и саставу сировина, постоји генерално неразумевање њиховог утицаја на принос угљоводоника и укупну економију процеса.

Перлсон (Pearlson) и сарадници су анализирали производњу ХЕФА биогорива ради процене производне цене овог биогорива за постројења различитог капацитета и различите услове рада користећи економски модел будућих новчаних токова дисконтованих потребном стопом повраћаја¹ и софтвер Аспен Плас (Pearlson и сар. 2013). Према овом моделу, производна

¹ Енгл. discounted-cash-flow-rate-of-return model

цена биогорива креће се између 1,00 долара по литри за постројење годишњег капацитета од 378 милиона литара и 1,16 долара по литри за постројење годишњег капацитета 116 милиона литара. Максимизација производње млазног биогорива кретала се у опсегу 0,07–0,08 долара по литри због повећане потрошње водоника и смањеног приноса обновљивог дизела и млазног биогорива. Најзначајнији део укупних трошкова су трошкови сировина, али капацитет постројења, финансирање и искоришћење капацитета утичу, такође, на трошкове производње.

Ванг (Wang) и сарадници разматрали су главне изазове неких актуелних технологија за производњу млазних биогорива, категорисане по производном путу од алкохола до млазног биогорива (АТЈ), од уља до млазног биогорива (ОТЈ), од сингаса до млазног биогорива (ГТЈ) и од шећера до млазног биогорива (СТЈ), укључујући доступност сировине, концептуални дизајн процеса, економију процеса, процену животног циклуса, емисију гасова са ефектом стаклене баште и комерцијалну зрелост (Wang и сар. 2016а). Иако су цена и доступност сировине и енергетска интензивност процеса значајне препреке, млазно биогориво има потенцијал да замени значајан део конвенционалног млазног горива потребног за задовољавање комерцијалних и војних потреба. Принос и трошкови производње млазних горива добијених различитим технологијама сумирани су у табели 8.4. Производни пут од шећера до млазног биогорива има веће трошкове производње међупроизвода, јер се налази још увек у раној развојној фази, док пиролиза у оквиру производних путева од уља до млазног горива има мање трошкове производње међупроизвода због ниске цене пиролитичког уља. Хидропроецирано млазно биогориво се може произвести по цени од 0,9 до 22,4 долара по литри, при чему је она нижа ако се користе биљна, а не алгална уља. Верује се да се ова цена може смањити побољшањем постојећих технологија. За две врсте семена ланика са садржајем уља од 29% и 41% објављени су приноси млазног биогорива од 14,3 l/t 20,1 l/t (рачунато на суву биомасу), редом (Ehrensing and Guy 2008; Wang и сар. 2016а). У новијој студији (Natelson и сар. 2015), која пружа много детаља о инжењерским захтевима за алтернативне рафинеријске операције, извршена је техноекономска анализа производње алтернативних горива на бази уљарица, међу којима је и ланик. Наведен је принос млазног биогорива у процесу хидролизе, декарбоксилације и реформинга уља ланика од 21,6 l/t суве биомасе, чија минимална продајна цена износи 0,69 долара по литри при годишњем капацитету постројења од 76 милиона литара. Цена млазног биогорива од шећера из процеса директне конверзије у угљоводонике се може снизити даљим развојем технологије и тржишта. Као што

се може видети у табели 8.4, трошкови производње од међупроизвода до финалних производа благо расту за технологију производње хидропроецираног млазног биогорива, као и да значајно расту за процес директне конверзије шећера у угљоводонике. Користи од копроизвода у процесу производње хидропроецираног млазног биогорива смањују трошкове процеса превођења међупроизвода у млазно гориво, што доприноси економији укупног процеса. Процене трошкова других процеса производње млазних биогорива нису доступне и захтевају будућа истраживања (Wang и сар. 2016а).

Тао (Тао) и сарадници извршили су техноекономску анализу производње ХЕФА биогорива од пет уљаних сировина одабраних између 20 кандидата на бази следећих критеријума: нејестивост сировине (пољски мошњак и рицинус), погодност за узгајање у агроклиматским условима Сједињених Америчких Држава (ланик, пољски мошњак и рицинус), ниска цена и лака доступност (жута масноћа), глобална заинтересованост (јатрофа) и висок принос (јатрофа и рицинус) (Тао и сар. 2017). Поред тога, млазно биогориво произведено од уља ланика, уља јатрофе и жуте масноће је већ тестирано у авионским летовима, што значи да за ове сировине постоји интересовање на тржишту (Pearlson и сар. 2013). Процес се састоји од каталитичког хидрогенавања, настајања пропана, хидрокрековања и хидроизомеризације, као и фракционисања производа. Каталитичким хидрогенавањем двоструке везе незасићених слободних масних киселина и триацилглицерола засићују се водоником и преводе у засићене (Kalnes и сар. 2010; Trejo-Zarrage и сар. 2012). Други корак је реакција између триацилглицерола и водоника у којој настају један мол пропана и три мола слободних масних киселина по молу триацилглицерола (Pearlson и сар. 2013). Трећа реакција је уклањање кисеоника из масних киселина (Pearlson и сар. 2013). У овој фази постоје три пута: декарбоксиловање, декарбониловање и хидродеоксиновање којима се уклања кисеоник у облику угљеник(IV)-оксида, угљеник(II)-оксида и воде, редом. Реакциона температура и притисак су 400 °C и 9,2 МПа, катализатор је Pd/γ-Al₂O₃, а однос катализатор:уље 0,088. Добијени производи садрже течне угљоводонике и гасне производе, укључујући угљеник(IV)-оксид, водоник и пропан. Гас се пречишћава и шаље у сепаратор пара-течност да би се уклонили гасовити производи. Течни део се усмерава на хидротретман, где се одигравају реакције хидрокрековања и хидроизомеризације којима се нормални парафини, произведени деоксигенацијом, конвертују у синтетички парафински керозин (Kalnes и сар. 2010). Ове реакције се одигравају на температури од 355 °C, притиску од 4,14 МПа, просторној брзини течности од 1 h⁻¹, односу водоник/напојна смеша од 6,68 l/l и у присуству катализатора

Pt/HZSM-22/ γ -Al₂O₃ (Trejo-Zarrage и сар. 2012). Фракционисањем производа хидрообrade уља ланика постиже се следећа расподела: 2% пропана, 26% био-бензина, 65% млазно биогориво, 5% дизела и 2% тешких остатака. Ова дистрибуција производа слаже са расподелом производа хидрообрађеног уља јатрофе, пољског мошњака (*Thlaspi arvense*) и рицинуса (*Ricinus communis*), као и жуте масноће. Минимална продајна цена млазних биогорива добијених од ових пет сировина креће се између 1,0 долара по литри и 2,9 долара по литри. Кључни трошкови постројења за конверзију уља у угљоводонике млазног биогорива су цена уља, капацитет постројења, маснокиселински састав уља, додатни реактор за хидрокрековање и врста катализатора. Цена уља ланика учествује са око 80% у укупним трошковима производње ХЕФА биогорива.

Каталитичка хидротермолиза, позната и као хидротермичко утечњавање (ликвефакција), релативно је нови процес за производњу обновљивих, горива од биљних или алгалних уља, која могу да замене млазно гориво фосилног порекла без намешавања (Applied Research Associate Inc. 2012). Истраживања су показала да се млазна биогорива могу произвести овим процесом из различитих сировина на бази триацилглицерола међу којима је и уље ланика (Li и сар. 2010a; Wang и сар. 2016a). Овај процес укључује крековање, хидролизу, декарбоксилацију, изомеризацију и циклизацију, којим се триацилглицероли конвертују у мешавину линеарних, разгранатих и цикличних угљоводоника (Li и сар. 2010a). Реакција каталитичке хидротермолизе се изводи на температурама 450–475 °C и притиску од 2,1 МПа у присуству воде, са или без катализатора. Добијена органска фаза (био-бензин), која садржи карбоксилне киселине, оксигеноване врсте и незасићена једињења, подвргава се декарбоксилацији и хидропроцесирању ради уклањања кисеоника и сатурације. Добијени производи, са 6 до 28 угљеникових атома, садрже нормалне парафине, изо-парафине, цикло-парафине и аромате, па се они фракционишу ради раздвајања бензинске фракције, млазног биогорива и обновљивог дизел горива. Млазно биогориво испуњава спецификације АСТМ и војног стандарда и има одличан квалитет сагоревања, својства хладног течења и стабилност (Li и сар. 2010a).

Широм света постоје постројења за комерцијалну производњу хидрообрађених обновљивих горива, али је главни производ „зелени“ дизел. Технолошки гледано, процеси за сваку технологију у развоју прилично су слични, а један је шематски приказан на слици 8.2 (Rathore и сар. 2016). Процес се углавном састоји од претходне обраде сировине, хидродеокси-

Табела 8.4 Приноси и трошкови производње млазног биогорива у различитим синтетским путевима^a

Техно-лог ^б	Производни пут	Биомаса	Међупроизвод	Цена међу-производа, долар/l	Принос млазног биогорива, l/t	Цена млазног биогорива, долар/l
АГЈ	Етанол до млазног горива	Кукуруз, кукурузовина, дрво, слама, шећерна трска, преријско просо	Етанол	0,37–1,11	2,91–20,87	1,08–3,80
	Нормални бутанол до млазног горива	Кукуруз, кукурузовина, слама, дрво	Нормални бутанол	0,77–1,08	6,08–11,36	1,08–1,98
	Изо-бутанол у млазно гориво	Кукурузовина, струготина	Изо-бутанол	0,98	10,83–12,68	1,35–1,74
	Метанол у млазно гориво	Биомаса	Метанол	0,40	-	-
ОГЈ	Хидропроцесирано млазно биогориво (ХРЈ)	Соја, алге, карања, уља палме, репице, јагрофе и ланика, саликорнија, коришћено уље	Био-уље ^в	0,9–22,4	7,40–22,99	0,69–9,17
	Каталитичка хидротермолиза	Алге, соја, уља јагрофе и тунг дрвета, млечни отпад	Био-уље ^в	1,27–2,03	2,11–32,23	1,27
	Пиролиза	Кукурузовина, дрво	Пиролитичко уље	0,29–0,90	5,02	1,03
ГТЈ	Фишер-Тропшова синтеза (БТЈ)	Угаљ, угаљ и биомаса, кукурузовина, дрво	Сингас у угљоводонике	0,50–0,66	2,38–23,25	1,64
	Угаљ у течност	Угаљ	Сингас у угљоводонике	0,58–0,63	-	0,58–0,69
	Целулозна биомаса у течност	Целулозна биомаса	Сингас у угљоводонике	-	-	0,71–0,82
	Ферментација гаса	Дрво, биљни отпац	Сингас у угљоводонике	0,40	11,62–13,74	-
			етанол			

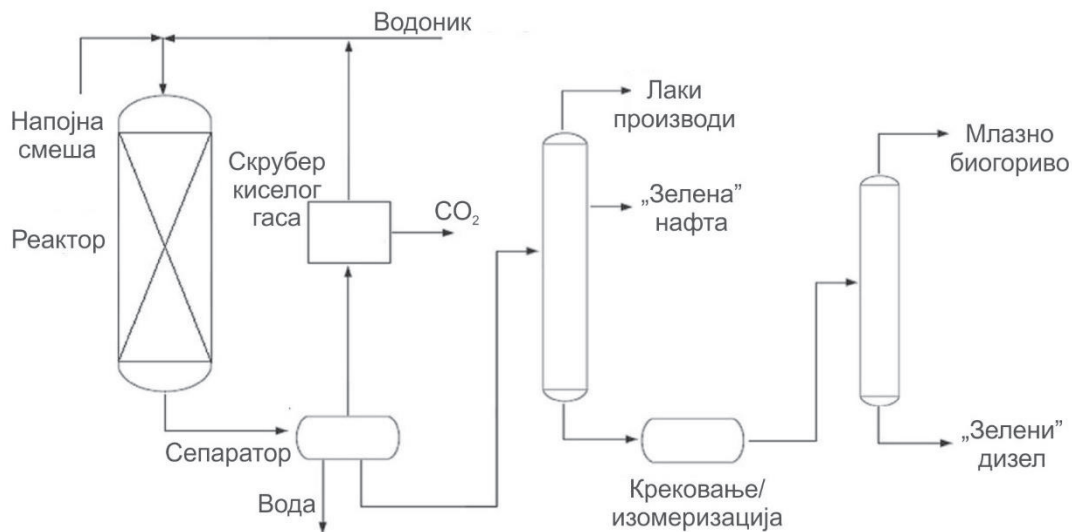
Наставак табеле 8.4

Техно-логија ^б	Производни пут	Биомаса	Међупроизвод	Цена међу-производа, долар/1	Принос млазног биогорива, 1/t	Цена млазног биогорива, долар/l
СТЈ	Каталитичка конверзија шећера – реформинг водене фазе	Кукурузовина, дрво	Угљоводоници	-	3,70–6,61	-
	Каталитичка конверзија шећера – пут преко 5-хидрокси-фурфуурола	Фруктоза	2,5-диметил-фуран и 5-хидрокси-фурфурул	1,64–2,51	13,74–16,38	-
	Биолошка конверзија	Кукурузовина, дрво, шећерна трска, дрво слама	Масне киселине и фарнесен	1,80	6,34–11,36	1,14–4,57

^а Адаптирано према Wang и сар. (2016а).

^б АТЈ – алкохол у млазно биогориво, ОТЈ – уље у млазно биогориво, ГТЈ – гас у млазно биогориво и СТЈ – шећер у млазно биогориво.

^в „Сирови“ угљоводонични производ



Слика 8.2 Технолошка шема производње хидрообрађених млазних биогорива (адаптирано према Rathore и сар. 2016 и Vázquez и сар. 2017)

генације, хидрокрекинга/изомеризације и дестилације (Hilbers и сар. 2015). Табела 8.5 даје преглед индустријских постројења за производњу млазних биогорива на бази хидрообrade естара и масних киселина (Vázquez и сар. 2017). Нест Ојл (Neste Oil) и Ханивел Универзал Ојл Продактс (Honeywell Universal Oil Products, UOP) су водеће компаније које производе ХЕФА млазно биогориво.

Упркос глобалним иницијативама за увођење млазних биогорива у комерцијалну производњу и развој технолошких поступака, који су довели до настанка бројних компанија и пројеката, озбиљна анализа скорашње литературе јасно указује на три главна изазова везана за технологију хидротермичке обраде: разлике у ценама, посебно због трошкова сировине, пад цена нафте и велика потражња за водоником, који стварају озбиљне тешкоће постизању одрживости процеса хидрообrade (Vázquez и сар. 2017). Други проблем је везан за стално и поуздано снабдевање сировинском биомасом и потенцијални утицај који би могао имати на сигурност хране и употребу земљишта (Vázquez и сар. 2017).

Табела 8.5 Преглед индустријских постројења за производњу млазних биогорива хидрообрадом (Vásquez и сар. 2017)

Компанија	Локација постројења	Главни производ	Годишња производња	Технологија
Neste Oil	Финска, Сингапур, Холандија	ХЕФА-дизел/ХЕФА-Јет ^а	2 милиона тона	NExBTL
AltAir Fuels	САД	ХЕФА-Јет/ ХЕФА-дизел	150 милиона литара	
Eni S.p.A	Италија	ХЕФА-дизел/ХЕФА-Јет	400.000 тона	Ecofining
Emerald Biofuels	САД	ХЕФА-дизел	330 милиона литара	
Diamond Green Diesel	САД	ХЕФА-дизел	600 милиона литара	
Renewable Energy Group Inc (REG)	САД	ХЕФА-дизел	1.710 милиона литара	Bio-Synfining
UPM	Финска	ХЕФА-дизел	100.000 тона	UPM Bio Verno
Preem	Шведска	ХЕФА-дизел	160 милиона литара	Hydroflex
SG Preston	САД	ХЕФА-Јет/ХЕФА-дизел	450 милиона литара	Ecofining
Petrixo Oil & Gas	УАР	ХЕФА-Јет/ХЕФА-дизел	500.000 тона	

^а HEFA-Diesel/HEFA-Jet.

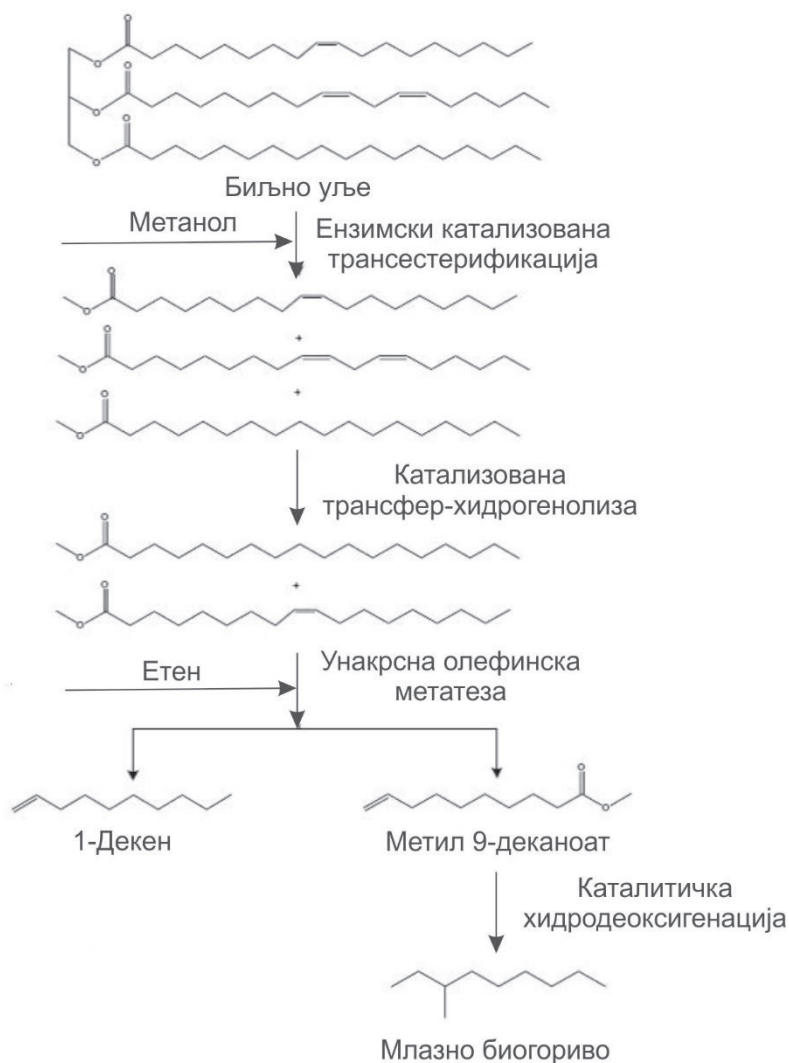
8.4.2. Биохемијски процеси

Биохемијски процеси укључују конверзију угљених хидрата из биомасе до угљоводоника или међупроизвода, који могу да се конвертују у угљоводонике помоћу микроорганизама (Nari и сар. 2015). Предности директне конверзије угљених хидрата у угљоводонике су доступност релативно јефтених одрживих сировина, које нису конкурентне производњи хране, и биогориво са смањеном емисијом гасова са ефектом стаклене баште (до 82%). Алкохол који настаје ферментационом или термохемијском конверзијом угљених хидрата или термохемијском и комбинованом термо-биохемијском конверзијом сингаса може се конвертовати у угљоводонично гориво четворостепеним процесом који укључује дехидратацију етанола, олигомеризацију, дестилацију и хидрогенацију.

8.4.3. Олефинска метатеза

Последњих година, олефинска метатеза постала је моћно и свестрано средство за стварање нових веза угљеник-угљеник. Реакција унакрсне олефинске метатезе има велики потенцијал да ефикасно конвертује биљно

уље у млазно биогориво за ваздухопловство, комбиновањем са поступком хидротермичке обраде. Ефикасна четворостепена конверзија биљног уља у авио-гориво и вредне хемикалије комбинује ензимску трансестерификацију, хидрообраду (хидротретман) и унакрсну олефинску метатезу, као што се може видети на слици 8.3 (Wang и сар. 2018). Биљно уље се трансестерификује у метил-естре масних киселина у присуству ензима липазе, који се подвргавају, најпре, катализованој трансфер-хидрогенолизи ради трансформације полинезасићених масних киселина у олеинску киселину, а затим унакрсној олеинској метатези којом се добијају метил-естар 1-декенске киселине (метил-9-деканат) и 1-декен. На крају, метил-естар олеинске



Слика 8.3 Поступак за производњу млазног биогорива и α -олефина из биљног уља

киселине трансформише се хидродеоксигенацијом у млазно биогориво. Катализатори се припремају и бирају у зависности од каталитичке реакције, које се изводе у оптимизованим реакционим условима. Овај нови поступак је економски изводљивији од традиционалне хидрообrade (Wang и сар. 2018).

Да би се постигла велика производња млазног биогорива потребно је превазићи неколико препрека, као што су доступност потребних количина сировина по релативно ниској цени, одрживост сировине, финансијски и техничко-технолошки проблеми везани за повећање обима производње до индустријског нивоа и социјални и еколошки аспекти њихове производње и употребе (Hari и сар. 2015). Значајан утицај на комерцијализацију млазног биогорива имају, такође, нестабилност тржишних цена сирове нафте и производа од ње, конкурентност производа из других индустрија и неизвесности у законским прописима о емисијама (Zhang и сар. 2016a).

Подаци о трошковима производње млазног биогорива веома су ретки. Технокономске процене за различите сировине и технологије, указале су на широк распон цене (0,61–8,45 долара по литри) (Chu и сар. 2017b). Очекује се да ће се укупни трошкови производње млазног биогорива Фишер-Тропшовом синтезом разликовати у односу на производне трошкове за ХЕФА-СПК, јер прва технологија укључује, као претходни корак, гасификацију биомасе.

8.5. Производња млазног биогорива од уља ланика

Због своје високе гориве вредности, уље ланика може да се користи као сировина за производњу млазног биогорива (Moser 2010). Штавише, мешавине метил-естара уља ланика и комерцијалног млазног горива Јет А-1 до 10% в/в испуњавају неке спецификације стандарда за млазна горива АСТМ Д1655, и то: боју, густину, вискозност на -20 °С и оксидациону стабилност (Llamas и сар. 2012). У последњим деценијама, различите истраживачке групе улажу напоре на лабораторијском нивоу да процене уље ланика као кандидата за производњу млазних биогорива (Congoran и сар. 2011), а погачу и сламу као сировину за производњу биогорива (Boateng и сар. 2010). У првом случају, мешавина уља ланика и водоника подвргава се каталитичкој хидродеоксигенацији под високим притиском да би се добило млазно биогориво које садржи првенствено нормалне парафине, које се подвргава најпре хидрокрековању и изомеризацији, да би задовољило потребна својства тачке мржњења, и затим сепарацији, да би се добио производ жељене испарљивости. Добијено млазно биогориво садржи укупне

засићене парафине изнад 99,8%, од чега 90% нормалних и изопарафина и 10% цикло-парафина (Cогropan и сар. 2011). Таложење на чврстим површинама, које је највероватније последица већег садржаја сумпора (18 ppm) у овом млазном биогориву, занемарљиво је у односу на конвенционално млазно гориво ЈП-8. Млазно биогориво од уља ланика је термички стабилније од млазног горива ЈП-8, највероватније због одсуства састојака који садрже хетероатоме. Ово млазно биогориво производи мање чађи и несагорених угљоводоника и угљеник(II)-оксида од млазног горива ЈП-8, а и има знатно мању способност бубрења.

Давне 2009. године, компанија Јапан Еирлајнс (Japan Airlines, JAL) прва је извела показни авионски лет користећи млазно биогориво добијено од ланика у мешавини са конвенционалним млазним горивом Јет А у односу 50:50 (JAL 2009). Компанија Алтер Фјуелс (Altair Fuels) из Сједињених Америчких Држава имала је још 2010. године план да годишње производи за тржиште 284 милиона литара млазног биогорива од уља ланика (EQ² insight 2010). Међутим, у пацифичком северозападном региону Сједињених Америчких Држава, ниска цена конвенционалног млазног горива учинила је млазно биогориво на бази уља ланика (ХЕФА) економски неисплативим (Reimer и Zheng 2017).

Уље ланика је, до сада, коришћено као сировина за производњу млазног биогорива, познатог као ХЕФА гориво, поступком каталитичког хидропроцесирања као самосталног или у оквиру биорафинерије засноване на ланику. Својства ХЕФА горива су слична конвенционалном млазном гориву фосилног порекла, с тим што оно има већи цетански број, мањи садржај аромата, мањи садржај сумпора и потенцијално мање емисије гасова са ефектом стаклене баште (Pearlson 2011). Технологија конверзија уља ланика каталитичким хидропроцесирањем је на релативно високом нивоу зрелости и комерцијално је доступна. Она се обично користи у рафинеријама за производњу биогорива за друмски транспорт, с тим да је ово биогориво од 2008. године, ХЕФА гориво из различитих сировина, укључујући и уље ланика, коришћено у многим пробним војним и комерцијалним летовима (Тао и сар. 2017). Компаније Несте Ојл и Ханивел Јуниверзал Ојл Продактс (Honeywell Universal Oil Products) су једне од водећих компанија које производе ХЕФА гориво за тржиште биогорива за аеро-транспорт (Тао и сар. 2017).

8.5.1. Каталитичко хидропроеесирање уља ланика

Чу (Chu) и сарадници моделовали су процес каталитичког хидропроеесирања уља ланика, уља етиопијске слачице (*Brassica carinata*) и коришћеног јестивог уља ради производње млазног биогорива користећи маснокиселински састав уљаних сировина и стехиометрију реакција укључених у овај процес (Chu и сар. 2017а). Главне реакције су декарбосиловање, декарбонилвање и хидродеосигеновање (Snåre и сар. 2006). Реакцијом декарбосиловања уклања се кисеоник цепањем везе С-С у одсуству водоника, при чему се добија угљеник(IV)-оксид:

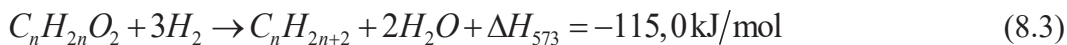


У реакцији декарбонилвања, водоник атакује на С-О везу, стварајући угљеник(II)-оксид и воду:



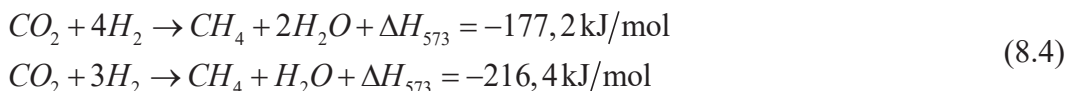
У обе реакције добијају се парафини са једним атомом угљеника мање од полазне масне киселине.

У реакцији хидродеосигеновања водоник уклања кисеоник, градећи воду, што значи да садржај угљеника остаје као у изворној масној киселини:



Потрошња водоника у процесу каталитичког хидропроеесирања биљног уља зависи од селективности реакција уклањања кисеоника. Услови реакције и одабрани катализатор могу да утичу на степен конверзије и селективност три конкурентне реакције. Максимизација производње млазног биогорива може да се постигне оптимизовањем реакционих услова за одабрани катализатор.

Реакције уклањања кисеоника у процесу каталитичког хидропроеесирања биљних уља одигравају се у течној фази и при томе настају гасовити производи: угљеник(IV)-оксид и угљеник(II)-оксид. Ови гасови могу даље да реагују са водоником у реакцији метанаације у којима настају метан и вода (Snåre и сар. 2006):



и са воденом паром у реакцији добијања воденог гаса¹ у којој настају водоник и угљеник(IV)-оксид (Snåre и сар. 2006):



Конверзија уљане сировине изведена је у реактору за хидрообраду на температури од 400 °C и притиску од 9,2 МПа, користећи катализатор никл-молибден (NiMo) (Chu и сар. 2017а). Технолошка шема каталитичког хидропроцесирања биљних уља приказана је слици 8.4. Потребна минимална количина водоника за каталитичко хидропроцесирање уља зависи од присутних масних киселина. Зависно од маснокиселинског састава уљане сировине, принос парафина својствених керозину кретао се у опсегу 53–54% улазног уља, са 13–14% парафина својствених дизелу, 13–15% парафина својствених бензину и 7–9% пропана. Потрошња водоника кретала се од 26 kg/t до 30 kg/t, зависно од степена незасићености уљане сировине. Уљана сировина са високим садржајем моно- и полинезасићених масних киселина захтевала је више водоника. Потрошња топлотне енергије износила је 2,8 GJ/t коришћеног јестивог уља, док је она значајно већа за уље етиопијске слачице (5,2 GJ/t) и уље ланика (5,7 GJ/t), због додатне енергије која се троши у процесу екстракције уља из семена. Слично је са потребама за електричном енергијом, које су износиле 73 kWh/t коришћеног јестивог уља, 170 kWh/t уља етиопијске слачице и 227 kWh/t уља ланика. Мањи садржај уља у семену ланика него у семену етиопијске слачице објашњава веће потрошње топлотне и електричне енергије, када се изрази по тони производа, у процесу екстракције уља.

8.5.2. Биорафинерије на бази ланика за производњу млазног биогорива

Кључне препреке за развој и рад биорафинерија ланика великих размера за производњу млазног биогорива могу бити агрономске и технолошке природе (Resurreccion и сар. 2021). Агрономске препреке су повезане са ограниченим разумевањем теоријског потенцијала земљишта за узгајање ланика. Осим недавних студија о узгајању ланика (Vujnovský и сар. 2020; Lohaus и сар. 2020; Matteo и сар. 2020; Neupane и сар. 2020; Zanettia и сар. 2020), не постоји високорезолутно рекогносцирање њива, чак ни у најразвијенијим земљама, којима је могуће у реалном времену пратити принос ланика при коришћењу актуелних агрономских пракси обраде угара.

¹ Енгл. water-gas shift reaction

Технолошке препреке односе се на актуелни степен развоја биорафинерије на бази ланика, ограниченост техноекономских модела и квалитет произведеног биогорива (Resurrección и сар. 2021). Прво, биорафинерија на бази ланика је још увек технологија у развоју (Allen и сар. 2010), па су анализе утицаја на животну средину усмерене на биодизел добијен трансестерификацијом липида (Krohn и Fripp 2012; Miller и Kumar 2013; Oni и Oluwatosin 2020), конвенционално хидропроцесирање (Shonnard и сар. 2010; Li и Mupondwa 2014; Dangol и сар. 2017; Gutiérrez-Antonio и сар. 2017; Why и сар. 2019) или комбинацију хидролизе, декарбоксилације и реформинга (Gutiérrez-Antonio и



Слика 8.4 Технолошка шема каталитичког хидропроцесирања уља ланика (адаптирано према Chu и сар. 2017b)

cap. 2017; Natelson и cap. 2015; Why и cap. 2019). Тек је 2021. године извршена холистичка процена процеса добијања биогорива олефинском метатезом у оквиру биорафинерије на бази ланика анализом животног циклуса и техноекономском анализом (Resurreccion и cap. 2021). Друго, претходне анализе трошкова коришћене за процењивање економичности биорафинерија на бази коришћења ланика као сировине на пољопривредном газдинству прилагодиле су техноекономске моделе засноване на производњи чистог уља ланика (Keske и cap. 2013) или горива добијеног комбинацијом хидролизе, декарбоксилације и реформинга (Natelson и cap. 2015). Треће, авио-гориво од уља ланика још увек нема потребну ароматичност неопходну за развој и производњу правог млазног биогорива које се може користити као потпуна замена за млазно гориво фосилног порекла (Leckel 2009). Најчешће коришће-но биогориво за друмски транспорт је и даље биодизел који се добија од биљних уља реакцијом трансестерификације, али се хидропроцесирано млазно биогориво појавило као алтернатива због садржаја парафинских угљоводоника, високог цетанског броја, смањене емисије азот(II)-оксида, бољих својстава хладног течења и бољих могућности складиштења (EAFO 2020). Додатна повољна карактеристика хидропроцесираног млазног биогорива је мали садржај кисеоника и сумпора, а у суштини нема аромата, што га чини употребљивим горивом за дизел моторе.

У многим истраживањима различите природе, показани су потенцијал и ограничења уља ланика као сировине за производњу биогорива. Међутим, кључно питање је да ли је биогориво произведено од уља семена ланика економски исплативо. Одговор на ово питање је требало наћи одговарајућим техноекономским анализама (Li и cap. 2018a; Mupondwa и cap. 2016a,b; Natelson и cap. 2015; Reimer и Zheng 2017). Развијени техноекономски модели представљају основне податке који се могу користити за свеобухватније финансијско и моделовање ризика производње млазног горива од уља ланика.

Нателсон (Natelson) и сарадници анализирали су биорафинерију на бази уља ланика годишњег производног капацитета од 76.000 m³ угљоводоничног млазног биогорива и складишног капацитета једне жетве, која је лоцирана близу пољопривредних газдинстава због смањених трошкова транспорта семена ланика (Natelson и cap. 2015). Техноекономска анализа је извршена софтвером Аспен Плас. Биорафинерија се базира на технолошком процесу који укључује, као главне фазе, хидролизу, декарбосиловање, декарбониловање и реформинг. У реактор за хидролизу убацују се уље ланика и вода и процес се одиграва на температури од 250 °C и притиску од 5 МПа, при чему

се постиже степен конверзије 99,7% (Wang и сар. 2012). Главни производи хидролизе триацилглицерола уља ланика су слободне масне киселине и глицерол. После пречишћавања, слободне масне киселине се пребацују у реактор за декарбоксиловање, где водоник засићује двоструке везе слободних масних киселина на температури од 280 °C и притиску од 2 МПа. Затим, каталитичком реакцијом, угљеник(IV)-оксид се ослобађа из слободних масних киселина, дајући нормалне парафине са једним атомом угљеника мање. Степен конверзије у реакцији декарбоксиловања је 90% (Wang и сар. 2012). Излазна гасна струја садржи угљеник(IV)-оксид, као производ декарбоксиловања, угљеник(II)-оксид и воду, као производе декарбониловања, и вишак водоника и азота. Гас се пречишћава хлађењем, уз одржавање високог притиска, најпре на -20 °C, при чему се издваја вода, а затим на -80 °C, при чему се кондензују угљеник(IV)- и угљеник(II)-оксид. Чврста фаза настала на -80 °C, позната као суви лед, садржи, 94% угљеник(IV)-оксида, 3% угљеник(II)-оксида, 2% азота, водоника и воде. У последњој фази, у реактору за хидрокрековање и изомеризацију, нормални парафини се реформишу или изомеризују и крекују, у низу реакција на температури од 280 °C и притиску од 6 МПа. Добијени производ се подвргава дестилацији, којом се издваја широка фракција млазног горива дефинисана као угљоводоници C₈–C₁₆, која садржи 77,2% изо-парафина. Мешавина нормалних и изо-парафина из реакције реформинга се раздваја у колони за фракциону дестилацију, која се изводи типично на температури од 200 °C и атмосферском притиску, на дизел, млазно биогориво, бензин и течни нафтни гас. Фракција тежа од C₁₆ је копроизвод дизела, док се фракције лакше од C₈ раздвајају на бензин и течни нафтни гас. Процењено је да биорафинерија кошта 283 милиона долара (2014. године). Уз претпоставку просечних услова производње ланика и екстракције уља, цена уља би била 0,315 долара по килограму. Под претпоставком да се копроизводи продају по предвиђеним ценама, продајна цена млазног биогорива била би 0,80 долара по килограму. Модел је показао важност локације биорафинерије у односу на пољопривредна газдинства и постројење за производњу водоника.

У новијим студијама, процењени су трошкови и профитабилност постројења за екстракцију уља ланика у канадским преријама, као сировине за даљу производњу биодизела (Mupondwa и сар. 2016b) и млазног биогорива (Mupondwa и сар. 2016a). У оба случаја, ланик се узгаја на недовољно искоришћеном земљишту у угарима, како би се избегло замењивање усева. Овај део Канаде, Саскачеван, може да обезбеди семе ланика за екстракцију уља у малим постројењима годишњег капацитета од 30.000 до 120.000 тона уз

капиталне инвестиције од 10 милиона до 24 милиона долара (Murondwa и сар. 2016b). Цена производње уља ланика смањује се са повећањем садржаја уља у семену, приноса семена, величине плантаже и цене погаче као хране за домаће животиње. Трошкови производње уља крећу се у распону 0,39–1,88 долара по литри када је цена погаче 0,30 долара по килограму. У случају производње млазног биогорива од уља ланика, размотрен је техноекономски модел ради процењивања капиталних инвестиција, трошкова производње и профитабилности постројења за екстракцију растварачем годишњег капацитета од 120.000 до 1.500.000 тона. Капиталне инвестиције су процењене на 24,7–155 милиона долара. Најважнији фактори који утичу на преломну тачку рентабилитета и конкурентности уља ланика као сировине су трошкови сировине (0,29–0,40 долара по килограму), принос семена (1.400–2.100 kg/ha), садржај уља (30–49%), капацитет и приход од уљане погаче. Трошкови сировине износе 81–90% оперативних трошкова. Преломна тачка рентабилитета је у распону 0,43–1,22 долара по литри. Већа постројења имају мању преломну тачку рентабилитета од мањих постројења, што указује на бољу економичност постројења већег капацитета. Ови резултати пружају информативну основу за инвестиционе одлуке произвођача и инвеститора у вези са унапређењем узгајања ланика као наменске индустријске културе и развојем интегрисаног вредносног ланца од узгајања ланика до прераде његовог семена (Murondwa и сар. 2016a,b).

Техноекономска анализа изградње и рада биорафинеријског постројења за комерцијалну производњу хидропроцесираног млазног биогорива и споредних производа (обновљиви дизел, био-бензин и био-пропан) од уља ланика као сировине, годишњег капацитета 112,5–675 милиона литара извршена је на основу модела дизајнираног помоћу софтвера СуперПро Дизајнер (Li и сар. 2018a). Минимална продајна цена хидропроцесираног млазног биогорива креће се у опсегу 0,40–1,71 долара по литри, зависно од капацитета, трошкова сировине и зараде од споредних производа. За постројење годишњег капацитета 225 милиона литара млазног биогорива, минимална продајна цена је 1,06 долара по литри. Потврђено је да ова цена јако зависи од цене сировине, која чини 80% укупних трошкова, и зараде од споредних производа, а да мало зависи од капиталних трошкова, дисконтне стопе, капацитета постројења и трошкова водоника. Оптимални капацитет постројења за производњу хидропроцесираног млазног биогорива од 675 милиона литара захтева капитална улагања од 167 милиона долара.

Ради описивања фаза потенцијалног ланца снабдевања авионским горивом заснованог на уљу ланика и процене потенцијалне ефикасност развојних политика, развијен је економски модел опште равнотеже за пацифички регион на северозападу Сједињених Америчких Држава који обухвата кључне секторе ланца снабдевања (Reimer и Zheng 2017). За разлику од техноекономских студија (Natelson и сар. 2015; Reimer и Zheng 2017; Winchester и сар. 2013), ова студија се не бави инжењерским аспектима производње млазног биогорива, емисијама гасова са ефектом стаклене баште за конвенционална у односу на алтернативна горива и предности безбедног коришћења биогорива, већ пружа много више детаља о различитим аспектима ланца снабдевања, укључујући последице по добробит алтернативних пореских политика и политика субвенција које би могле да упореде млазно биогориво по цени са конвенционалним млазним горивом, као и утицаје на тржиште рада и макроекономске исходе. Овај модел комбинује математички приказ подстицаја и ограничења са којима се суочавају сви економски актери у систему (Reimer и Zheng 2017). Параметри модела су калибрисани користећи веома детаљне податке за анализирани регион, који обухватају ваздухопловни, прерађивачки и пољопривредни сектор (IMPLAN 2012). Разматрано је пет сценарија, од којих се први (референтни) тиче промене потражње потрошача без промена политике према млазним биогоривима, тј. путници добровољно одлучују да плате више, да би авио-компаније могле да надокнаде већу цену биогорива. Мало је вероватно да ће се овај случај појавити у стварности. Пошто потрошачи нису вољни да директно плате веће цене авионских карата, онда се мора размотрити јавна политика према производњи и употреби млазних биогорива. Остала четири сценарија укључују, поред промене потражње, још и субвенцију од 17,2% (сценарио 2), порез на конвенционално млазно гориво од 19,5% или 22,6% (сценарији 3 и 4) или субвенцију од 9% и порез на конвенционално млазно гориво од 9% (сценарио 5). Систем производње и снабдевања млазним биогоривом би могао бити економски одржив ако би потрошачи, који виде добробит за животну средину, били спремни да плате веће цене авионских карата због коришћења млазног биогорива или ако би креатори енергетске политике подржали коришћење биљних уља одговарајућим државним субвенцијама од 17% на ХЕФА гориво и порезом приближно од 20% на конвенционална млазна горива. Импликације на економску ефикасност, регионално запошљавање и економско благостање су квантификоване.

8.6. Својства млазних горива и биогорива

Употреба млазних горива и биогорива као погонског горива авионских мотора подразумева њихову сигурност, поузданост и компатибилност са постојећим компонентама система напајања и самог мотора са којима је у контакту. Безбедна употреба млазних биогорива осигурава се њиховим одговарајућим карактеристикама сагласно специфицираним стандардима (на пример, ASTM Д7566-18) без обзира да ли се она користе са намешавањем или као чиста, тј. без намешавања са млазним горивом фосилног порекла. Карактеристике перформанси млазних биогорива су од нарочите важности када се процењује поузданост њихове употребе без намешавања са конвенционалним млазним горивом.

Сертификована млазна биогорива морају да испуњавају физичкохемијска својства садржана у стандарду ASTM Д7566, која су неопходна, између осталог, за правилно сагоревање у авионском мотору. Својства млазних горива и биогорива могу се груписати у физичка, термофизичка, хемијска и горива на следећи начин:

- физичка својства – густина и вискозност,
- термофизичка својства – доња топлотна вредност, изведени цетански број, тачка паљења и тачка мржњења,
- хемијска својства – хемијски састав (врста и садржај угљоводоника), садржај аромата, садржај сумпора, киселост и термичка и оксидациона стабилност,
- горива својства, тј. својства која су важна када се млазно биогориво употреби као авионско гориво и од којих зависе карактеристике сагоревања и емисионе карактеристике.

Својства млазних биогорива зависе од њиховог хемијског састава. Генерално, синтетизовани парафински керозини имају мање сложен хемијски састав од конвенционалних млазних горива која се састоје од стотину врста угљоводоника (Yang и сар. 2019). Синтетизовани парафински керозини добијени Фишер-Тропшовом синтезом, хидропроцесирањем естара масних киселина и конверзијом алкохола (ФТ-СПК, ХЕФА и АТЈ-СПК) састоје се од нормалних парафина, изопарафина и циклопарафина, док се биогориво добијено конверзијом шећера састоји углавном од изопарафина (мин. 97% фарнезана); ова биогорива садрже малу или занемарљиву количину аромата. Биогориво ФТ-СПК/А садржи до 20% алкилованих аромата. Млазно биогориво ХЕФА добијено од уља ланика садржи око 90% нормалних и

изопарафина, око 10% циклопарафина и врло мало алкил-бензена, нафталена, индана, тетралина и других, са садржајем укупних аромата <0,2% (Corropan и сар. 2011).

Поред састава, спецификације и захтеви за конвенционално и млазно биогориво су углавном дефинисани у погледу захтеваних карактеристика оперативних перформанси. Спецификације које се захтевају за млазно гориво су следеће (Wang и сар. 2016а):

- прихватљива минимална топлотна моћ (по маси или запремини, тј. у MJ/kg илиMJ/l),
- максимална дозвољена температура тачке мржњења,
- максимално дозвољене наслаге у стандардним тестовима загревања,
- максимално дозвољена вискозност,
- максимално дозвољени садржај сумпора и аромата,
- максимално дозвољено хабање у стандардизованом тесту,
- максимална киселост и концентрација меркаптана,
- минимални садржај аромата,
- минимална електрична проводљивост и
- минимална дозвољена тачка паљења.

Постоје три основна стандарда за сертификацију млазног горива (Wang и сар. 2016а): ASTM Д1655,¹ ДЕФ СТАН 91–91² британског Министарства одбране (са применом у Великој Британији) и Упутства Међународног удружења за аеро-транспорт (тип керозина). Стандард ASTM Д7566³ специфицира захтеве за мешавине конвенционалног млазног горива и млазних биогорива наводи њихова својства и критеријуме за контролу њихове производње и квалитета са аспекта безбедног коришћења за погон авионских мотора. Табела 8.6 даје преглед спецификација два стандарда квалитета за конвенционално млазно гориво Јет А-1 и његових мешавина са алтернативним млазним горивима. Млазно гориво, које је, у ствари керозин, тј. смеша угљоводоника одређене дужине угљоводоничног ланца, не може да се меша са дизел горивом од којег има релативно вишу тачку паљења због опасности од пожара и релативно нижу тачку мржњења како би се осигурала добра својства течења на великој надморској висини.

¹ ASTM-D1655 Standard specification for aviation turbine fuels

² Defence Standard 91-91

³ ASTM-D7566 Standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons

Табела 8.6 Спецификације стандарда квалитета за млазно гориво и његове мешавине са алтернативним млазним горивима

Карактеристика	Јединица	Јет А-1 (АСТМ Д1655)	Мешавине (АСТМ Д7566)
Киселост, укупна	mg KOH/g	макс. 0,1	макс. 0,1
Аромати, укупни	% в/в	макс. 25	макс. 25, мин. 8
Сумпор, укупни	% м/м	макс. 0,3	макс. 0,3
Температура дестилације:			
10% издвајања	°C	макс. 205	макс. 205
50% издвајања	°C	-	мин. 15
90% издвајања	°C	-	мин. 40
Финална тачка кључања	°C	макс. 300	макс. 300
Тачка паљења	°C	мин. 38	мин. 38
Тачка мржњења	°C	-47	-47
Вискозност (-20 °C)	mPa s	макс. 8	макс. 8
Доња топлотна вредност	MJ/kg	мин. 42,8	мин. 42,8
Густина	kg/m ³	775-840	775-840

Пошто је примарна функција млазног горива погонска, тј. да покреће авион, садржај енергије и квалитет сагоревања су кључне карактеристике перформанси горива. Остала значајна својства млазног горива су стабилност, мазивост, нискотемпературна флуидност, испарљивост, некорозивност, чистоћа и компатибилност са ваздухопловним системом. Осим што је извор енергије, млазно биогориво се користи и као хидраулични флуид у системима управљања мотором и расхладно средство за одређене компоненте система за напајање мотора горивом (Hemighaus и сар. 2007). Од посебног значаја је да се разумеју везе између хемијског састава и горивих, а посебно физичко-хемијских, својстава млазних биогорива (Yang и сар. 2019).

8.6.1. Енергетски садржај

Турбински мотор авиона генерише снагу за лет авиона претварањем хемијске енергије млазног биогорива у топлотну и механичку енергију. Транспортне могућности авиона јако зависе од густине енергије млазног биогорива (изражене у виду развијене топлоте, тј. топлотне моћи) и ефикасности конверзије топлоте у механичку снагу. Мала количина топлотне енергије од сагоревања млазног биогорива нужно повећава потрошњу горива и трошкове авио-транспорта. Енергетски садржај млазног горива је количина

енергије садржана у датој количини горива (тзв. топлотна моћ), тј. то је топлота која се ослобађа када се одређена количина горива сагори под одређеним условима. Вредност топлотне моћи зависи од тога да ли вода настала током сагоревања остаје у парној фази или се кондензује у течност. Ако се вода кондензује у течну фазу, ослобађајући при том топлоту испаравања, ослобођена енергија се назива горња топлотна моћ млазног горива. Ако вода остаје у гасовитој фази, ослобођена енергија је мања и одговара доњој топлотној моћи млазног горива. Енергетски садржај млазног горива се може изразити гравиметријски по јединици масе (MJ/kg) или волуметријски по јединици запремине (MJ/l) горива.

Састав млазног горива утиче на његов енергетски садржај, пошто се енергетски садржаји појединачних угљоводоника могу разликовати. Овај ефекат састава млазног горива се обично предвиђа његовом густином, која је, такође, функција састава. Генерално, млазна горива мање густине имају већи гравиметријски садржај енергије, а млазна горива веће густине имају већи волуметријски енергетски садржај. Доња топлотна моћ и густина млазних биогорива су генерално задовољавајуће и уско повезане са садржајем аромата (Yang и сар. 2019). Млазна биогорива и конвенционално млазно гориво са релативно високим садржајем аромата имају мању доњу топлотну моћ и већу густину. Типичне вредности за доњу топлотну моћ млазног горива (керозин) су 43,28 MJ/kg и 35,06 MJ/l, док густина износи 810 kg/m³ (Hemighaus и сар. 2007). Стандард АСТМ Д7566-18 наводи минималну вредност доње топлотне моћи од 42,8 MJ/kg и опсег густине од 775–840 kg/m³ на 15 °C за млазна биогорива ФТ-СПК, ХЕФА, АТЈ-СПК (Wang и сар. 2016a). За ХЕФА биогориво од уља ланика објављена је вредност густине од 751 kg/m³ (Corporan и сар. 2011), која је мања од вредности густине од 803 kg/m³ и 799 kg/m³ за конвенционални Јет А-1 (Lobo и сар. 2011) и ЈП-8 (Corporan и сар. 2011), редом. У стандарду АСТМ Д7566 не постоји ограничење вредности доње топлотне моћи за млазна биогорива на бази синтетизованих угљоводоника, иако је она прописана за млазна горива фосилног порекла (најмање 42,8 MJ/kg) (Yang и сар. 2019). Вредност доње топлотне моћи за млазно биогориво од уља ланика је у опсегу 43,2–44,1 MJ/kg (Corporan и сар. 2011; Wang и сар. 2016a), док мешавина овог биогорива (48%) са конвенционалним млазним горивом Јет А-1 има доњу топлотну моћ од 43,7 MJ/kg (Gawron и Białecki .2018).

8.6.2. Термичко-оксидациона стабилност

Термичко-оксидациона стабилност млазних биогорива може се генерално класификовати на термичку и оксидациону стабилност. Стабилност горива на оксидацију на радној температури је важан захтев, при чему је пожељна висока стабилност на термичку оксидацију (Yang и сар. 2019). Нестабилност млазног биогорива је резултат сложених хемијских реакција, од којих су неке реакције оксидације, у којима настају хидроперокси и перокси. Ови производи остају растворени у млазном биогориву, али могу напасти и скратити животни век неких еластомера у систему за напајање горивом. Додатне реакције доводе до формирања растворљивих гума и нерастворљивих честица, који могу зачепити филтере за гориво и таложити се на зидове система за напајање горивом, повећавајући отпор протицању горива. Фактори који могу довести до штетних промена у својствима млазног биогорива укључују време (стабилност складиштења) и излагање високим температурама у мотору (топлотна стабилност). На стабилност складиштења утичу састав горива и услови складиштења; пре свега температура. Да би се побољшала његова стабилност складиштења, гориву се могу додати антиоксиданси. Нестабилност млазног биогорива током складиштења, генерално, није проблем јер се већи део горива користи у року од неколико недеља или месеци од његове производње (Hemighaus и сар. 2007). Термичка стабилност млазног биогорива је једно од његових најважнијих својстава, пошто оно служи као медијум за размену топлоте у мотору и за хлађење моторног уља, хидрауличне течности и опреме за климатизацију. Проблеми повезани са неадекватном топлотном стабилношћу млазног биогорива обично постају очигледни тек након стотина или хиљада сати лета.

Млазно биогориво од уља ланика (ХЕФА) има високу термичку стабилност, али је његова оксидациона стабилност лошија у поређењу са конвенционалним војним млазним горивом ЈП-8 (Corroan и сар. 2011), што се приписује одсуству аромата и антиоксиданаса (Amara и сар. 2016).

8.6.3. Нискотемпературна флуидност

Млазно биогориво мора слободно да тече из резервоара за гориво у крилима до мотора кроз систем за довод горива. Кинематска вискозност на $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и тачка мржњења су физичка својства која квантитативно карактеришу течљивост млазног биогорива. Пошто је температура у резервоару за млазно биогориво изузетно ниска на великим висинама, тачка мржњења и вискозност

млазног биогорива морају бити довољно ниски да би се обезбедила одговарајућа флуидност горива у систему напајања.

Вискозност млазног биогорива утиче на пад притиска у водовима система за довод гориво: већа вискозност узрокује већи пад притиска у водовима, тако да пумпа за гориво мора да ради више да би одржала константан проток горива. Јако вискозна млазна биогорива могу изазвати не само тешкоће са пумпањем, већ и лошу атомизацију, непотпуно сагоревање и, у екстремним случајевима, блокирање инјектора горива. Иако граница кинематске вискозности није наведена за синтетизована угљоводонична биогорива у стандарду АСТМ Д7566, вискозност мешаног млазног биогорива мора бити мањи од 8 mPa·s на -20 °C.

Тачка мржњења млазног биогорива је дефинисана као температура на којој се топи последњи кристал воска при загревању горива које је претходно охлађено. Тако је тачка мржњења биогорива знатно изнад температуре на којој оно потпуно очвршћава. Максимална вредност тачке мржњења за ФТ-СПК, ХЕФА, ФТ-СПК/А и АТЈ-СПК је -40 °C, а -60 °C за синтетички изопарафински керозин (СИП). Постоје три главна фактора који могу значајно утицати на тачку мржњења млазног биогорива, и то: садржај изопарафина, садржај алкилованих аромата и дужина угљоводоничног ланца парафина.

8.6.4. Испарљивост

Испарљивост млазних биогорива представља њихову склоност да испаравају. За карактеризацију испарљивости горива користе се напон паре, профил дестилације и тачка паљења. Профил дестилације може се одредити процентом фракција које се издвајају дестилацијом на различитим температурама, док је тачка паљења најнижа температура на којој ће гориво формирати запаљиву смешу пара са ваздухом. Испарљивије гориво има већи напон паре и ниже почетне температуре дестилације. Млазно гориво типа керозин је релативно неиспарљиво и има напон паре по Риду (Reid) око 1 kPa. Млазно гориво широке фракције има напон паре по Риду до 21 kPa, па је погодније за примену по хладном времену од керозинског млазног горива због мање вискозности и ниже тачке мржњења. ХЕФА млазно биогориво од уља ланика се добро уклапа у специфицирани опсег дестилације, као што је приказано у табели 8.7 (Corporan и сар. 2011).

Тачка паљења се обично користи за процену укупне опасности од запаљивости током складиштења и транспорта. Минимална тачка паљења

спецификована у стандарду ASTM Д7566-18 за млазна биогорива ФТ-СПК, ХЕФА, ФТ-СПК/А и АТЈ-СПК је 38 °С, а за млазна биогориво СИП 100 °С због присуства фарнезана, који има високу тачку паљења. Тачка паљења млазног биогорива од уља ланика је 43 °С, што значи да задовољава захтев стандарда ASTM Д7566 (Corporan и сар. 2011).

8.6.5. Компатибилност са системом за напајање мотора горивом: бубрење и мазивост

Иако су млазна биогорива показала нека одлична својства, као што су флуидност на ниским температурама, термичка стабилност и карактеристике сагоревања, њихова мазивост и компатибилност са еластомерима у актуелним системима за довод горива од резервоара до мотора значајно забрињавају, због чега им се посвећује значајна пажња.

Конвенционална млазна горива обично садрже 10–20% аромата, који могу да омекшају и набубре еластомерне заптивке типа О-прстена. Од посебног интереса је њихова способност да омекшају и набубре заптивке типа О-прстена у одређеној мери. Нитрилна гума апсорбује значајну количину сваког тестираног млазног биогорива, чак и оних који не садрже аромате (Corporan и сар. 2011). Ово је складу са запажањем да све компоненте млазног горива могу учествовати у процесу бубрења еластомерних материјала и да њихов допринос зависи првенствено од јачине интеракције између специфичне компоненте горива и материјала О-прстена и концентрације тих компоненти у гориву (Graham и сар. 2006; Mathai и Thomas 1996). На другој страни, млазна биогорива (скоро без аромата), као што су ФТ-СПК и ХЕФА, тежила су да скупљају и стврдњавају О-прстенове, што је, на крају, изазивало цурење горива (Corporan и сар. 2011). Ова синтетизована угљоводонична горива могу да продру у полимерне О-прстенове, што зависи од њихове расподеле молекулских маса и састава. При томе, лакша млазна биогорива више набубре О-прстенове него тежа млазна биогорива, а линеарни молекули су покретљивији од разгранатих. ФТ-СПК биогориво, које садржи нормалне С9 и С10 парафине изазива највећи проценат запреминског бубрења нитрилне гуме (9,6%) међу тестираним млазним биогоривима, али је мањи од бубрења које изазива конвенционално војно млазно гориво ЈП-8 (16,6%). Запремина О-прстенова од нитрилне гуме у млазном биогориву ХЕФА на бази уља ланика се повећава услед бубрења за 9,1% (Corporan и сар. 2011).

Млазно гориво мора да поседује одређени степен мазивости јер се подмазивањем смањује трење између чврстих површина у релативном кретању, на

пример, покретних делова у пумпама за гориво и јединицама за контролу протока. Механизам подмазивања је комбинација хидродинамичког и граничног подмазивања. Код хидродинамичког подмазивања, слој течног мазива спречава да супротне покретне површине додирују једна другу. Течности веће вискозности обезбеђују боље хидродинамичко подмазивање од течности мање вискозности. Када покретни делови истисну већи део слоја течности који обезбеђује хидродинамичко подмазивање, онда гранично подмазивање, формирањем заштитног слоја пријањањем на металне површине, постаје важно. Млазна горива су добра гранична мазива због присуства одређених једињења која садрже кисеоник, азот и сумпор у траговима. Генерално, млазна биогорива имају мању способност мазивости од конвенционалног млазног горива због недостатка једињења поларне природе (Yang и сар. 2019). Лоша мазивост млазних биогорива може се побољшати коришћењем адитива (само 10 ppm) или намешавањем са конвенционалним млазним горивима, која обично садрже око 700 ppm сумпора (Yang и сар. 2019).

8.6.6. Карактеристике сагоревања

Карактеристике сагоревања млазних биогорива су широко проучаване због пажње која се поклања емисијама гасова са ефектом стаклене баште и климатским променама. У авионском мотору, млазно биогориво непрекидно испарава и пали се у струји врелог ваздуха. Сагоревање млазног горива у клипном мотору је повремено, а у млазном мотору непрекидно. Зато је, за добре перформансе мотора, време сагоревања кључно код клипних мотора, док није важно за млазне моторе (Nemighaus и сар. 2007). У случају непотпуног сагоревања млазног биогорива формирају се честице које ће бити видљиве као дим или чађ ако је њихова концентрација у издувном гасу довољно висока. Млазна горива са високим садржајем аромата, а посебно горива са високим садржајем нафталена, формирају више ових честица угљеника. У млазном мотору, мале честице угљеника формиране рано у процесу сагоревања настављају да горе док пролазе кроз пламен. Боље мешање млазног горива и ваздуха доводи до потпунијег сагоревања и мањег стварања честица угљеника. Ако ове честице угљеника не сагоре у потпуности, оне могу бити штетне ако ударе у лопатице и статор турбине, узрокујући ерозију. Наслаге угљеника могу зачепити рупе у зиду коморе за сагоревање кроз које се доводи ваздух, ометајући проток гасова из процеса сагоревања млазног горива.

Карактеристике сагоревања млазног биогорива могу се проценити параметрима, као што су тачка димљења, емисије честица, емисије гасова и изведеног цетанског броја, који карактеришу својства паљења горива. Карактеристике сагоревања млазног биогорива могу се наћи у прегледним радовима (Leitner и сар. 2017; Zhang и сар. 2016a).

Тачка димљења се обично користи за процену својстава сагоревања млазних горива фосилног порекла, за које је потребна минимална висина пламена од 25 mm без димљења. Висока тачка димљења указује на то да гориво има малу тенденцију стварања дима. У стандарду ASTM Д7566 не постоји ограничење тачке димљења за млазна биогорива на бази синтетизованих угљоводоника, иако је она прописана за млазна горива фосилног порекла (најмање 19 mm) (Yang и сар. 2019). У малобројним истраживањима утврђено је да је тачка димљења за ФТ-СПК и ХЕФА већа од 40 mm, што показује њихове одличне карактеристике сагоревања (Corroan и сар. 2011) у односу на конвенционално млазно гориво ЈП-8 које има тачку димљења од 25 mm (Corroan и сар. 2007). Ова разлика у тачки димљења између две врсте горива може се приписати разликама у садржају аромата два горива (Corroan и сар. 2007). Ароматична једињења имају већу тенденцију стварања чађи од парафина, па стога ЈП-8, са већим садржајем аромата, има нижу тачку димљења.

Емисија честица може допринети стварању магле и смога, и може бити штетна ако се удише. Процент аромата у алтернативном млазном гориву се сматра примарним фактором за његову емисију честица. У складу са претходним истраживањима, највећи утицај на индекс емисије броја честица је при малој снази мотора. У поређењу са млазним горивом ЈП-8, ниже вредности овог индекса за млазно биогориво ХЕФА на бази уља ланика су при снази мотора између 90% и 98% (у празном ходу) и 60-80% (при умереној брзини). Верује се да је при нижим температурама сагоревања, брзина раста молекуларне чађи и накнадна нуклеација честица са млазним горивом без аромата релативно мала у поређењу са основним горивом, тако да се чађ производи знатно мање. Како се температура сагоревања повећава, релативна улога аромата у формирању чађи се смањује, пошто се повећавају брзине хемијске продукције чађи из парафинских једињења (преко реакција фрагментације и полимеризације). Верује се и да смањење аеросола несагорелих угљоводоника утиче на концентрације насталих честица, пошто се они могу кондензовати на нуклеусима чађи или формирати честице величине нуклеуса у линијама узорковања. Тренд промене индекса емисије

броја честица обрнуто прати садржај водоника у млазном биогориву, тј. гориво са мањим садржајем водоника емитује већи број честица по јединици масе горива (Corroan и сар. 2011). Мања продукција чађи при сагоревању млазног биогорива ХЕФА на бази уља ланика се одражава, такође, у тачки димљења мотора. Пошто веће честице у издувним гасовима углавном утичу на тачку димљења, она можда неће директно зависити од измереног броја честица; међутим, општи трендови су слични. Млазна биогорива, укључујући млазно биогориво ХЕФА на бази уља ланика и мешавине, имају значајно мање честице (до 35%) у односу на конвенционално млазно гориво ЈП-8 (Corroan и сар. 2011). Ово се приписује мањој концентрацији нуклеуса чађи доступних за раст честица и лошијој агрегацији због мање концентрације или одсуства аромата у гориву (Calcote и Manos 1983). При сагоревању мешавине млазног горива Јет А и млазног биогорива од уља ланика ХЕФА (50/50 в/в) смањена је емисија честица одмах иза авиона ДЦ-8 за 50–70% (Moore и сар. 2017). Поред тога, величина честица произведених из млазних биогорива је генерално 35% мања од честица које настају сагоревањем млазних горива фосилног порекла, што је резултат ниже концентрације доступних језгара чађи за површински раст и реакције агрегације (Corroan и сар. 2011). Одсуство аромата у млазним биогоривима резултира мањим емисијама честица у поређењу са конвенционалним млазним горивима.

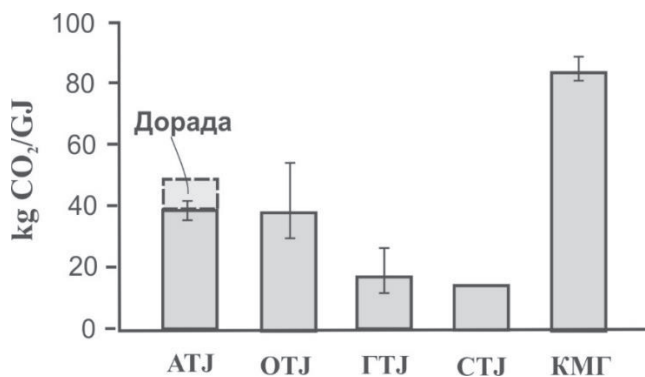
Поред тачке димљења, за процену тенденције стварања чађи за конвенционална млазна горива и млазна биогорива користи се тзв. гранични индекс чађи, који је линеарно повезан са молекулском масом и тачком димљења горива (Yang и сар. 2007). Вредност граничног индекса чађи за млазно биогориво од уља ланика износи 11,99, док је његова вредност за млазно гориво фосилног порекла ЈП-8 значајно већи (19,28) (Zhang и сар. 2016a).

Емисије гасова из процеса сагоревања млазних горива и биогорива се обично односе на емисију угљеник(II)-оксида, угљеник(IV)-оксида, азотових оксида (NO_x) и несагорелих угљоводоника. Ове емисије могу бити различите у различитим условима рада, као што су полетање, врх пењања, крстарење, мала снага и празан ход (Gaspar и Sousa 2016). Емисије гасова показују да је коришћење млазних биогорива имало занемарљив утицај на угљеник(IV)-оксид, азотове оксиде и формалдехид (Corroan и сар. 2011). Међутим, применом млазног биогорива ХЕФА на бази уља ланика статистички се значајно смањују емисије угљеник(II)-оксида (око 15%) и несагорелих угљоводоника (око 35%) у односу на млазно гориво ЈП-8. Емисије

угљеник(II)-оксида и угљеник(IV)-оксида у случају млазног биогорива од уља ланика су мање за 1% и 4%, редом, од емисија млазног горива Јет А-1 (Gawron и Bialecki 2018).

Емисије гасова са ефектом стаклене баште из млазних биогорива добијених главним производним путевима, које су израчунате по методи „од производње до потрошње горива“, упоређене су на слици 8.5 (Wang и сар. 2016а). Емисије гасова са ефектом стаклене баште су првенствено процењене из инпута при узгајању усева, промене у употреби земљишта и процеса биорафинерије (тј. производње горива). Емисије гасова са ефектом стаклене баште из процеса добијања хидропроцесираних млазних биогорива крећу се у интервалу 26–800% од емисија конвенционалног млазног горива у зависности од сировина и копроизвода. За млазно биогориво добијено Фишер-Тропшовом синтезом полазећи од кукурузовине, шумског остатка и преријског проса (ФТ-БТЛ гориво), емисије гасова са ефектом стаклене баште током животног циклуса су између -2 g еквивалената CO_2/MJ и 12,2 g еквивалената CO_2/MJ , што је приближно -2%–14% од емисија за конвенционално млазно гориво. Млазна биогорива из процеса директне конверзије шећера у угљоводонике доприносе емисији гасова са ефектом стаклене баште од 15 g еквивалената CO_2/MJ , што је смањење од око 82% у односу на конвенционално млазно гориво и представља највеће смањење ове емисије међу анализираним млазним биогоривима. У случају процеса од алкохола до млазног биогорива приказани су само подаци за процес производње алкохола. Потенцијална додатна емисија, која се очекује за надоградњу алкохола у млазно гориво, процењена је грубо на основу утицаја процеса рафинерије, која укључује дехидратацију, олигомеризацију и хидропроцесирање, на животну средину (испрекидана линија на слици 8.5).

Паљење горива је процес којим се обезбеђује енергија потребна за отпочињање процеса сагоревања. Када угљоводоници из горива ступе у интеракцију са кисеоником, за „активирање“ ове хемијске реакције потребна је минимална енергија (енергија активације). Један начин да се активира хемијска реакција је компресија, тј. смањењем запремине у цилиндру мотора повећава се температура мешавине горива и ваздуха унутар цилиндра и обезбеђује неопходна енергија активације. Аллен (Allen) и сарадници развили су нову методу за припрему мешавине млазног горива ЈП-8 или хидропроцесираниог млазног биогорива од уља ланика и ваздуха директно у комори брзоходног компресионог уређаја ради мерења кашњења паљења



Слика 8.5 Емисије гасова са ефектом стаклене баште за млазна биогорива добијена различитим производним путевима израчунатих по методи „од производње до потрошње горива“ (ATJ – алкохол у млазно биогориво, OTJ – уље у млазно биогориво, GTJ – гас у млазно биогориво, CTJ – шећер у млазно биогориво и KMG – конвенционално млазно гориво; Wang и сар. 2016a)

(Allen и сар. 2012). Метода се ослања на инјектор горива који убризгава мале количине горива у испитну комору високе резолуције. Овај начин припреме мешавине смањује притисак смеше, а самим тим и парцијални притисак горива и температуру мешавине, чиме се избегава термичко разлагање горива. Пошто се позната маса млазног горива ЛП-8 или хидропроецираног млазног биогорива од уља ланика убризгава у комору брзоходног компресионог уређаја, све компоненте горива испаре и хомогено се помешају у року од 2 min од убризгавања горива у опсегу температуре 105–145 °C и са парцијалним притиском горива од 1,25 kPa. Кашњења паљења за горива у ваздуху мерена су на ниским температурама (400–480 °C) и ниским притисцима (7 MPa и 10 MPa). Под сличним условима компресије, својства паљења хидропроецираног млазног биогорива од уља ланика разликују се од својстава млазног горива ЛП-8. Јасно је показано да је на датој температури млазно биогориво од уља ланика реактивније од млазног горива ЛП-8. Ово се приписује одсуству аромата и ограниченог садржаја циклопарафина у млазном биогориву од уља ланика, који смањују цетански број мешавине горива. У ствари, укупно кашњење паљења за млазно биогориво од уља ланика је краће од укупног кашњења паљења за млазно гориво ЛП-8. Такође, повећање притиска током прве фазе паљења је брже за млазно биогориво од уља ланика него за млазно гориво ЛП-8, што указује на снажније ослобађање топлоте током ове фазе паљења. Ово се објашњава саставом млазног биогорива од уља ланика, које се углавном састоји од нормалних и изопарафина, за које је већа вероватноћа да учествују у путевима паљења при

ниским температурама. У каснијем истраживању карактеристика самозапаљења млазног горива ЈП-8 и хидропроцесираних млазних биогорива од уља ланика и лоја, иста истраживачка група је утврдила да се млазна биогорива разликује од млазног горива ЈП-8 у свим условима (ниске температуре и ниски до умерени притисци и сиромашни и стехиометријски услови горива), при чему она показују бржи почетак паљења (Allen и сар. 2013).

Хуеј (Hui) и сарадници истраживали су основне карактеристике сагоревања, као што су изведени цетански број,¹ услови самопаљења или брзина простирања ламинарног пламена, шест млазних биогорива, од којих је једно хидропроцесирано млазно биогориво од уља ланика, и млазног горива Јет А (Hui и сар. 2012). Већа вредност изведеног цетанског броја млазног биогорива од уља ланика (60,70) од вредности за млазно гориво Јет А објашњава се њиховим различитим саставима. Док млазно гориво Јет А садржи око 20% аромата, млазна биогорива се састоје углавном од нормалних парафина. Млазна биогорива се пале брже од млазног горива Јет А. Између млазних биогорива и млазног горива Јет А не постоји разлика у брзини простирања ламинарног пламена, али су млазна биогорива отпорнија на гашење од млазног горива Јет А.

Изведени цетански број је репрезентативна карактеристика паљења горива у мотору са компресијским паљењем, иако није наведен у стандарду АСТМ Д7566-18. Већи изведени цетански број значи краће време одлагања паљења, што омогућава потпуније сагоревање горива. Због тога би се могле постићи боље перформансе сагоревања са више снаге и мање штетних емисија. Хуеј и сарадници су показали да млазно гориво Јет А има вредност изведеног цетанског броја од 49,35, што је много ниже од вредности за млазна биогорива (> 60) (Hui и сар. 2012). Закључено је да би садржај аромата у млазним биогоривима могао бити критичан и за њихове карактеристике паљења, пошто је познато да су ароматична једињења стабилна због јединствене везе у бензенском прстену.

¹ Енгл. derived cetane number. Одређује се према стандарду АСТМ Д6890 сагоревањем горива директним убризгавањем у топли компримовани ваздух у комори за сагоревање константне запремине. Цетански број, одређен коришћењем стандарда АСТМ Д613, укључује сагоревање горива при индиректном убризгавању у једноцилиндричном, четворотактном дизел мотору са променљивим степеном компресије. Он је повезан са разликом између времена од убризгавања горива и до времена када оно почне да сагорева (тзв. кашњење паљења).

Одабрана физичка, термофизичка, хемијска и горива својства млазних биогорива на бази уља ланика и њихових мешавина са конвенционалним млазним горивима су приказана, заједно са стандардним спецификацијама, у табелама 8.7 и 8.8. Генерално, млазна биогорива на бази уља ланика не садрже аромате или су пак они присутни у веома малим садржајима, имају занемарљив садржај сумпора, мању густину и већи садржај водоника у поређењу са стандардним спецификацијама. Међутим, густина овог биогорива је на доњој граници густине за војно млазно гориво, али је изнад границе за комерцијално млазно биогориво (0,730). Такође, млазно биогориво ХЕФА има опсег тачке кључања сличан конвенционалном млазном гориву ЈП-8, док је овај опсег много ужи за млазна биогорива добијена Фишер-Трошовом синтезом (Corroan и сар. 2011). Ово млазно биогориво, највероватније због нешто већег садржаја сумпора (18 ppm), има нешто виши ниво површинског таложења од осталих тестираних алтернативних горива са занемарљивим садржајем сумпора (Corroan и сар. 2011). Његова побољшана стабилност у односу на захтев стандарда највероватније је услед одсуства једињења која садрже хетероатоме, која се сматрају промотерима стварања нежељених наслага у оксидационом режиму.

Мешавина млазног горива Јет А-1 и млазног биогорива од уља ланика у односу на млазно гориво Јет А-1 има мању густину и мањи садржај аромата, а већу вискозност и већу доњу топлотну моћ, што последично утиче на параметре повезане са перформансама мотора током извођења тестова мотора (Gawron и Białecki 2018). Мањи садржај аромата у мешавини горива узрокује мању тенденцију таложења угљеника и димљења током њеног сагоревања у мотору, али би низак садржај аромата могао повећати ризик од оштећења заптивки мотора. С друге стране, већа вискозност може допринети стварању већих капљица горива током процеса сагоревања. Потрошња мешавине горива у свим анализираним режимима рада мотора је мања до 10% од потрошње млазног горива Јет А-1, што је приписано њеној већој доњој топлотној моћи и мањој густини (Gawron и Białecki 2018). Највеће разлике у потрошњи тестираних горива видљиве су код ниских режима рада мотора, али су оне све мање са повећањем брзине обртања мотора. Такође, потисак мотора са мешавином горива је мањи него са млазним горивом Јет А-1.

Табела 8.7 Спецификације за млазна биогорива на бази уља ланика

Карактеристика	Јединица	Стандард АСТМ Д17566-18	Хидро-процесирано ХЕФА	Кагал. хидро-термолиза	Хидро-процесирано ХЕФА
Киселост, укупна, макс.	mg KOH/g	0,015	0,002	0,011	
Аромати, укупни, макс.	% в/в	25,0	0,0	24,2	0,3
Сумпор, укупни, макс.	% м/м	0,30	0,001		<0,0001
Дестилације, почетак	°C	Уписује се	151		162
Температура дестилације:					
Испарено до 10%, макс.	°C	205	161		
Испарено до 20%, мин.	°C	Уписује се	166		
Испарено до 50%, макс.	°C	Уписује се	182		
Испарено до 90%, макс.	°C	Уписује се	237		
Крај дестилације, макс.	°C	300	259		251,2
Остатак дестилације, макс.	% в/в	1,5	1,1		
Губитак дестилације, макс.	% в/в	1,5	0,9		
Тачка мржњења, макс.	°C	-4	<-7	-54	-63,5
Постојећа смола, макс.	mg/100 ml	7,0	< 1		
Вискозност (-20 °C), макс.	mPa s	8	3,3	7,4 (-40 °C)	3,336
Мазивост, пречник хабања, макс.	mm	Уписује се	0,76		0,76
Густина	kg/m ³	775-840	751	818	753 (15 °C)
Тачка димљења, мин.	mm	19	50	22	50
Тачка паљења, мин.	°C	38	43	48	42
Доња топлотна вредност, мин.	MJ/kg	42,8	44,3	43,2	44,1
Водоник	% м/м	13,4	15,4	13,8	15,1
Референца			Corporan и cap. (2011)	Wang и cap. (2016a)	Lokesh и cap. (2015)

Табела 8.8 Спецификације за мешавине конвенционалног млазног горива и млазног биогорива на бази уља ланика

Карактеристика	Јединица	АСТМ D17566-18	Јет А-1 +48% ХЕФА	ХЕФА/ЈЕТ А-1 (20/80 %)	ХЕФА/ЈЕТ А-1 (50/50%)	ХЕФА/ЈЕТ А-1 (90/10%)
Киселост, укупна, макс.	mg КОН/g	0,015				
Аромати, укупни, макс.	% В/В	25,0	9,4	15	9,5	9,3
Сумпор, укупни, макс.	% м/м	0,30		0,0258	0,0167	<0,0001
Дестилације, почетак	°C	Уписује се				
Температура дестилације:						
Испарено до 10%, макс.	°C	205				
Испарено до 20%, мин.	°C	Уписује се				
Испарено до 50%, макс.	°C	Уписује се				
Испарено до 90%, макс.	°C	Уписује се				
Крај дестилације, макс.	°C	300				
Остатак дестилације, макс.	% В/В	1,5				
Губитак дестилације, макс.	% В/В	1,5				
Тачка мржњења, макс.	°C	-4				
Постојећа смола, макс.	mg/100 ml	7,0				
Вискозност (-20 °C), макс.	mPa s	8	5,0	1,53 ^a	1,61 ^a	1,63 ^a
Мазивост, пречник хабања, макс.	mm	Уписује се				
Густина	kg/m ³	775-840	780	779,9 (25 °C)	769,7(25 °C)	771,9 (25 °C)
Тачка димљења, мин.	mm	19 ^a				
Тачка паљења, мин.	°C	38				
Доња топлотна вредност, мин.	МЈ/kg	42,8 ^a	43,7	46,1	46,4	46,7
Водоник	% м/м	13,4				
Референца			Gawron и Bialecki (2018)		Sivakumar и сар. (2015)	

^a Граница прописана за млазна горива фосилног порекла, али нису прописани за млазна биогорива типа синтетичког парафинског керозина.

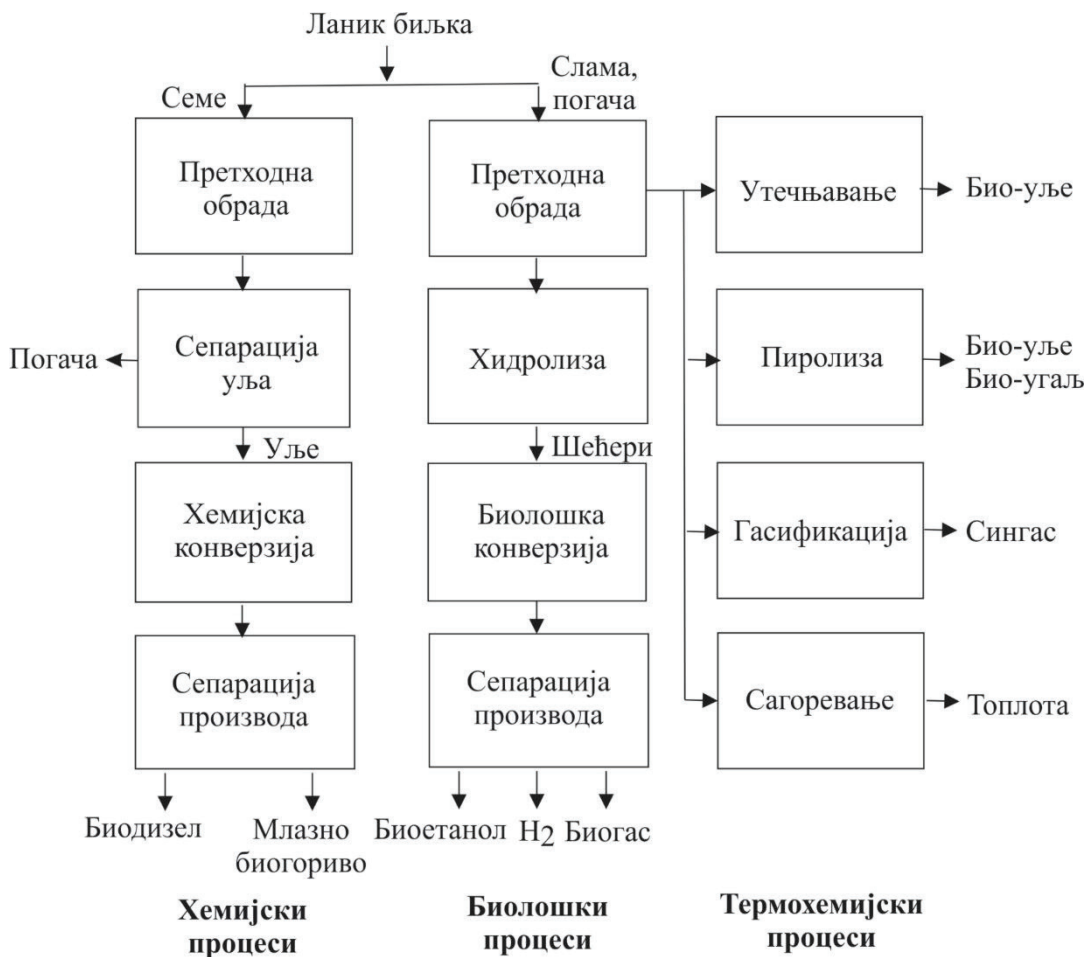
Млазно биогориво од уља ланика и млазно гориво ЈП-8 имају јако малу емисију азотових оксида (2–2,5 ppm), али је за млазно биогориво карактеристично значајно смањење емисије угљеник(II)-оксида – до 50% у поређењу са млазним горивом ЈП-8 (Wang и сар. 2020). Млазно биогориво од уља ланика може се намешавати са млазним горивом ЈП-8, при чему мешавине имају високе перформансе сагоревања, уз јако малу емисију угљеник(II)-оксида, која је смањена у случају свих мешавина за 14,65–34,67%. Ове емисије се смањују уз повећање енергетског садржаја горива и смањење густине горива.

9. ПРОИЗВОДЊА ОСТАЛИХ ВРСТА БИОГОРИВА ОД БИОМАСЕ ЛАНИКА ТЕРМОХЕМИЈСКОМ КОНВЕРЗИЈОМ

Генерално, биомаса било које биљне врсте, па и ланика, може бити конвертована у биогорива различитим процесима, у зависности од карактеристика биљног дела и врсте биогорива које се жели добити. Стабљике и лишће, као слама, садрже и угљене хидрате и лигноцелулозне материјале, док се семе углавном састоји од липида. Ове сировине могу, у принципу, да буду конвертоване у различита горива, као, на пример, у биодизел, млазно биогориво, био-уље, био-угаљ, сингас и биоводоник, применом три примарна процеса конверзије: хемијски, термохемијски и биолошки (слика 9.1). Биомаса ланика је, до сада, конвертована у различите врсте горива: био-уље, био-угаљ, сингас, млазно биогориво и биодизел применом само хемијских и термохемијских процеса. Сви наведени процеси захтевају одговарајућу претходну обраду биомасе ланика прилагођену производњи одређене врсте биогорива, којом се олакшава њена конверзија у жељено биогориво.

Хемијска конверзија обухвата трансестерификацију уља семена ланика у биодизел (поглавље 7) и сложен процес добијања млазног биогорива који укључује каталитичку деоксигенацију смеше уља ланика и водоника, хидрокрековање и изомеризацију (поглавље 8). Не узимајући у обзир сагоревање биомасе од ланика, што представља термохемијску конверзију до биоенергије, термохемијска конверзија до међупроизвода који се даљом обрадом могу превести у горива обухвата пиролизу, гасификацију и утечњавање (ликвифакцију) сламе или погаче од семена ланика. Директно сагоревање подразумева коришћење сламе или погаче као чврстог горива за производњу топлоте. Гасификација подразумева непотпуну оксидацију биомасе ланика у присуству ваздуха, кисеоника или водене паре, при чему настаје гасовито биогориво (синтетски гас, гориви гас, сингас) као главни производ, које се састоји највећим делом од угљеник(II)-оксида, угљеник(IV)-оксида и водоника. Пиролиза је разградња сламе или погаче на високој температури, са делимичним или потпуним одсуством кисеоника, којим се

добијају чврсти, течни и гасовити производи: био-угаљ, био-уље и гориви гас, редом. Умереном пиролизом (торефакцијом) без присуства кисеоника, биомаса ланика може да се преведе у чврсто гориво – био-угаљ. Хидротермичким утечњавањем (ликвефакцијом) на високим температурама и притисцима, биомаса ланика би се конвертовала у исте производе као код пиролизе, тј. у био-уље, био-угаљ и гасовити производ. Биолошка конверзија укључује два микробиолошка процеса: алкохолну ферментацију и анаеробну дигестију. У првом процесу, најпре се лигноцелулозни део сламе ланика подвргава хидролизи, да би се добили ферментабилни шећери, који се затим конвертују у етанол, као главни производ, помоћу одговарајућих микроорганизама, као што је квасац *Saccharomyces cerevisiae*. Анаеробном дигестијом биомасе, која је претходно подвргнута одговарајућој обради, помоћу погодних микроорганизама добијају се биоводоник и биогаз.



Слика 9.1 Производња биогорива из биомасе ланика хемијским, термохемијским и биолошким процесима

Термохемијска конверзија биомасе ланика је ретко, до сада, примењивана за производњу биогорива. Енергија биомасе ланика је искоришћавана као топлота у директном сагоревању сламе или после конверзије сламе или погаче у биогорива процесима пиролизе. Углавном је коришћена брза пиролиза у инертној атмосфери азота на атмосферском притиску којом се добијају био-уље, био-угаљ и гориви гас. Поред пиролизе, у мањем обиму, коришћено је каталитичко крековање уља ланика ради добијања угљоводоничног биогорива, уз примену катализатора на бази зеолита ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-Type 5), укључујући и модификоване зеолите ZSM-5, који су импрегнирани Zn^{2+} (Zn/ZSM-5), чиме су добијени тзв. бифункционални катализатори (Zhao и сар. 2015a,b). Од метода претходне припреме сламе или погаче коришћене су следеће операције: уситњавање или млевење, просејавање, сушење, пелетирање и обрада разблаженим раствором киселине.

У табели 9.1 дати су подаци техничке и елементарне анализе, лигно-целулозног састава и топлотне моћи сировина и производа на бази биомасе ланика, док је преглед добијања органске фазе (био-уље), водене фазе и био-угља из сировина на бази биомасе ланика термохемијским процесима дат у табели 9.2.

9.1. Директно сагоревање сламе и погаче

Слама ланика, која заостаје после жетве, као и погача од семена ланика, која заостаје после издвајања уља, могу да се користи за загревање директним сагоревањем. Горња топлотна моћ сламе ланика варира зависно од порекла у опсегу 15,1–19,3 MJ/kg (Gómez-Monedero и сар. 2015; Hernando и сар. 2017; Krzyżaniak и сар. 2020), док је горња топлотна моћ погаче од семена ланика нешто већа и износи 21,3–22,7 MJ/kg (Almberg и сар. 2016; Boateng и сар. 2010; Harris и сар. 2014) као резултат заостајања уља у њој. Негативна страна сламе ланика као чврстог горива је релативно висок садржај пепела од 4,8% (Krzyżaniak и сар. 2020), односно 5,0% (Boateng и сар. 2010), мада је објављен и податак о мањем садржају пепела од 3,2% (Hernando и сар. 2017). Слама обрађена киселином садржи врло мало пепела (0,3%) као резултат деминерализације (Hernando и сар. 2017). Пелетирана слама садржи свега 2,1% пепела (Gómez-Monedero и сар. 2015).

Табела 9.1 Подаци техничке и елементарне анализе, лигноцелулозног састава и топлотне моћи сировина и производа на бази биомасе ланика^а

Сировина или производ (сировина)	Техничка анализа, %			Лигноцелулозни састав, %					Елементарна анализа, %					ГТМ, MJ/kg	Референца
	Влага	ИМ	ФУ	П	Ц	ХЦ	Л	С	Н	N	S	O	H/C		
Слама	9,0	77,0	19,8	3,2	36,3	23,2	25,0	48,4	5,9	0,3	-	45,4	1,04	18,5	Netpano и сар. (2017)
Слама, обрађена киселином	-	87,7	12,0	0,3	41,6	24,9	26,3	48,6	6,0	0,3	-	45,2	0,76	19,3	
Био-уље (слама, некатализована)	-	-	-	-	-	-	-	56,9	8,2	0,2	-	34,8	1,73	25,9	
Био-уље (обрађена слама, некатализована)	-	-	-	-	-	-	-	52,3	6,4	0,1	-	41,1	1,47	21,6	
Био-уље (слама, катализована)	-	-	-	-	-	-	-	69,1	12,8	0,2	-	18,0	2,22	37,3	
Био-уље (обрађена слама, катализована)	-	-	-	-	-	-	-	57,4	7,5	0,2	-	34,9	1,57	25,2	
Слама, пелете	6,0	82,9	3,2	2,1	-	-	-	41,9	5,4	0,5	0,1	53,1	-	15,3	Gómez-Monedero и сар. (2015)
Био-уље	-	-	-	-	-	-	-	60,8	5,9	0,3	0,1	32,9	-	23,8	
Био-угаљ	3,0	19,9	71,3	4,2	-	-	-	77,0	2,3	0,0	0,0	18,5	-	28,1	
Слама, несушена	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21,3	Harris и сар. (2014)
Слама, сушена	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22,7	
Био-уље	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,2	
Погача	2,64	-	-	5,0	-	-	-	49,6	6,8	5,8	0,9	29,2	-	21,8	Voateng и сар. (2010)
Погача	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21,3–22,7	Almberg и сар. (2016)

^а ГТМ – горња топлотна моћ, ИМ – испарљиве материје, ФУ – фиксни угљеник, П – пепео, Ц – целулоза, ХЦ – хемичелулоза, Л – лигнин.

Табела 9.2 Преглед производње био-уља, воденог производа, био-угља и гасовитог производа из сировина на бази биомасе ланика процесима пиролизе и каталитичког крековања

Технологија	Сировина	Претходна обрада	Реакциони услови			Принос, %		Референца
			Био-уље	Водена фаза	Био-угаљ	Гас		
Брза пиролиза, са или без катализатора (HZSM-5 наноzeолит, 180–250 μm), реактор са непокретним слојем, азот 100 ml/min, брзина загревања 860 °C/min, кондензатори хлађени мешом воде и леда	Слама, однос биомасе и катализатора 5% Слама, кисело обрађена	Уситњавање, просејавање (< 0,5 mm), сушење (105 °C, 2 дана) Испирање 1% раствором HNO ₃ (1:20, 50 °C, 2 h, мешање), филтрација, испирање водом до рН 6–7, сушење (105 °C, 2 дана)	500 °C, атмо-сферски притисак	~16 ~16 ^a	~1,3 - ^a	~20 ~35 ^a	Nemando и сар. (2017)	
Брза аблативна пиролиза, реактор са флуидизованим слојем песка (азот, 2,24 Nl/min), семиконтинуално дозирање пелета, кондензатори хлађени ледом	Слама, пелете (пречник 2,5 cm, дужина 3,5 cm, садржај скроба 22%), 2,5 g/min,	Уситњавање (< 2 cm), просејавање (< 500 μm), млевење крупније фракције, просејавање (250–500 μm), пелетирање уз додаток раствора скроба (16,6%, 1:8), сушење преко ноћи (104 °C)	550 °C, атмо-сферски притисак	48,8 6/9 ^b	25,5	20,3	Gómez-Monedero и сар. (2015)	
Брза аблативна пиролиза, реактор са флуидизованим слојем песка (707–841 μm ; азот, 100 l/min), брзина загревања 64–76 °C/min, кондензација: 248–310 °C (I) и 30–39 °C (IV)	Погача (8% заосталог уља), 22–45 g/min	Уситњавање, сушење у пећи, просејавање (< 2 mm)	495–505 °C	53,2 18,1	18,6	10,1	Boateng и сар. (2010)	

Наставак табеле 9.2

Технологија	Сировина	Претходна обрада	Реакциони услови	Принос, %			Референца
				Био-уље	Водена фаза	Био-угаљ	
Брза пиролиза, реактор са флуидизованим слојем биомасе (азот, време задржавања 2,9 s), кондензација: 35°C	Слама; немлевена или млевена, неусушена или сушена (0,52–1,38 mm), 13,3 g/min	Млевење до праха, сушење (105°C, 8 h)	500 °C	-	-	-	Narjis и сар. (2014)
Брза пиролиза, реактор са пужним транспортером (аугер реактор), носећи гас: азот (170 l/min), кондензација: 20 °C и 40 °C	Погача, немлевена (1,38 mm) или млевена (0,44 mm), 50 g/min	Млевење до праха, сушење (105°C, 8 h)	450 °C 500 °C 550 °C 600 °C	35,5 (33,1) ^в 38,0 (31,0) 32,6 (35,7) 32,2 (41,8)	8,2 (7,4) 8,1 (6,3) 7,2 (7,0) 6,2 (7,3)	- - - - - -	Almberg и сар. (2016) 36,2 (40,8) 30,9 (45,9) 36,8 34,0 28,8 (25,7)
Каталитичко крековање, реактор са непокретним слојем, испирање реактора азотом (135 kPa, 15 min), кондензација: -10 °C	Уље	Механичко пресовање (пречник млазнице 5,59 mm, брзина обртања погонског електромотора 900-1.500 o/min)	550 °C	45,74–59,81 62,5–63,9	0,09–0,24	-	Zhao и сар (2015a) Zhao и сар (2015b)

^а У присуству катализатора HZSM-5. ^б Масени однос органске и водене фазе. ^в Температура кондензације: 20°C (40°C).

9.2. Брза пиролиза сламе и погаче

Током процеса брзе пиролизе, биомаса се брзо загрева на високу температуру (500–600 °C) у одсуству кисеоника, при чему се, зависно од врсте биомасе, производи 55–70% течности (био-уље), 15–25% чврстих супстанци (био-угаљ) и 10–20% некондензованих гасова (Bridgwater 2003). Генерално, повећању приноса течности погодују умерена и контролисана температура, већа брзина загревања, краткотрајна реакција и брзо хлађење пара (Bridgwater и сар. 2003, 2008). Брза пиролиза може да се користи за лигноцелулозне сировине и одликује се мањим капиталним трошковима и већом термодинамичком ефикасношћу од других процеса, на пример, од Фишер-Тропшове синтезе. Још једна предност брзе пиролизе је што њоме може да се произведе авио-гориво богато ароматичним једињењима и циклопарафинима, са изванредним својствима на ниским температурама, које може да се намешава са другим врстама млазног биогорива (Bridgwater 2012).

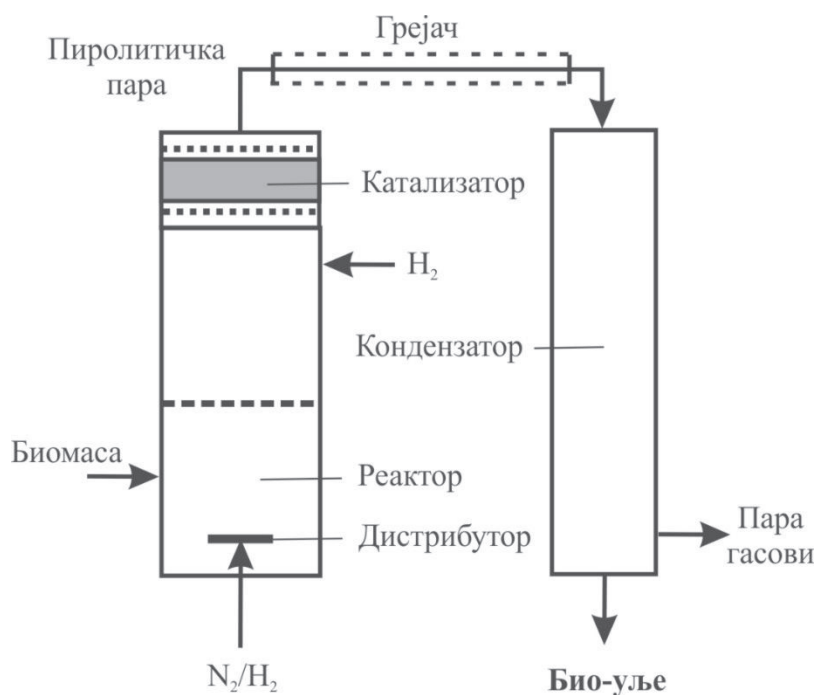
За производњу биогорива из погаче или сламе ланика, коришћени су, до сада, само процеси брзе пиролизе, којима се добијају био-уље, био-угаљ и некондензовани гас. Пошто погача од семена ланика садржи заостало биљно уље, она има већу топлотну моћ од типичних целулозних материјала и сламе ланика. У овим поступцима коришћени су различити типови реактора, и то: реактор са непокретним слојем (Hernando и сар. 2017), реактор са флуидизованим слојем биомасе (Harris и сар. 2014), аблативни реактор са флуидизованим слојем песка, са или без присуства катализатора (Boateng и сар. 2010; Gómez-Monedero и сар. 2015) и реактор са пужним транспортером (аугер реактор) (Almberg и сар. 2016).

9.2.1. Пиролиза у реактору са флуидизованим слојем биомасе

Брза пиролиза погаче од семена ланика извршена је у реактору са флуидизованим слојем на температури од 500 °C (Harris и сар. 2014). Коришћено лабораторијско пиролитичко постројење приказано је шематски на слици 9.2. Поред реактора са флуидизованим слојем и кондензатора, оно укључује хранилицу, мембрански вентил,¹ импулсни систем за напајање, електростатички филтер и памучни филтер. Кондензатор је потопљен у каду са водом на температури од 35 °C, а електростатички филтер на собној температури од 23 °C. Памучни филтер сакупља све преостале паре које се

¹ Енгл. pinch valve

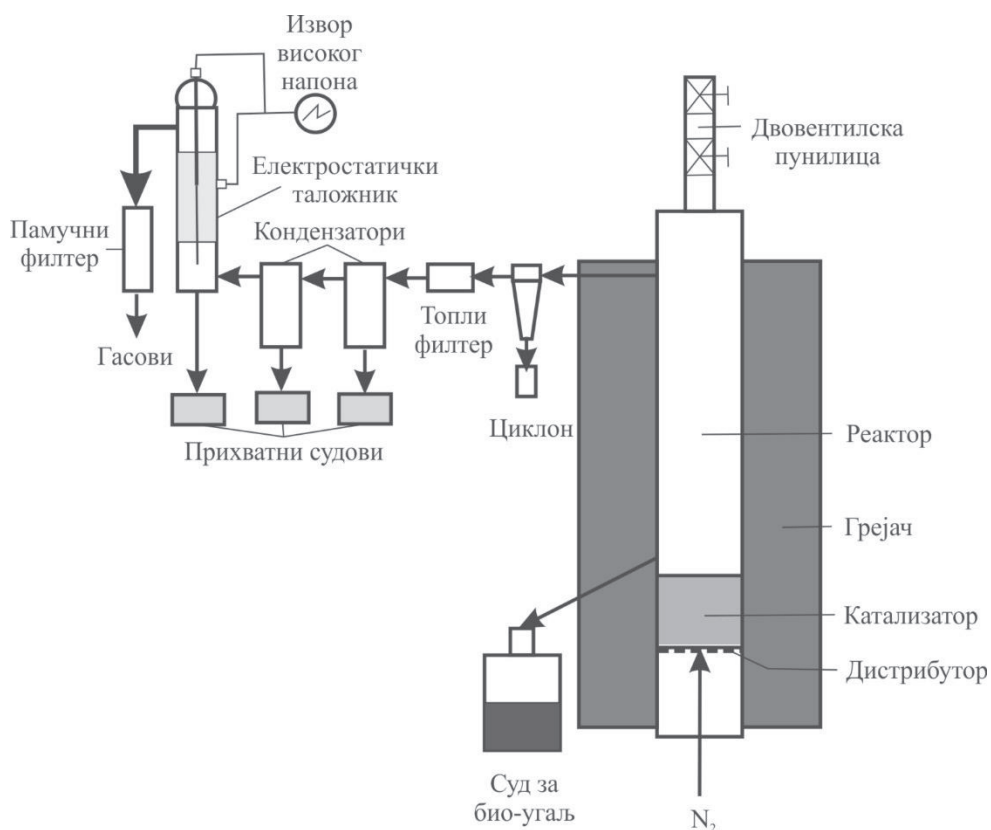
нису кондензовале у кондензатору и електростатичком филтеру. Азот се користи за флуидизовање погаче. Брзина напајања реактора погачом је контролисана помоћу мембранског вентила. Када погача падне кроз мембрански вентил, мембрана га убацује у реактор. Погача се додаје у реактор просечним масеним протоком брзина од 0,8 kg/h. Време задржавања погаче у реактору је приближно 2,9 s. Ради поређења, погача је коришћена као немлевена или самлевена до праха, неосушена или сушена (8 h на 105 °C). Сушена погача има нешто већу вредност топлотне моћи од несусене (22,7 MJ/kg према 21,3 MJ/kg). Био-уље има још већу вредност топлотне моћи (26,2 MJ/kg), што значи повећање густина енергије у односу на несусену погачу од 23%. Резултати овог истраживања потврђују могућност коришћења погаче од семена ланика, која је споредни производ издвајања уља хладним пресовањем, као одрживог извора биомасе за производњу био-уља, што јој даје додатну вредност. Слабост овог истраживања је у томе што није утврђена расподела производа пиролизе.



Слика 9.2 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са флуиди-зованим слојем самлевене погаче од семена ланика (адаптирано према Harris и сар. 2014)

9.2.2. Аблативна пиролиза у реактору са флуидизованим слојем песка

Брза аблативна пиролиза уситњене (Boateng и сар. 2010) и пелетиране сламе ланика (Gómez-Monedero и сар. 2015) изведена је на атмосферском притиску у лабораторијском пиролитичком постројењу које се састоји од система за напајање, реактора са флуидизованим слојем песка, кондензатора и онлајн анализатора гаса (слика 9.3). Систем за напајање је двовентилска пуница која омогућава полуконтинуирани режим убацивања пелета у реактор просечним масеним протоком од 2,5 g/min. Реактор је направљен од ватросталног челика AISI 310. То је цевни реактор укупне дужине 1270 mm, који има два дела: реакциону и слободну зону, као и перфорирану плочу са отворима пречника 1 mm која носи слој песка и дистрибуира азот при брзини струјања већој од минималне брзине флуидизације песка. Поред тога, постоји бочна цев, пречника 310 mm, изнад дистрибутивне плоче, која служи као прелив и прикупља нераеговане чврсте материје из реактора и испушта их у



Слика 9.3 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са флуидизованим слојем песка (адаптирано према Gómez-Monedero и сар. 2015)

прихватни суд за био-угаљ. Реактор се загрева електрично кроз зид, а температура се контролише у слоју чврсте материје помоћу термоелемента К-типа и пропорционално-интегралног регулатора температуре. Температура у реакционој зони се одржава на 550 °C. Око 180 g песка (величине честица 250–300 μm) формира слој дебљине 10 cm (једна трећина укупне висине реакционе зоне) на дистрибутивној плочи пре реакције. Азот се користи за флуидизовање честица песка и као гас за брзо одношење пиролитичких пара из реактора. Проток азота од 2,24 l/min се контролише помоћу регулатора масеног протока. Реактор се пуни сламом или пелетама погодном хранилищем. У реакционој зони налази се флуидизовани слој песка на чијој горњој површини се одиграва деволатизација пелета биомасе. Флуидизујући гас односи гасне производе, који се кратко задржавају у реактору. Настале паре и гасови и ситне честице биомасе, ношене азотом, пролазе најпре кроз циклонски сепаратор и загрејани филтер који задржавају чврсте честице, а затим кроз систем кондензатора за брзо хлађење гасне струје смешом воде и леда, којима се одвајају вода и кондензат органске паре, и електростатички таложник. Памучни филтер, који је постављен иза електростатичког таложника, уклања ситне честице. Запремина произведеног гаса се мери запреминским мерачем протока.

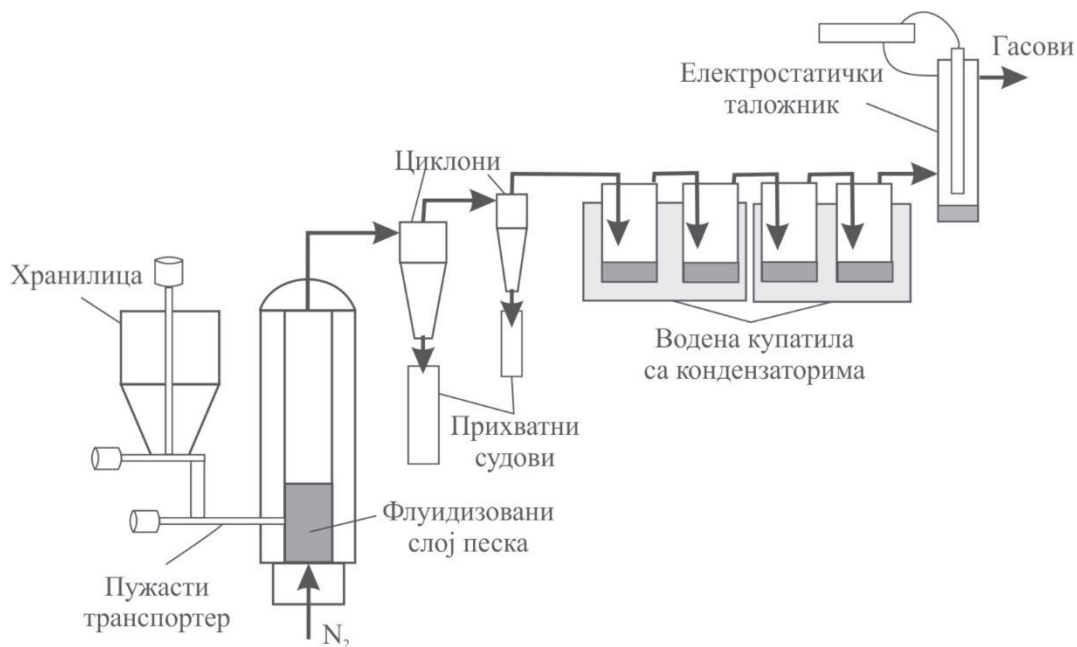
Брза аблативна пиролиза пелетиране сламе изведена је на 500 °C (Gómez-Monedero и сар. 2015). Карактеристике полазне сламе ланика су: испарљиви део 72,1%, пепео 5,8%, фиксни угљеник 6,9% и горња топлотна моћ 15,1 MJ/kg, док се пелете одликују следећим својствима: испарљиви део 82,9%, пепео 2,1%, фиксни угљеник 3,2% и горња топлотна моћ 16,6 MJ/kg. Термогравиметријска анализа је показала да пелете од сламе ланика губе највећи део масе на температури око 300 °C услед разградње хемицелулозе и целулозе (Lv и Wu 2012; Mohan и сар. 2006). Пелетирање сламе ланика повећава горњу топлотну моћ, вероватно због употребе скроба као везивног средства. У овом процесу, постигнути су приноси течног горива (био-уље) од 48,8%, чврстог производа (био-угаљ) од 25,5% и некондензованог гаса од 20,3% (Gómez-Monedero и сар. 2015). Биланс масе процеса пиролизе указује на укупни степен конверзије биомасе од 94,6% при чему се непотпуност конверзије објашњава губицима у сакупљању чврстог и течног производа. На дистрибуцију производа и њихова својства утичу и карактеристике сировина (хемијски састав и структура) и процесни услови. Садржај фиксног угљеника у полазној биомаси утиче на количину чврстог производа (тзв. био-угаљ) – што је већи садржај фиксног угљеника, већа је количина био-угља. Принос гасовитог производа је већи код пиролизе пелета од сламе ланика него од

комадића еукалиптуса, који може да се припише повећаном садржају пепела у случају прве сировине, који има каталитички ефекат на процес крековања паре (Meier и сар. 2013). Главни састојци гасовитог производа су угљеник(IV)-оксид (47,1%), угљеник(II)-оксид (35,9%), метан (10,1%) и водоник (4,2%) (Gómez-Monedero и сар. 2015). Коришћени процесни услови утицали су на деволатизацију сировине, а она на принос течних производа. Вредност горње топлотне моћи органске фазе био-уља добијеног пиролизом пелета од сламе ланика су у опсегу објављених резултата за органске фазе пиролизних течности добијених из дрвенасте и зељасте биомасе (Greenhalf и сар. 2013; Westerhof и сар. 2011). Главни састојци ове органске фазе су 2,5-диметилфуран (8%), метил-естар 9-октадекенске киселине (7%), 2-метилфенол (7%) и 4-метилфенол (7%) (Gómez-Monedero и сар. 2015). Добијени био-угаљ садржи 9,9% испарљивих једињења, 8,9% пепела и 65,4% фиксног угљеника и има горњу топлотну моћ од 28,1 MJ/kg. Резултати овог истраживања показали су да слама ланика представља занимљиву сировину за брзу пиролизу због малог садржаја азота (0,4-0,5%) и релативно малог приноса био-угља.

Брза пиролиза уситњене погаче од семена ланика изведена је на температури око 500 °C (Boateng и сар. 2010). Лабораторијско пиролитичко постројење са реактором са флуидизованим слојем песка приказано је шематски на слици 9.4.

Реактор је направљен од цеви од нерђајућег челика унутрашњег пречника 78 mm и дужине 520 mm. Силикатни песак, са честицама пречника од 655 μm , формира слој дебљине 170 mm на дистрибутивној плочи од пресоване жичане мреже. Изнад слоја је слободна зона, висине 350 mm, истог пречника као и реактор кроз коју излазе произведене паре. Пад притиска кроз дистрибутивну плочу је око 1,8 kPa. Реактор се загрева помоћу два полуцилиндрична грејача на преклоп укупне снаге од 3259 W. Топлотна изолација је постигнута ливеним омотачем, дебљине 520 mm, око реактора. Флуидизација је постигнута азотом, чији је проток ($70 \text{ dm}^3_{\text{N}}/\text{min}$) контролисан регулатором масеног протока. Минимална брзина флуидизације је 0,23 m/s а експанзија слоја око 10%. Систем за напајање се састоји од хранилице запремине 30 l и система пужастих транспортера са два вијка, који се ручно контролише. Пуж обезбеђује максимални масени проток млевене биомасе од 20 kg/h до пужа-инјектора који брзо испушта биомасу у реактор. Произведени угаљ се сакупља помоћу два циклонска сепаратора постављена у низу. Они служе и као главни систем за чишћење гаса који издваја чврсте производе из струје

гаса пре кондензације. Тангенцијални улазни отвори циклонских сепаратора обезбеђују издвајања 50% чврсте материје пречника 10,3 μm и 3,9 μm . Иза циклонских сепаратора су четири кондензатора једнаких димензија (100 × 200 mm) у низу, који су убачени у водено купатило охлађено сувим ледом. Коначно хватање пиролитичког уља се постиже електростатичким таложником на 30 kV.



Слика 9.4 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са флуидизованим слојем песка (адаптирано према Boateng и сар. 2007)

Овим поступком при оптималним условима могу да се добију не само течни производи са високим садржајем угљеника и високом топлотном моћи већ и стабилни течни производи са малим садржајем кисеоника, који се временом не олигомеризују у једињења веће молекулске масе или не повећавају вискозност. Расподела главних производа је следећа: 53,3% био-уља, 18,6% био-угља, 10,1% некондензованог гаса и 18,1% воде. Добијено био-уље је високог квалитета, са горњом топлотном моћи од 21,8 MJ/kg. Оно је стабилно, не олигомеризује и не повећава вискозност током времена и готово неутрално (pH = 7,5). Ефикасност конверзије угљеника у био-уље, дефинисана као однос угљеника у течном гориву и у погачи износи око 70%, док је конверзија угљеника у био-угаљ значајно мања (око 20%). Горња топлотна моћ био-угља је 15,1 MJ/kg. Добијени некондензовани гас садржи углавном угљеник(IV)-оксид и угљеник(II)-оксид, па је скромног квалитета.

Према томе, процес брзе пиролизе који користи погачу од семена ланика могао би да обезбеди додатна обновљива биогорива и да буде поуздан извор ароматичних угљоводоничних једињења потребних за формулисање обновљивих млазних горива.

9.2.3. Пиролиза у реактору са непокретним слојем биомасе

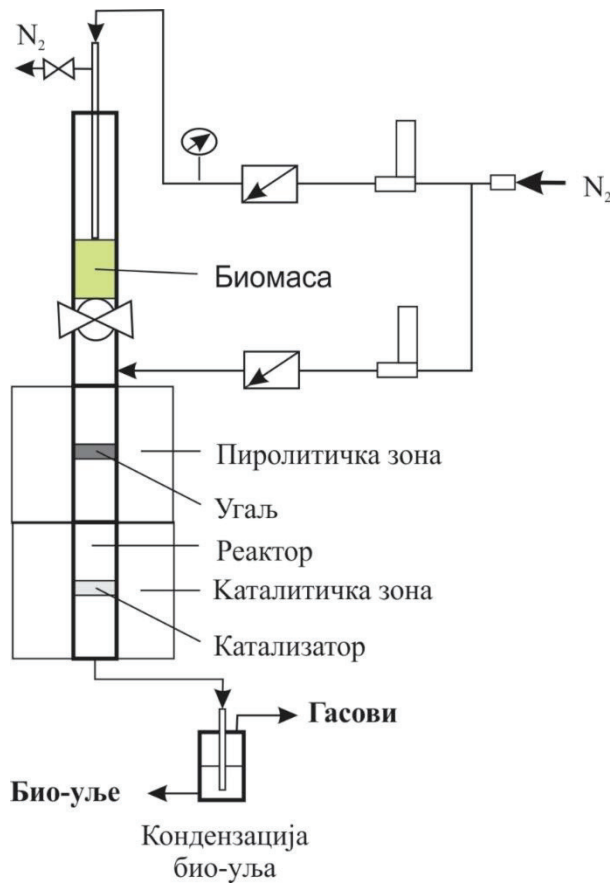
Брза пиролиза отпадне сламе ланика која заостаје на њивама после жетве истраживана је у лабораторијском реактору са непокретним слојем, у присуству или одсуству комерцијалног катализатора HZSM-5 (протоновани или H-облик зеолита ZSM-5), на 500 °C и атмосферском притиску, у инертној атмосфери азота (100 ml/min) (Hernando и сар. 2017). Шематски приказ лабораторијског постројења са пиролитичким реактором са непокретним слојем дат је на слици 9.5. Реактор од нерђајућег челика је унутрашњег пречника 16 mm и дужине 400 mm са две одвојене зоне, пиролитичком (слој угља) и каталитичком (слој катализатора), које се загревају помоћу две независне електричне пећи. Реакционе температуре се мере са два термоелемента K-типа, која су постављена у пиролитичкој и каталитичкој зони. Реактор се пуни са 0,4–2,8 g катализатора, тако да је однос катализатора према биомаси од 0,1 до 0,7. Узорак сламе (4 g) се ставља у суд за биомасу и чува на собној температури. Две унутрашње цеви од нерђајућег челика, постављене унутар реактора, одвајају каталитички слој од пиролитичке зоне. Омотачи од кварцне вуне и металне плоче се постављају преко сваке цеви и преко честица катализатора да би се избегло могуће мешање између честица угља и слоја катализатора. Истраживања су спроведена на атмосферском притиску и температурама од 475–600 °C за пиролитичку зону и 400–500 °C за каталитичку зону.

По саставу, катализатор је алумосиликатни зеолит кристалне структуре МФИ (Mobil-type five, MFI), умерене киселости (0,223 mol/g), са односом Si/Al од 42, специфичне површине 445 m²/g и значајном мезопорозношћу, тј. специфичном спољашном површином од 133 m²/g. Пуњење катализатора одговара односу биомасе и катализатора од 5%. Слама у реактору загрева се брзином од 860 °C/min. Ради одређивања утицаја минералних конституената сламе ланика, пиролиза је изведена са сламом која је претходно третирана разблаженом азотном киселином ради деминерализације. Карактеристике полазне сламе су: испарљиви део 77,0%, пепео 3,2%, фиксни угљеник 19,8% и горња топлотна моћ 19,3 MJ/kg, док су својства деминерализоване сламе: испарљиви део 87,7%, пепео 0,3%, фиксни угљеник 12,0% и горња топлотна

моћ 16,6 MJ/kg. Смањење садржаја пепела од 3,2% на 0,3% потврђује високу ефикасност киселог испирања полазне сламе, које повећава садржај испарљивих једињења и смањује садржај фиксног угљеника, али не утиче на елементарни састав. Ова претходна обрада сламе ефикасно уклања алкалне и земноалкалне метале. Настали чврсти остатак (био-угаљ) задржава се у реактору, док струја носећег гаса (азот) насталу пару односи и проводи кроз слој катализатора, а затим кроз низ од четири кондензатора, који се хладе смешом лед-вода (0–4 °C), где се кондензује. Време задржавања паре у реактору је око 2 s. Главни губици у маси сламе дешавају се на 280 °C и 330 °C, који одговарају разградњи хемицелулозе и целулозе, редом.

Коришћење катализатора HZSM-5 утицало је значајно на расподелу производа добијених пиролизом узорака полазне и деминерализоване сламе ланика. Некатализованом пиролизом добија се само течни производ (сирово био-уље), док катализован процес продукује и гасовити и течни производ; при томе, течни производ се могао физички одвојити на водену и органску (безводно био-уље) фазу. Ови резултати су у складу са чињеницом да је HZSM-5 произвео различите реакције гасификације, као што су декарбонизација и декарбоксилација, као и благи пораст стварања воде, посебно у случају деминерализоване сламе. Деминерализација сламе ланика имала је велики утицај на расподелу производа пиролизе. У оба процеса пиролизе (са и без присуства катализатора), деминерализована слама произвела је знатно више безводног био-уља, а мање био-угља и гасовитог производа од полазне сламе. Овим је доказана каталитичка интерференција неких састојака пепела и катализатора. Познато је да минералне компоненте биомасе, а посебно калијум, могу да катализују реакције декарбонизације и декарбоксилације пиролитичких пара (Liu и сар. 2014). Отуда је деминерализација сламе киселом претходном обрадом смањила допринос ових реакција гасификације. Другим речима, каталитичком пиролизом полазне сламе ланика, због синергијског утицаја њених неорганских састојака и катализатора HZSM-5, постиже се за око 20% мањи принос безводног био-уља, које има мањи садржај кисеоника (око 18%), значајно већи однос водоник/угљеник, највећу вредност горње топлотне моћи (37,3 MJ/kg суве биомасе) и 44,4% енергије полазне биомасе. Ови резултати потврђују добар капацитет деоксигенације примењеног катализатора HZSM-5. Претходна обрада сламе ланика и употреба катализатора утичу на састав безводног био-уља. Необрађена слама даје значајно мање карбоксилне киселине, кетоне, етре и оксигенована ароматична једињења, а деминерализована слама више фурана и анхидро-ваних шећера. Примена катализатора HZSM-5 утиче на стварање оксигено-

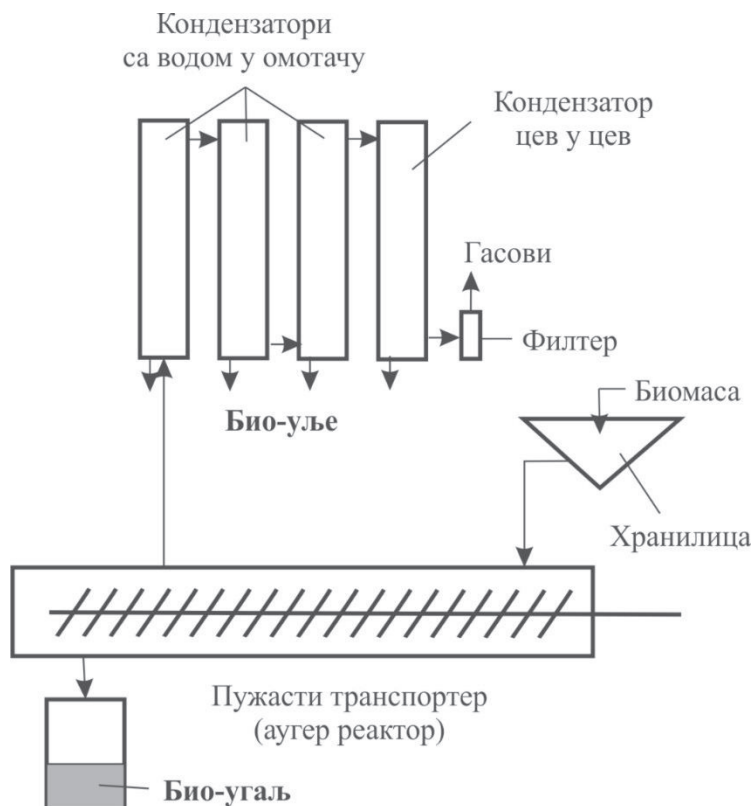
ваних ароматичних једињења и ароматичних угљоводо-ника из оба типа биомасе.



Слика 9.5 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са непокретним слојем биомасе (адаптирано према Hernando и сар. 2016)

9.2.4. Пиролиза у реактору са пужним транспортером

Брза пиролиза несамлевене и самлевене погаче од семена ланика извођена је у реактору са пужним транспортером (слика 9.6) на пет температура у опсегу температура 450–600 °C, док је кондензација насталих пара извршена на 20 °C и 40 °C (Almberg и сар. 2016). После пиролитичке реакције у реактору, настала смеша паре и гасова односи се струјом азота у кондензаторе, где се пара кондензује у сирово био-уље (у облику течних до високо вискозних производа сличних катрану), док се био-угаљ истискује у прихватни суд. Сирово био-уље може да се раздвоји на органску (безводно



Слика 9.6 Шематски приказ постројења за брзу пиролизу у реактору са пужним транспортером (адаптирано према Almberg и сар. 2016)

уље) и водену фазу. Температура пиролизе и температура кондензације утичу на принос био-уља, водене фазе и био-угља, као и на нека својства сировог био-уља (вискозност на 25 °C, садржај воде, топлотна моћ и киселост) током 28 дана складиштења. Када је температура кондензације 20 °C, највећи принос био-уља постиже се на 500 °C, а када је температуре кондензације 40 °C, највећи принос био-уља добија се на 600 °C. Овај резултат сугерише да се дуголанчана једињења формирају на вишим температурама пиролизе и лакше кондензују на вишој температури кондензације. Генерално, принос био-угља опада са повећањем температуре пиролизе на обе температуре кондензације. Садржај воде у сировом био-уљу не зависи од температура пиролизе и кондензације и износи око $17,5 \pm 1,1\%$. Топлотна моћ био-уља варира у опсегу 27–29 MJ/kg, што указује да она не зависи од температуре пиролизе. Такође, топлотна моћ био-уља безначајно се мењала током процеса старења. Старење био-уља има велики утицај на укупни киселински број и вискозност, који се повећавају са временом. Укупни киселински број је у опсегу 39–57 mg KOH/g

и благо се повећава током старења био-уља. Високе вредности укупног киселинског броја указују на проблем стабилности био-уља током складиштења. Био-уља кондензована на 20 °C имају значајно већу вискозност током старења, што се приписује угљоводоницима.

9.2.5. Поређење различитих технологија за производњу биогорива од уља ланика

Био-уље, добијено пиролизом сламе или погаче од ланика не може се користити као транспортно гориво у друмском саобраћају због високе киселости и повећаног садржаја кисеоника. Стога је од суштинске важности побољшање квалитета био-уља неком од доступних технологија међу којима се истичу хидрообрада, каталитичко крековање зеолитима и гасификација праћена Фишер-Тропшовом синтезом (Chiaramonti и сар. 2014). У том смислу, изведена је упоредна техноекономска процена производње млазног биогорива и главних рута побољшања квалитета био-уља (Michailos и Bridgwater 2019). Укупна енергетска ефикасност сва три технолошка система је 45,4–48,8%, док је енергетска ефикасност појединачних млазних биогорива у опсегу 20,5–23,7%, при чему је најефикаснији процес хидротермичке обраде. Минимална продајна цена млазних биогорива добијених хидротермичком обрадом, комбинацијом гасификације и Фишер-Тропшове синтезе и каталитичког крековања, која је процењена анализом дисконтованог кеша, износи, редом: 1,98 долара по литри, 2,32 долара по литри и 2,21 долара по литри. Анализа осетљивости показала је да су сва три технолошка процеса капитално и сировинско интензивни, као и да ће повећање приноса био-уља побољшати њихове економске ефекте. Повећање капацитета постројења са 100 t/h на 150 t/h сировине смањује продајне цене сва три млазна биогорива за приближно 25%. Међутим, повећање капацитета постројења изнад оптималног (150 t/h) утиче негативно на трошкове производње због повећаних трошкова превоза биомасе. Остваривање позитивне стопе економског повраћаја је немогуће под постојећим техноекономским условима. Симулације методом Монте Карло показале су да без успостављања и одржавања одговарајућих националних политика према производњи и употреби ових млазних биогорива нема прагматичне перспективе да она буду конкурентна конвенционалном млазном гориву фосилног порекла. Међутим, постоји читав низ технолошких, политичких и тржишних прогресивних активности које могу да значајно побољшају њихову економичност. Такве активности су, рецимо, утврђивање пореских олакшица, као, на пример, пореска олакшица за производњу биогорива друге генерације, и сценарији подстицајних политика,

као, на пример, политика кредита РИН, што је „валута“ стандарда за обновљива горива, које ће да обезбеде додатни приход и помоћи да се повећа профитабилност технологија на бази лигноцелулозних сировина и учинити их атрактивним за потенцијалне инвеститоре. Наравно, код доношења коначне одлуке о примени нове технологије морају се размотрити све три компоненте – технолошка, економска и еколошка, што захтева и процену њеног животног циклуса.

9.3. Каталитичко крековање уља ланика

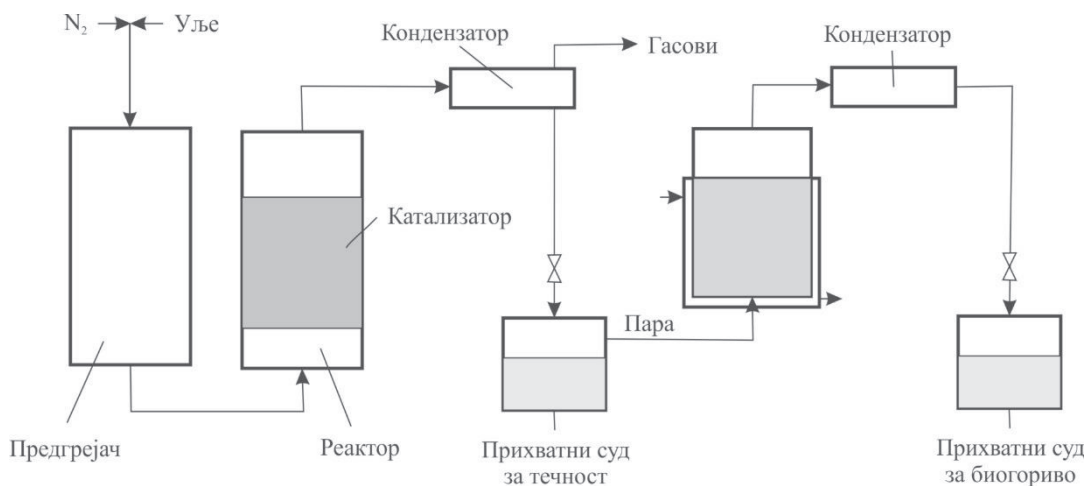
Биљна уља, која се састоје углавном од триацилглицерола и масних киселина, могу да се каталитичким крековањем конвертују у угљоводонична горива. Типично, каталитичко крековање триацилглицерола увек започиње њиховом термичком разградњом до масних киселина реакцијама радикаског крековања. После тога, у процесима који контролише кисели зеолитни катализатор, настале масне киселине конвертује се у различите производе, као што су бензин, лако циклично уље, лаки гасовити угљоводоници и тешки угљоводоници, укључујући мање количине оксигенованих угљоводоника (Malleswara Rao и сар. 2010). Каталитичко крековање биљних уља је једини процес којим се директно производи бензин, заједно са компонентама дизела и лаких олефина. Поред тога, прерада биљног уља потпуно је компатибилна са постојећом инфраструктуром стандардног поступка каталитичког крековања, што га чини економски значајно погоднијим у односу на остале процесе производње млазних биогорива. За каталитичко крековање уља ланика ради добијања угљоводоничног биогорива коришћени су бифункционални катализатори на бази зеолита ZSM-5 и Zn/ZSM-5 (тј. ZSM-5 импрегниран Zn^{2+}) (Zhao и сар. 2015a,b). Структура ZSM-5 катализатора остаје нетакнута након импрегнирања цинка, који се уграђује само на спољну површину честица зеолита (Zhao и сар. 2015a). Ови катализатори имају сличне површинске морфологије и показују комбинацију изотерми типа I и типа IV (са микропорама и мезопорама). Импрегнирање цинком доводи до физичке промене ZSM-5 катализатора у погледу површина, запремина и величина пора (прве две величине се смањују, а трећа повећава), обезбеђује додатне киселе активне центре и повећава однос Луисових (Lewis) и Бренстедових (Brønsted) киселих центара. Јако кисели активни центри имају пресудан утицај на каталитичко крековање уља ланика до угљоводоничних биогорива.

Цао (Zhao) и сарадници су оптимизовали процес каталитичког крековања за производњу биогорива од уља ланика у постројењу са цевним реактором са

непокретним слојем катализатора, који је шематски приказан на слици 9.6 (Zhao и сар. 2015а). Поред реактора, постројење се састоји од система за убризгавање уља, кондензатора, дестилатора и колектора производа. Систем се прочишћава азотом под притиском од 138 МРа. Уље ланика се пумпа кроз постројење све док се азот, који је удуван током 15 min ради уклањања ваздуха, не уклони из система. Пре изласка из реактора, уље ланика се преводи у уљну пару у предгрејачу, чиме се постиже бољи контакт са катализатором у реактору. У предгрејачу и реактору се налази цев од нерђајућег челика која је фиксирана коаксијално. Када уљна пара дође у контакт са катализатором, одиграва се реакција каталитичког крековања. Произведени гас се хлади при пролазу кроз кондензатор који је на $-10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сакупља се у облику течности. Део произведеног гаса који се не може кондензовати пролази кроз филтер да не би загађивао животну средину. Сакупљена течност се затим дестилише са воденом паром, а дестилат кондензује на $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; производ кондензације се сматра угљоводоничним биогоривом.

Проучавана су три главна процесна услова: температура реакције, просторна брзина течности (тј. проток течности по јединици запремине слоја) и брзина погонског електромотора пужне пресе за екстракцију уља из семена ланика у следећим опсезима: $450\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,2\text{-}1,0\text{ h}^{-1}$ и $900\text{-}1.500\text{ o/min}$, редом. Крековано уље ланика и дестилациони остатак садрже углавном олеинску киселину, док настала горива садрже углавном угљоводонике. Дестилациони остатак са високим садржајем масних киселина може да се рециклира за даље каталитичко крековање. Употребом катализатора Zn/ZSM-5, рН вредност, топлотна моћ и принос побољшаног уља ланика благо се повећавају, док се смањује садржај влаге и кисеоника, у поређењу са производом добијеним употребом катализатора ZSM-5. После дестилације, угљоводонична биогорива имају мању густину, вискозност, садржај влаге и садржај кисеоника, али већу рН вредност и топлотну моћ од крекованог уља ланика. Импрегнирањем 3% цинка у зеолит ZSM-5 побољшана су својства угљоводоничног биогорива у поређењу са биогоривима добијеним са чистим ZSM-5. Густина и садржај кисеоника угљоводоничних биогорива смањују се, док се њихов принос повећава. У процесу катализованом Zn/ZSM-5 производи се некондензовани гас са мањим садржајем лаких $\text{C}_1\text{-C}_5$ угљоводоника, угљеник(II)-оксида и угљеник(IV)-оксида, али и већа количина водоника, од процеса у присуству катализатора ZSM-5. Коришћени катализатори могу да се рециклирају и поново употребе у реактору са непокретним слојем. Оптимизацијом најважнијих услова каталитичког крековања утврђено је да је брзина погонског електромотора пужне пресе при пресовању семена ланика најважнији фактор

за принос и квалитет угљоводоничних биогорива, затим просторна брзина течности и, на крају, температура реакције (Zhao и сар. 2015b). Међутим, принос овог биогорива (55,8–57,2%) није зависио, статистички гледано, од процесних услова. Оптимални услови за побољшање квалитета уља ланика били су комбинација реакционе температуре од 550 °С, просторне брзине течности од 1,0 h⁻¹ и брзине обртања погонског електромотора при пресовању семена ланика од 900 о/min. Добијено биогориво садржало је 65,18% угљоводоника, а његова својства, као што су вискозност, густина и топлотна моћ, побољшана су у поређењу са својствима уља ланика.



Слика 9.7 Шематски приказ постројења за каталитичко крековање (адаптирано према Zhao и сар. 2015а)

9.4. Производња биоетанола од биомасе ланика

О производњи биоетанола од биомасе ланика постоји, за сада, само једна студија на лабораторијском нивоу, која се бавила производњом биодизела, биоетанола и других вредних производа у оквиру једне биорафинерије засноване на укупној биомаси ланика (Mohammad и сар. 2018). Више детаља о овој биорафинерији могу да се нађу у одељку 5.3. Поред тога што је семе ланика богато уљем, оно садржи ферментабилне шећере, који се могу искористити за добијање биоетанола. Овај усев се одликује, такође, високим приносом сламе, која може да се искористи као извор „зелених“ шећера. После издвајања уља из семена пресовањем, из погаче су екстраховани ферментабилни шећери воденим раствором слабе киселине (сирћетна или мравља киселина). Самлевена слама је термички обрађена сумпорном

киселином ради издвајања растворних шећера. Течни екстракт је одвојен од нерастворног чврстог остатка филтрацијом и подвргнут ензимској хидролизи у присуству смеше комерцијалних ензима. Спојени шећери из семена и сламе су коришћени за добијање биоетанола алкохолном ферментацијом са индустријским квасцем. Остварени принос биоетанола је 93% од теоријског, а расподела шећера је следећа: 64,5% од целулозе, 25,8% од хемицелулозе и 9,7% од шећера из семена.

Потребна су даља истраживања у области претходне припреме сламе, хидролизе и алкохолне ферментације ради дефинисања оптималног технолошког процеса. Изазови везани за овај процес слични су са изазовима процеса добијања биоетанола из других сличних биомаса, што значи да се постојећа знања могу искористити за развој овог процеса.

9.5. Метаболички инжењеринг микроорганизама за унапређење биорафинерије за добијање биогорива из лигноцелулозне биомасе

Током протеклих година, лигноцелулозна биомаса је постала најпожељнија сировина за производњу биогорива, као што су биоетанол, „зелени“ дизел и биоводоник. Међутим, исплатива конверзија лигноцелулозне биомасе у ова биогорива у индустријском обиму је још увек нерешен проблем. Наиме, изводљивост ове конверзије отежава инхерентна тешка разградивост лигноцелулозне биомасе (Joshi и сар. 2020; Sharma и сар. 2017; Vu и сар. 2020). Боље разумевање полисахарида ћелијског зида и биосинтезе лигнина и недавни напредак у метаболичком инжењерингу омогућили су бољу дигестивност лигноцелулозне биомасе и боље ослобађање ферментабилних шећера. Биосинтеза и инжењеринг складиштења липида доприносе, такође, повећању производње биогорива (Martarello и сар. 2021; Oliveira и сар. 2019). Однедавно се врше интензивна истраживања у микробиолошком инжењерингу да би се решио овај проблем конверзије лигноцелулозне сировине у биогорива. Побољшањем путева биосинтезе полисахарида, лигнина и липида постигнут је ограничен успех, али још није достигнута одржива производња биогорива. Неколико бактерија (*Zyomonas mobilis*, *E. coli*, *Clostridium*), цијанобактерија (*Synechocystis* sp.) и квасаца (*S. cerevisiae*, *Yarrowia lipolytica*) су успешно дизајнирани са побољшаним спектром супстрата, приносом производа и отпорношћу на токсине из хидролизата (Joshi и сар. 2022). Бактерија *E. coli* и квасац *S. cerevisiae* су, на пример, дизајнирани тако да имају хидролитичке ензиме на површини ћелија, што може довести до

повећања размере (scale-up) процеса и употребе у биорафинерији у скорој будућности.

Табела 9.3 даје преглед најважнијих достигнућа у производњи биогорива из различитих сировина применом метаболичког инжењеринга бактерија, цијанобактерија и квасаца. Модификовани квасци, углавном *S. cerevisiae*, већ се користе у комерцијалном процесу ферментације простих шећера ради производње изобутанола и других алкохола (Joshi и сар. 2022). Неки неконвенционални квасци (*Spathaspora passalidarum*) и уљани квасци (*Y. Lipolytica*) су дизајнирани да производе и биоетанол и биодизел. При томе, квасци дизајнирани са могућношћу имобилисања хидролитичких ензима на површини микробне ћелије¹ имају бољу перспективу за комерцијалну примену у производњи биоетанола директно из лигноцелулозне биомасе. Термофилне бактерије, попут *Z. mobilis* и *E. coli*, дизајниране су да ферментирају ксилозу и могу се у будућности користити у комерцијалним процесима за производњу биогорива из хидролизата лигноцелулозне биомасе. Фотосинтетске бактерије, на пример цијанобактерије, такође имају реалне шансе у скорој будућности за комерцијалну примену у производњи биогорива. Као што се види из табеле 9.3, биомаса ланика није до сада коришћена као супстрат модификованим микроргансима ради производње биогорива. Међутим, она би у будућности могла да буде значајна лигноцелулозна сировина за комерцијалну производњу не само биогорива него и других вредних производа.

Процеси микробиолошке конверзије лигноцелулозне биомасе, укључујући и биомасу ланика, значајно ће утицати на конкурентну производњу биогорива (Balan 2014), с обзиром на то да њихови капитални и оперативни трошкови највише доприносе укупним производним трошковима (Joshi и сар. 2021). Трагање за најбољим микробним сојевима који имају ефикасне способности разградње лигнина или хидролизе полисахарида је од виталног значаја за индустријску производњу биогорива из лигноцелулозне биомасе. Неколико различитих микроорганизама, са инхерентним метаболичким путем, могу да конвертују лигноцелулозну биомасу у различита биогорива, али постоји потреба за дизајнираним микроорганисима да би се постигле брзине конверзије и приноси биогорива који су комерцијално атрактивни (Dionisi и сар. 2015). Оптимизација процеса, заједно са генетским инжењерингом микроорганизама, може да унапреди производњу биогорива из лигно-

¹ Енгл. microbial cell surface из engineering

целулозне биомасе (Tsegaye и сар. 2019). Идеалан микроорганизам за одрживо повећање размере процеса микробиолошке конверзије лигноцелулозне биомасе у биогорива до индустријског нивоа и употребу у биорафинеријској производњи биогорива треба да користи различите супstrate, производи биогориво у већем приносу и са већом производношћу, те да има бољу толерантност на инхибиторе (Cai и сар. 2019; Liu и сар. 2022; Lu и сар. 2022). Метаболички недостаци производно интересантних микроорганизама могу се превазићи њиховим прилагођавањем условима средине или реди-зајнирањем њиховог метаболизма. Бројне инжењерске стратегије на нивоу гена, метаболизма, ћелије и процеса користе се за пројектовање и оптимизацију метаболичких путева у микроорганизмима ради унапређења производње биогорива (Joshi и сар. 2022). Штавише, ове стратегије могу проширити спектар супстрата, усмерити метаболизам микроорганизама ка путевима биосинтезе биогорива и повећати могућност добијања микробних сојева који постижу висок принос биогорива (Arun и сар. 2021; Brandt и сар. 2021; Zhu и сар. 2020). Поред тога, инжењеринг имобилисања ензима је омогућио прецизну модификацију површинских ензима, да би се побољшале биокаталитичке способности микробних ћелија. Ово у великој мери допринеси проширењу производње биогорива и других производа из лигноцелулозне биомасе (Cunha и сар. 2021; Liang и сар. 2018), као што су 2-кетоисовалерат (Yu и сар. 2019), бутанол, алкени (Shi и сар. 2017), изопрен (Kim и сар. 2018), масне киселине (ShabbirHussain и сар. 2017) и масни алкохол (Dabigian и сар. 2019).

До сада је објављено више детаљних студија о стратегијама молекуларног инжењеринга и системске биологије које се користе за дизајнирање и оптимизацију микробних метаболичких путева производње биогорива (Jiang и сар. 2020; Kumar и сар. 2017; Majidian и сар. 2018). Већина студија наглашава да се напредна производња биогорива може постићи углавном кроз четири главна метаболичка пута (Joshi и сар. 2022): 1) пут кетокиселине, 2) пут изопреноида, 3) пут синтезе масних киселина и 4) β -оксидациони пут завистан од CoA. Побољшања у биосинтези полисахарида, лигнина и липида у лигноцелулозној биомаси довела су до ограниченог успеха, па је потребан даљи напредак ради одрживе производње биогорива из лигноцелулозне биомасе. Озбиљан напредак је, међутим, постигнут у производњи биоетанола из лигноцелулозне биомасе применом сојева квасаца, бактерија и цијанобактерија са дизајнираним метаболичким путевима, што се огледа у високом приносу биоетанола близу његовог максималног теоретског приноса (0,51 g/g глукозе) (Joshi и сар. 2022).

Инжењеринг површине микробних ћелија је нова техника за давање нових функција ћелијама домаћинима имобилисањем функционалних протеина или ензима на површини ћелије (Tanaka и Kondo 2015). Табела 9.4 даје преглед коришћења инжењеринга површине микробних ћелија ради производње биогорива. Овај приступ има различите стратегије које укључују имобилисање комуникацијских хидролитичких ензима на површини микробних ћелија како би се разградила лигноцелуозна биомаса. Микробне ћелије затим метаболички конвертују добијене шећере директно у биогорива или прекурсоре биогорива. У овој стратегији инжењеринга површине микробних ћелија најпре се користио квасац *S. cerevisiae*. Површина његових ћелија је прва истражена у циљу развоја тзв. „наоружаног квасца“¹ који је добра платформа за самоимобилизацију биокатализатора (Hasunuma и сар. 2012). Нешто касније, слични системи имобилисања су коришћени за модификацију других врста квасаца (Kuroda и Ueda 2013; Yamada и сар. 2016). У последњих неколико година потврђен је значај инжењеринга површине микробних ћелија за дизајнирање и оптимизацију производње биогорива из лигноцелулозне биомасе (Chen 2017; Chin и сар. 2017; Claes и сар. 2020; Gutiérrez-García и сар. 2020; Liu и сар. 2015; Tang и сар. 2018).

Будући напредак у постизању економски изводљиве производње биогорива на бази лигноцелулозне биомасе зависиће од дизајнирања ефикаснијих метаболичких путева заједно са скринингом и инжењерингом нових ензима (Joshi и сар. 2022) и развојем генетски модификованих микроорганизама или рекомбинантних сојева (Infante и сар. 2021; Lubieniechi и сар. 2013; Zhang и сар. 2021).

¹ Енгл. arming yeast

Табела 9.3 Преглед достигнућа у производњи биогорива метаболничким инжењерингом бактерија, цијанобактерија и квасаца (адаптирано према Joshi и сар. 2022)

Микро-организам	Врста или сој	Метаболички инжењеринг или пут	Метаболит, супстрат или гени	Производ или ефекат	Референца
Бактерије	<i>Caldicellulosiruptor bescii</i>	Гликолитички пут	Лигноцелулоза	Водоник	Cha и сар. (2013)
	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	Клостридијални ацетоацетил-СоА- изведени пут	Глукоза, скроб и храна за домаће животиње	<i>n</i> -Бутанол	Das и сар. (2020)
	<i>Clostridium autoethanogenum</i>	Фередоксин оксидоредуктазни пут	Синтетичка подлога	Етанол	Liew и сар. (2017)
	<i>Clostridium cellulolyticum</i>	СоА-завистан пут	Целулоза	<i>n</i> -Бутанол	Gaida и сар. (2016)
	<i>Clostridium tyrobutyricum</i>	Метаболички пут ксилозе	Глукоза и ксилоза	<i>n</i> -Бутанол	Yu и сар. (2015)
	<i>Clostridium thermocellum</i>	Ембден-Мејерхоф пут	Целулоза	Етанол	Arguros и сар. (2011)
	<i>Corynebacterium glutamicum</i>	Пут биосинтезе глицерола	Глукоза, ксилоза	3-хидрокси-пропионска киселина	Chen и сар. (2017)
	<i>Enterobacter cloacae</i>	Пентозофосфатни пут	Лигноцелулоза	2,3-Бутандиол	Li и сар. (2015c)
	<i>E. coli</i>	Пут метаболизма алгината	Алгинат, манитол	Етанол	Wargacki и сар. (2012)
		MEV пут	Фарнезил пирофосфат	Фарнесол/ фарнесење	Wang и сар. (2010)
		Пут биосинтезе етанола	Пирогројђана киселина	Етил естри масних киселина	Steen и сар. (2010)
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Пут синтезе мезо-2,3-бутандиола	Глукоза	2-Бутанол	Chen и сар. (2015)

Наставак табеле 9.3

Микро-организам	Врста или сој	Метаболички инжењеринг или пут	Метаболит, супстрат или гени	Производ или ефекат	Референца
Цијанобактерије	<i>Anabaena</i> sp.	Пут биосинтезе алкана	Ацил-ацил-протеин редуказа и алдехид декарбонилаза	Хептадекан	Gibbons и сар. (2018)
	<i>Methylobacterium extorquens</i>	Пут етил-малонил-СоА	Етиламин	1-бутанол	Hu и Lidstrom (2014)
	<i>Nostoc punctiforme</i>	Хидротермичко утечавање	Шећери, глукоза	Течни угљоводоници (био-уље)	Agui и сар. (2021)
	<i>Synechocystis</i> sp.	Мевалонатни пут	Диметилалил пирофосфат и изопентенил пирофосфат	(Е)- α -бисаболен	Rodrigues и Lindberg (2021)
		Ерлихов пут	Глукоза	Изобутанол	Vatman и сар. (2013)
Квасци	<i>S. cerevisiae</i>	Метаболизам ксилозе	SIP4, ADR1 и NAP4	Повећан принос етанола (1,8 пута)	Dzapaeva и сар. (2021)
			SFA1	Повећан принос етанола (0,492 g/g укупних шећера) за 48 h	Zhu и сар. (2020)
			Δ PMR1, Δ AAC1	Повећан титар етанола (2-3 пута)	Noang и сар. (2018)
			PMR1	Повећан принос етанола (3-4 пута)	Verhoeven и сар. (2017)
			Δ PHO13, TAL1	Повећана брзина потрошње ксилозе (3,4 пута)	Xu и сар. (2016)
		Транспорт глукозе	HXK2	Повећана брзина потрошње ксилозе (23,5%), брзина продукције (78,6%) и принос етанола (42,6%)	Zhang и сар. (2016b)

Наставак табеле 9.3

Микро-организам	Врста или сој	Метаболички инжењеринг или пут	Метаболит, супстрат или гени	Производ или ефекат	Референца
Квасци	<i>S. cerevisiae</i>	Транспорт глукозе	ХК, XR, XDH	Повећана брзина потрошње ксилозе (4,5 пута) и принос етанола (0,38 g/g укупних шећера)	Xie и сар. (2020)
			СУС8 или SSN6	Повећана брзина потрошње ксилозе (1,5 пута)	Nijland и сар. (2017)
			HXT2	Повећана производност етанола (1,2 пута)	Shin и сар. (2017)
		Продукција етанола	AN25	Повећан капацитет потрошње ксилозе (1,2 пута)	Wang и сар. (2016b)
		Трошење ацетата	PHO4	Повећан принос етанола (5,3%), скраћено време процеса (12,5%)	Wu и сар. (2020)
			Ask1, Δamp1	Повећан принос етанола (6%)	Jagtar и сар. (2019)
			GndA	Повећан принос етанола на глукози (13%)	Raparavidis и сар. (2016)
			EhADH1	Повећан принос етанола на глукози (4%)	Henningsen и сар. (2015)
		Толерантност на инхибиторе	ARI1, PAD1 илиг TAL1 и ADH6, FDH1 или ICT1 HAA1	Повећана толерантност на инхибиторе	Brandt и сар. (2021)
			RPB7	Повећана толерантност на сирћетну киселину	Swinnen и сар. (2017)
				Повећан титар етанола (40%)	Qiu и Jiang (2017)

Наставак табеле 9.3

Микро-организам	Врста или сој	Метаболички инжењеринг или пут	Метаболит, супстрат или гени	Производ или ефекат	Референца
Квасци	<i>S. passalidarum</i>	Толерантност на инхибиторе	-	Повећана брзина погрошње ксилозе (0,4 g/g) и производност етанола (19,4 g/l)	Racheco и сар. (2021)
	<i>Scheffersomyces stipitits</i>		-	Повећана брзина потрошње ксилозе (25%) и принос етанола (5%)	Soares и сар. (2020)
	<i>Y. lipolytica</i>		XR, XDH i XK	Повећана толерантност на инхибиторе	Konczok и сар. (2021)
			YALI0_E25201g, YALI0_F05984g, YALI0_B18854g и YALI0_F16731g	Повећана толерантност на ферулинску киселину	Wang и сар. (2021)
		Хетерологни катаболички пут ксилозе	ΔrexI0, DGAI, XyIA, XK yIXDH, yIXR, yIXK, anXPKA и anACK ssXYL1, ssXYL2	Повећан титар липида (око 10 пута) Повећан титар липида (1,6 пута) 29,3% од теоријског приноса липида	Yook и сар. (2020) Niehus и сар. (2018) Li и Alper. (2016)
		Капацитет акумулације липида	TGL, CAR, ADC, OleTJE, ACC, GPD1, DGAI, ΔGUT2, ΔMFE1	Повећан титар липида (14 пута)	Yang и сар. (2019)
			-	Повећан принос липида (30%) Повећан принос етанола на глукози (2,93 пута)	Daskalaki и сар. (2019) Qiao и сар. (2017)
			SCD, ACC1, DGAI		

Наставак табеле 9.3

Микро-организам	Врста или сој	Метаболички инжењеринг или пут	Метаболит, супстрат или гени	Производ или ефекат	Референца
<i>Rhodospiridium toruloides</i>			-	Повећан саржај липида (7,8%)	Shen и сар. (2020)
			ScOLE1, RтΔ9FAD	Повећан титар липида (5 пута)	Tsai и сар. (2019)
			-	Повећан титар липида (око 1,4 пута)	Guo и сар. (2019)
			DGAT1 и SCD1	Повећан принос липида (0,179 g/g)	Díaz и сар. (2018)
			ACC1, DGA1	Повећан принос етанола на глукози (око 2 пута) и ксилози (1,4 пута)	Zhang и сар. (2016c)

Табела 9.4 Преглед коришћења инжењеринга површине микробних ћелија ради производње биогорива (адаптирано према Joshi и сар. 2022)

Микро-организам	Примењена стратегија	Супстрат	Производ	Побољшање	Референца
<i>S. cerevisiae</i>	Експресија ко-имобилисаних ^a ендоглуканазе и β-глюкозидазе	Кукурузна крудљака	Етанол	Високи титар етанола (>50 g/l)	Cunha и сар. (2021)
	Експресија ко-имобилисаних ендоглуканазе, β-глюкозидазе, целобихидролазе I и II, ксиланазе, β-ксилозидазе и ацетилксилан естеразе	Лигноцелулозни супстрат	Етанол	-	Claes и сар. (2020)
	Имобилисање бифункционалних мини целулозома индукцијом галактозе и целодекстринским путем	Целулоза	Етанол	Већи принос етанола од 0,43 g/g укупних шећера	Li и сар. (2017)
	Експресија фитазе коришћењем C-терминалне половине протеина сааглутинина квасца	Кукурузни супстрат	Етанол	Већа производња етанола него код конвенционалног соја (1,04 пута)	Chen и сар. (2016)
	Експресија хетерологне ендоглуканазе и целобихидролазе	Лигноцелулозни супстрат	Етанол	Висок принос етанола	Li и сар. (2015)
	Ко-имобилисање ендоглуканазе II и β-глюкозидазе	Целулоза	Етанол	Већа хидролитичка активност него код конвенционалног соја (106 пута)	Inokuma и сар. (2014)
	Ко-експресија целулазе и протеина сличног експанзину	Целулоза	Етанол	Већи принос етанола него код конвенционалног соја (1,4 пута)	Nakatani и сар. (2013)

Наставак табеле 9.4

Микро-организам	Примењена стратегија	Супстрат	Производ	Побољшање	Референца
<i>E. coli</i>	Експресија имобилисања α -амилазе	Скроб	Етанол и водоник	Производња H_2 ($1689 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) и етанола ($2,8 \text{ g}/\text{dm}^3$)	Gutiérrez-García и сар. (2020)
	Експресија ко-имобилисања липазе, редуктазе карбоксилне киселине и алдехид редуктазе	Лигноцелулозни супстрат	Масни алкохол	Висок степен конверзије (73%)	Хи и сар. (2019)
	Коекспресија цитосолних и мембранских протеина	Лигноцелулозни супстрат	Бутанол	Побољшана продуктивност н-бутанола (до $320 \text{ mg}/\text{l}$)	Chin и сар. (2017)
	Експресија ко-имобилисаних система секреције типа V и β -глюкозидазе	Целобиоза	Етанол	Принос етанола од 81% од теоријског	Muñoz-Gutiérrez и сар. (2012)
	Експресија ко-имобилисања β -глюкозидазе и сидреног протеина Btc	Целобиоза	Изопропанол	Побољшан принос	Soma и сар. (2012)

^a Енгл. displaying

10. ЗНАЧАЈНИ АСПЕКТИ ГАЈЕЊА, ПРЕРАДЕ И УПОТРЕБЕ ЛАНИКА

Са становишта процене одрживости производње биогорива од ланика, поред технолошких и економских аспеката његовог гајења, прераде и употребе, значајна су многа социјална питања и питања заштите животне средине. Међутим, готово да нема студија о економским, еколошким и социјалним аспектима производње биогорива на бази ланика упркос чињеници да се значај биоекономије брзо повећава у свим деловима света. Тако, на пример, у актуелном европском окружењу је доминантан став да производе на бази нафте треба заменити обновљивим производима биљног порекла, с тим да за ове сврхе треба избегавати усеве биљака који се већ употребљавају за производњу хране (Chaturvedi и сар. 2019). Прелазак на производњу и употребу биогорива доприноси ублажавању емисије глобалног загревања, смањује зависност државе од увоза нафте и ствара нова радна места у урбаним и руралним заједницама.

У светлу примене ресурсно ефикасне биоекономије са малим штетним емисијама, уљарице имају велику улогу. Оне нуде многе погодности, као што су обновљивост, доступност и цене које би, чак и ако су веће од цене еквивалентне количине бензина, могле бити прихватљиве (Monteiro de Espinosa и Meier 2011). Око 75% светске производње биљних уља потиче из семена главних јестивих уљарица, док се преостала количина уља добија из осталих уљарица (Righini и сар. 2016). У другој групи уљарица, ланик је један од главних кандидата за будућу европску биоекономију, углавном због ниског нивоа потрошње ђубрива и агрохемикалија, широке прилагодљивости околини, јединственог маснокиселинског састава уља семена, са релативно ниским садржајем глукозинолата, и атрактивних индустријских и других примена. Семе, као главни производ гајења ланика, садржи уље (30–49%), протеине (24–31%) и многа вредна биоактивна једињења, попут фенолних једињења, токоферола, полинезасићених масних киселина и других. Са развојем нових побољшаних сорти, ланик може бити перспективни енергетски усев који ће бити обновљива сировина не само за индустрију биогорива већ и за производњу других високо вредних производа (Chaturvedi и сар. 2019).

Лакоћа примене метода генетичког инжењерства на ланику, у комбинацији са његовим пожељним агрономским својствима, довели су до развоја протокола за брзу производњу и фенотипизацију нових линија (Faure и Terfer 2016). Примена многих метаболичких путева за производњу нових липида указала је на потенцијал и свестраност искоришћења ланика да буде идеална биљка за биолошку синтезу липида.

10.1. Техноекономска питања

До сада је ланик тестиран углавном као потенцијални енергетски усев за производњу биогорива: биодизела, млазног биогорива, биоетанола и других. Ова уљарица поседује више потенцијала за производњу биодизела по јединици обрадиве површине од многих других усева са минималном употребом улазних сировина, ефикасно коришћење пролећне влаге и смањеном емисији гасова са ефектом стаклене баште (Aslam и сар. 2019). Тако, на пример, млазно биогориво од уља ланика омогућава смањење емисије гасова са ефектом стаклене баште од 84% у поређењу са млазним горивом фосилног порекла. Предност ланика са агрономског гледишта у односу на друге уљарице је у томе што се може гајити у подручјима са мало атмосферских падавина (Dangol и сар. 2015). Од семена убраног са 846.500 ha земље у пацифичком северозападном региону Сједињених Америчких Држава, засејаних лаником, могло би се годишње произвести 443 милиона литара биодизела и 1,2 милиона тона погаче. Ова количина је само 12,1% од одобрене количине погаче семена ланика која може да се користи у исхрани животиња у овом региону. Због тога се биодизел од уља ланика сматра напредним биогоривом, док погача која остаје након прераде семена може локално да се троши у мешавинама хране за домаће животиње (Dangol и сар. 2015). Јасно је да ова два главна производа прераде семена ланика – уље и погача – имају велику комерцијалну вредност и могу да донесу добитак индивидуалним или удруженим пољопривредним произвођачима, предузећима, па чак и националним економијама (Murondwa и сар. 2016a,b). Мали погони за прераду семена ланика у производе веће вредности (уље, погача и биодизел) имају прилику да се интегришу у ланац изван непосредне производње усева ланика и његовог семена, који укључује допринос диверзификацији, стабилизацији и побољшању дохотка пољопривредних газдинстава.

Гајење ланика за производњу биогорива и хране за домаће животиње богате протеинима је економски оправдано (Keske и сар. 2013). Стохастичка анализа исплативости гајења ланика указује на вероватноћу од 0,51 за

профитабилно гајење када цена фосилног дизел горива достигне вредност 1,15 долара по литри. Продаја погаче за исхрану домаћих животња има највећи утицај на профитабилност гајења ланика. Ако цена фосилног дизел горива пређе вредност од 0,90 долара по литри, пољопривредник ће постићи већи приход од тога што не купује дизел гориво фосилног порекла него од продаје погаче од семена ланика. Анализа ризика показује да би пољопривредник који избегава ризик одлучио да гаји ланик ако би цена фосилног дизел горива била најмање 1,31 долара по литри. Гориво добијено од уља ланика може да замени употребу дизел горива фосилног порекла на пољопривредном газдинству и да на тај начин повећа његов приход и диверзификује рурални економски развој.

Развој ланика у Европи коришћењем концепта биорафинерије има и предности и недостатке (Righini и сар. 2016). Према концепту биорафинерије, целокупна биомаса усева ланика треба да се валоризује конвертовањем семена, љушчица, сламе, лишћа итд. у јединствено уље и погачу (протеини), односно у прехранбене производе, храну за животиње, биогорива и друге индустријске производе са додатном вредношћу. Са агрономског становишта, позитивна својства овог усева су висок принос и брз раст, кратка вегетација, мала употреба воде, мале потребе за уношењем ђубрива и агрохемикалија и прилагодљивост маргиналним земљиштима, док су негативна својства мала величина семена, недовољно знање произвођача о његовом гајењу, неуједначена зрелост биљака и расипање семена у жетви. Избор побољшаних сорти ланика, са уједначеним зрењем и коришћење комбајна прилагођених овом усеву, у великој мери ће смањити губитке семена у жетви. Што се тиче семена и његових споредних производа, предности су висок садржај полинезасићених (посебно омега-3) масних киселина, еикосенске киселине, токоферола и протеина, док су недостаци присуство синапина и глукозинолата и мала оксидациона стабилност. Негативна својства уља ланика, као што су висока вредност једног броја, релативно високи садржај ерука киселине и негативне корелације међу олеинском, ерука и бехенском киселином могу да се превазиђу оплемењивањем чији је циљ да се произведу сорте са жељеним својствима (Campbell и сар. 2013).

Процењена је и оптимална величина погона за прераду семена ланика ради производње уља које би могло да се користи као сировина за производњу обновљивих горива у западној Канади (Miller и сар. 2012). За просечан принос уља и оптималне годишње капацитете постројења од 90 милиона литара за постројење које примењује физичку екстракцију, тј.

пресовање ланика и 120 милиона литара за постројење које је базирано на хемијској екстракцији уља употребом растварача, минимални трошкови производње уља су 0,28 долара по литри. Ако погача ланика може да се прода, трошкови производње уља су много нижи од трошкова производње репичиног уља. Ако погача ланика не може да се прода, трошкови производње пресованог и растварачем екстрахованог уља у постројењу са оптималним капацитетима износе 1,04 долара по литри и 0,82 долара по литри, редом. Трошкови гајења усева највише доприносе укупним трошковима у производњи уља ланика (75–85%), затим трошкови превоза (9–19%), рада и одржавања (3–5%) и повраћај капитала (2–4%). Анализе осетљивости су показале да су трошкови производње уља ланика најосетљивији на трошкове гајења усева и цену погаче, док је оптимални капацитет постројења најосетљивији на трошкове транспорта, капитала, рада и одржавања.

На основу трогодишњег истраживања енергетске и економске ефикасности производње ланика и абисинске слачице на комерцијалним плантажама, утврђено је да су енергетски и економски инпути за оба усева слични уз преовлађујућу потрошњу ђубрива (Stolarski и сар. 2018). Просечан принос семена ланика је стабилнији и за 4,9% већи од просечног приноса семена абисинске слачице. Такође, просечни приход од семена ланика (876,3 евра по хектару) већи је за 12% од просечног прихода од семена абисинске слачице. И просечни односи енергетске ефикасности производње семена и укупне биомасе (семе и слама) већи је за ланик (2,00 и 4,74, редом) него за абисинску слачицу за 5,7%, односно 4,2%. Приход од семена ланика износио је у просеку 312 евра по хектару и већи је за 36% од прихода од семена абисинске слачице, док је приход од укупне производње биомасе ланика износио 432,6 евра по хектару и био 26% већи од вредности добијене производњом биомасе од абисинске слачице.

Изведена је и техноекономска анализа производње хидрообрађеног млазног биогорива од уља ланика процесом хидродеоксигенације по УОП Хонивеловом (UOP Honeywell) поступку у Монтана у Сједињеним Америчким Државама (Shila и Johnson 2021). Овај поступак захтева додатне количине водоника, што повећава цену произведеног млазног биогорива. За капацитет постројења од 378 милиона литара биогорива, гајење ланика захтева око 2,7 милиона хектара земљишта, што је око 72% расположивог земљишта. Праг профитабилности хидрообрађеног млазног биогорива од уља ланика је одређен ценом по којој власник постројења за екстракцију уља може да купи уљарице за даљу прераду. Гајење ланика, екстракција уља из

семена и производња хидрообрађеног млазног биогорива укључени су у процену прага профитабилности овог горива. У постројењу за екстракцију уља годишњег капацитета прераде од 3.000 тона, праг профитабилности производње уља ланика износио је 0,35 долара по литри током двадесетогодишњег периода рада, док је детерминистички праг профитабилности хидрообрађеног млазног биогорива 0,87 долара по литри са комерцијалним водоником и 1,01 долара по литри ако би се водоник производио у оквиру постројења. Пошто примењени поступак производње млазног биогорива захтева значајне количине водоника, што повећава укупне трошкове производње, извршена је анализа осетљивости чији резултати пружају потенцијалним инвеститорима додатне информације о ефектима трошкова водоника на економске резултате.

Поред потенцијала енергетског усева за производњу биогорива, ланик, због специфичног састава свог уља, заслужује већу пажњу као индустријска сировина у производњи многих вредних производа, као што су, на пример, адхезиви, алкидне смоле, козметички производи, сапуни, лосиони, гума, пластика и воскови, али и у производњи хране за људе и животиње. Са економског становишта, валоризација споредних производа прераде ланика (семе, стабљике и погача) значајно ће побољшати њену економску одрживост. Обезмашћена погача семена ланика може се користити као органско ђубриво, пестицид, инсектицид и фунгицид, а због алелопатског ефекта има и хербицидно дејство. Поред тога, семе и уље ланика могу наћи место у хуманој медицини за лечење опекотина, упала, болести срца и неуролошких абнормалности, чирева, рака, ради смањења холестерола и као додаци који доприносе очувању и унапређењу здравља.

10.2. Процена утицаја производње, прераде и употребе производа од ланика на животну средину

Генерално, употреба биљних уља екстрахованих из уљарица може имати озбиљне утицаје на животну средину, посебно у погледу конкуренције за коришћење земљишта за гајење уљарица и емисија штетних једињења у ваздух и воду. Обично се ефекти биљних уља на животну средину, па тако и уља ланика, за производњу биогорива процењују анализом животног циклуса (ЛЦА)¹ узимајући у обзир следећа три корака: (а) гајење, (б) екстракцију уља и (ц) производњу биогорива. Постоји неколико процена утицаја уља ланика

¹ Енгл. life cycle analysis (LCA)

које се користе за процену ефекта производње биогорива на животну средину (Vacenetti и сар. 2017; Krohn и Fripp 2012; Dangol и сар. 2015, 2020; Li и Mupondwa 2014).

И биодизел и млазно биогориво могу да се произведу од уља ланика одговарајућим процесима, тј. трансестерификацијом и хидропроцесирањем (каталитичка деоксигенација праћена хидрокрековањем и изомеризацијом редом). Њихов утицај на животну средину процењен је у неколико студија у погледу енергије животног циклуса, економских перформанси, потенцијала глобалног загревања, здравља људи, квалитета екосистема и потрошње енергетских ресурса (Vacenetti и сар. 2017; Dangol и сар. 2020; Krohn и Fripp 2012; Li и Mupondwa 2014). Као обећавајућој биљној врсти за производњу биогорива, ланику нису својствени многи потенцијални недостаци традиционалних енергетских усева, као што су пренамена земљишта и контроверза везана за употребу као „храна или гориво“.

Утицај производње биодизела од уља ланика на животну средину углавном је повезан са производњом семена (85–90%), док је део пресовања семена и трансестерификације уља обично ограничен (2%, односно 2–10%, редом) (Vacenetti и сар. 2017). Највећи утицај на животну средину имају производња ђубрива и хербицида, емисија гасова ослобођених током сагоревања дизел горива фосилног порекла и издувних гасова из механизације која се користи у пољопривредним радовима (посебно током обраде земљишта и сетве), као и емисија азотних и фосфорних једињења повезаних са коришћењем ђубрива. У поређењу са биодизелом од уља лана, перформансе биодизела од уља ланика од значаја за животну средину лошије су због мањег приноса семена. Анализа животног циклуса показује да се утицај производње биодизела од уља ланика на животну средину може смањити повећањем приноса семена, минимизирањем употребе ђубрива или оптимизацијом обраде земљишта.

Спровођењем анализе животног циклуса процењује се одрживост производње биодизела од уља ланика са аспекта утицаја на животну средину. Према овој анализи уз помоћ модела прорачунске табеле (Krohn и Fripp 2012), ланик, када се гаји као усев који „попуњава нишу“ (у плодореду са пшеницом или као други усев), смањује емисију гасова са ефектом стаклене баште и употребу фосилних горива за 40–60% у поређењу са дизел горивом фосилног порекла. Поред тога, избегавајући емисије услед пренамене земљишта, биодизел од уља ланика генерише мање гасова са ефектом стаклене баште од биодизела од уља уљане репице и соје. Коначно, анализа

осетљивости показала је да треба постићи задовољавајуће приносе семена (1.000–2.000 kg/ha), уз истовремено смањење уноса азотних ђубрива, како би се одржала и повећала вијабилност усева ланика. Стога је ланик у овој студији означен као еколошки одржива алтернативна сировина за производњу биодизела.

Дејнцол и сарадници упоредили су енергију животног циклуса, утицај на животну средину и економске перформансе производње биодизела и млазног биогорива од уља ланика (Dangol и сар. 2020). Подаци за процену утицаја производње биодизела узели су из њиховог претходног истраживања (Dangol и сар. 2015). Када се у производњи биогорива не користе транспорт и адитиви за гориво, односи енергије у произведеном биогориву и енергије његовог животног циклуса су 3,6 за биодизел и 1,8 за млазно биогориво. Биодизел и млазно биогориво смањују емисију гасова са ефектом стаклене баште за 69,0% и 56,6% у поређењу са дизел горивом фосилног порекла и комерцијалним Јет-А млазним горивом, редом. Не узимајући у обзир споредне производе, трошкови компонената и комуналних услуга за производњу биодизела су 0,75 долара по литри, док за производњу млазног биогорива они износе 2,19 долара по литри. Узимајући у обзир потенцијалну потражњу за биодизелом, као и цене дизел и млазних горива фосилног порекла, млазно биогориво у догледној будућности вероватно неће економски конкурисати биодизелу. Међутим, негативно својство биодизела од уља ланика, у поређењу са граничном вредношћу стандарда ASTM Д6751, јесте ниска оксидациона стабилност, па му се мора додати адитив са антиоксидационим својствима (Dangol и сар. 2015).

Процењен је и утицај биодизела и млазног биогорива произведених од уља ланика на животну средину у погледу потенцијала глобалног загревања, здравља људи, квалитета екосистема и потрошње енергетских ресурса (Li и Mupondwa 2014). Метода проширења система користи се како би се избегла алокација и улазна енергија приписала другим производима екстракције уља ланика и производње биогорива. Ова анализа показује да су емисије гасова са ефектом стаклене баште везане за производњу биодизела и млазног биогорива од уља ланика у опсегу 7,61–24,72 g еквивалената CO₂/MJ и 3,06–31,01 g еквивалената CO₂/MJ мање од емисија гасова са ефектом стаклене баште за друга биогорива и горива фосилног порекла. За производњу биодизела и млазног биогорива од уља ланика утроши се 0,40–0,67 MJ/MJ и -0,13–0,52 MJ/MJ, редом из необновљивих извора енергије. Уље ланика највише доприноси укупним еколошким перформанса-

ма, што захтева смањење оптерећења по животну средину током гајења усева ради производње семена. Анализа несигурности показује да, ако се користи уреа као азотно ђубриво, семе ланика има знатно мањи утицај на животну средину у погледу климатских промена, људског здравља и екосистема у односу на семе ланика за чију производњу су коришћени уреа и амонијум-нитрат. С друге стране, употреба урее и амонијум-нитрата штеди потрошњу енергетских ресурса у поређењу са употребом само урее. Већи принос семена ланика значајно ће смањити утицај на животну средину који су везани за производњу семена, уља и биогорива. Најважнија једињења која се користе и добијају током прераде и потрошње ланика, а која негативно утичу на животну средину и доприносе глобалном загревању су натријум-метоксид и метанол, који се користе у производњи биодизела, као и природни гас и електрична енергија који су везани за производњу млазног биогорива.

Применом анализе животног циклуса процењен је и утицај конвенционалног гајења ланика и гајења уз смањену обраду земљишта (Krzyżaniak и Stolarski 2019). Емисија гасова са ефектом стаклене баште износила је 1,732 kg еквивалената CO₂/ha или 1,152 kg еквивалената CO₂/t сувог семена. Када се прерачуна на садржај уља и енергије, емисија ових гасова износила је 3,368 kg еквивалената CO₂/t, односно 23,740 kg еквивалената CO₂/GJ. Поједно-стављивањем процеса гајења ланика применом смањене обраде земљишта врло мало се смањује емисија гасова са ефектом стаклене баште (1,29%). Највиши нормализовани резултат смањења емисије гасова са ефектом стаклене баште за примењене методе гајења ланика утврђен је за исцрпљивање фосилних горива, климатске промене и стварање чврстих честица, што је довело до велике штете у категорији људско здравље. Смањена обрада земљишта има за резултат мањи утицај на животну средину од традиционалне обраде због мање потрошње производних средстава, мада промена угљеника у земљишту није узета у обзир. Такође, гајење ланика уз смањену обраду земљишта на великим пољопривредним газдинствима могла би да смањи емисију гасова са ефектом стаклене баште. Поред тога, производња топлотне или електричне енергије из сламе, погаче или транспортних биогорива могла би да утиче на додатно брже постизање дефинисаних националних индекса у складу са прописима Европске Уније.

Емисија гасова са ефектом стаклене баште током животног циклуса везана за хидрообрађено млазно биогориво на бази ланика, одређена проценом која није укључивала промену намене земљишта, износи 22,4 g еквивалената CO₂/MJ и мања је од емисије везане за нафтне деривате за 75% (Shonnard и

сар. 2010). Због велике потрошње водоника и природног гаса у емисији гасова са ефектом стаклене баште, која износи 20,5 g еквивалената CO₂/MJ (41–63% мања него за конвенционално млазно гориво), доминирају активности у оквиру производње хидрообрађеног млазног биогорива (Нап и сар. 2013). Систем гајења ланика са малим уносима, тј. са односом енергије (излазна енергија/улазна енергија) од 4, смањује потенцијал глобалног загревања од 30% по хектару, у поређењу са стандардном вредношћу коју наводи Европска директива о обновљивој енергији за сунцокрет (Matteo и сар. 2020). Међутим, како би се испунили захтеви одрживости за производњу млазних горива од уља ланика, треба размотрити економичну употребу споредних производа производње, погаче и сламе.

Веома је значајно да се утврди да ли и до које мере млазна биогорива могу да смање емисију гасова са ефектом стаклене баште насталих у оквиру ваздухопловног сектора. Ради постизања овог циља, развијен је модел ланца понуде и потражње млазног биогорива, који укључује фармере, произвођаче, авио компаније и креаторе политике и који узима у обзир факторе који покрећу доносиоци одлука и заинтересоване стране у одређеним фазама животног циклуса (Agusdinata и сар. 2011). Разматране су уљане сировине (уља ланика и алги) и лигноцелулозна биомаса (кукурузовина, преријски просо и брзорастуће дрвенасте врсте). Идентификовани и квантификовани су фактори који изазивају емисију гасова са ефектом стаклене баште и производне трошкове. Ова анализа указала је на следеће најважније резултате. Као прво, пошто одрживост сировина зависи од цене нафте и доступности земљишта, млазна биогорива на бази лигноцелулозне биомасе постају одржива само када је цена нафте висока, док је уље ланика одрживо када је цена нафте нижа, с тим што је његова понуда ограничена доступношћу земљишта на којем може да се гаји. Нешто раније, потврђено је да гајењем ланика на маргиналним земљиштима или у плодореду са другим усевима на постојећим земљиштима може да се избегне сукоб са производњом хране и забринутост због индиректних утицаја промене намене земљишта (Shonnard и сар. 2010). Очекује се да додатна вредност семена ланика може да подстакне пољопривреднике да усвоје овај усев у одговарајућем систему ротације (кукуруз или соја), с тим што удео усева у овом систему остаје, за сада, непознаница (Sindelar и сар. 2017). Друго, да би се избегла потенцијална конкуренција с производњом хране, потенцијалне уљане сировине треба гајити на маргиналном земљишту, али то може смањити принос биомасе (Agusdinata и сар. 2011). Превазилажење ове препреке могуће је развојем и употребом посебног сортимента ланика који

има побољшану продуктивност. Треће, само млазно биогориво није довољно за постизање циља смањења емисије гасова са ефектом стаклене баште до 2050. године, па су потребне и друге мере, укључујући побољшање ефикасности горива. Четврто, захтев за мешавином 50:50 може знатно да отежа постизање постављеног циља. Закључно, под претпоставком околности да цена нафте у 2050. години буде висока, емисија гасова са ефектом стаклене баште може да се смањи на ниво од 55% до 92% у поређењу са нивоом из 2005. године.

10.3. Утицај на људско здравље и квалитет екосистема

Утицаји биодизела и млазног биогорива произведених од уља ланика на здравље људи и квалитет екосистема могу се, такође, проценити анализом њиховог животног циклуса (Li и Mupondwa 2014). Ова метода комбинује два традиционално коришћена приступа процени утицаја животног циклуса: категорије „средње тачке“ и категорије штетних ефекта (Jolliet и сар. 2003).¹ Прва група обухвата четрнаест категорија: токсичност за људе, респираторни утицај, јонизујуће зрачење, разарање озонског омотача, фотохемијска оксидација, акватична екотоксичност, копнена екотоксичност, ацидификација, еутрофикација, заузимање земљишта, глобално загревање, необновљива енергија и екстракција минерала. Категорија „средње тачке“ једноставно изражава чињеницу да је процењени ефекат на средини између резултата анализе животног циклуса и оштећења (тј. крајње тачке) на путу утицаја. Категорије штетних ефеката се заснивају на моделовању узрочно-последичног ланца до крајње тачке. Ова група укључује следеће четири категорије: људско здравље, квалитет екосистема, климатске промене и ресурсе. Однос између категорија „средње тачке“ и здравља људи или квалитета екосистема је сложен, јер многи фактори директно или индиректно утичу на ове две категорије (Li и Mupondwa 2014). Заузимање земљишта, екотоксичност земљишта, неорганске материје које утичу на респираторне органе и токсичност по људе имају већи значај у категоријама штетно деловање по људско здравље и екосистем. Три главна фактора која штетно делују на људско здравље у пољопривредној производњи су природни гас, ђубриво и жетва комбајнима. Природни гас је главни фактор токсичности за људе због канцерогеног дејства. Ђубрива доприносе штетном деловању производње биогорива по здравље људи од 15,8% до 26,3%, али она много

¹ Енгл. mid-point categories и damage-oriented categories

мање утичу на својства екосистема, осим на ацидификацију. Пољопривредна производња је главни фактор оштећења квалитета екосистема, али допринос сваког инпута је приближно равномерно расподељен међу њима. Електрична енергија, хемијска производња, а посебно производња природног гаса одговорни су за генерисање фотохемијских оксиданаса, еутрофикацију, ацидификацију и потенцијал исцрпљивања абиотских ресурса.

Морнарица Сједињених Америчких Држава тренутно истражује одрживост биогорива које користи за погон својих авиона и бродова због емисија у животну средину током транспорта и складиштења или цурења (Rosen и сар. 2014). Стандардним лабораторијским тестирањем токсичности млазног биогорива добијеног хидрообрадом уља ланика, дизел горива од уља алги, као и конвенционалног млазног горива и бродског дизела на четири стандардно коришћене морске врсте (топсмелт риба *Atherinops affinis*, шкампи *Americamysis bahia*, морски јеж *Strongilocentrotus purpuratus* и шкољка *Mitilus galloprovincialis*) показала су да су биогорива значајно мање токсична за морске организме од конвенционалних горива фосилног порекла, која имају већи садржај испарљивих органских једињења и полицикличних ароматичних угљоводоника.

ЛИТЕРАТУРА

Aatola, H., Larmi, M., Sarjovaara, T., Mikkonen, S., 2008. Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO, particulate emission and fuel consumption of a heavy duty engine. SAE International Journal of Engines 1, 1251–1262. <https://doi.org/10.4271/2008-01-2500>.

Abdullah, H. M., Akbari, P., Paulose, B., Schnell, D., Qi, W., Park, Y., Pareek, A., Dhankher, O.P., 2016. Transcriptome profiling of *Camelina sativa* to identify genes involved in triacylglycerol biosynthesis and accumulation in the developing seeds. Biotechnology for Biofuels 9, 136. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0555-5>.

Abdullah, H. M., Chhikara, S., Akbari, P., Schnell, D. J., Pareek, A., Dhankher, O. P., 2018. Comparative transcriptome and metabolome analysis revealed the bottlenecks for increasing the seed and oil yields in transgenic *Camelina sativa* expressing diacylglycerol acyltransferase 1 and glycerol-3-phosphate dehydrogenase. Biotechnology for Biofuels 11, 335. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1326-2>.

Abramovič, H., Abram, V., 2005. Physico-chemical properties, composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil. Food Technology and Biotechnology 43, 63–70. <https://hrcak.srce.hr/110424>.

Acamovic, T., Gilbert, C., Lamb, K., Walker, K. C., 1999. Nutritive value of *Camelina sativa* meal for poultry. British Poultry Science 40, S27–S41. <https://doi.org/10.1080/00071669986657>.

Achten, W. M. J., Verchot, L., Franken, Y. J., Mathijs, E., Singh, V. P., Aerts, R., Muys, B., 2008. Jatropha bio-diesel production and use. Biomass and Bioenergy 32, 1063–1084. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.03.003>.

Adriaans, T., 2006. Sustainability of solvent extraction for *Jatropha curcas*. Ingenia Consultants & Engineers for FACT Foundation. www.fact-

foundation.com/media_en/FACT_(2006)_Suitability_of_solvent_extraction_for_Jatropha_curcas. (цитирано према Raheman 2012).

Agarwal, A. K., Das, L. M., 2001. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 123, 440–447. <https://doi.org/10.1115/1.1364522>.

Ag-MRC, 2018. Camelina. Ag Marketing Resource Center. <https://www.agmrc.org/commodities-products/grains-oilseeds/camelina>.

Agusdinata, D. B., Zhao, F., Iilejeji, K., DeLaurentis, D., 2011. Life Cycle assessment of potential biojet fuel production in the United States. *Environmental Science and Technology* 45, 9133–9143. <https://doi.org/10.1021/es202148g>.

Ag-West Bio, 2015. Camelina adds protein, omega 3 to chicken feed. Ag-West Bio inc., Saskatoon, Saskatchewan, Canada. <http://www.agwest.sk.ca/blog/posts/Camelina-adds-protein-omega-3-to-chicken-feed-.html>.

Airport Technology, 2018. Renewable jet fuels: how to handle the heavy costs. Airport Technology. <https://www.airport-technology.com/features/renewable-jet-fuels-how-to-handle-the-heavy-costs/>.

Akaranta, O., Anusiem, A. C. I., 1996. A bioresource solvent for extraction of castor oil. *Industrial Crops and Products* 5, 273–277. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(96\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(96)00016-7).

Allen, C., Toulson, E., Edwards, T., Lee, T., 2012. Application of a novel charge preparation approach to testing the autoignition characteristics of JP-8 and camelina hydroprocessed renewable jet fuel in a rapid compression machine. *Combustion and Flame* 159, 2780–2788. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.03.019>.

Allen, C., Valco, D., Toulson, E., Edwards, T., Lee, T., 2013. Ignition behavior and surrogate modeling of JP-8 and of camelina and tallow hydrotreated renewable jet fuels at low temperatures. *Combustion and Flame* 160, 232–239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.10.008>.

Allen, D. T., Murphy, C., Rosselot, K. S., Watson, S., Miller, J., Ingham, J., Corbett, W., 2010. Footprints of aviation fuels from Fischer-Tropsch processing. Final report from the University of Texas to the University of Dayton Research Institute. Austin. http://www.utexas.edu/research/ceer/biofuel/pdf/UDRI_FT_GHG_Final_Report_Jan_25_2010.pdf.

- Almberg, E. R., Michna, G. J., Gent, S. P., 2016. Investigation of fast pyrolysis of *Camelina sativa* meal in an auger reactor. ASME 2016 10th International Conference on Energy Sustainability, ES 2016, collocated with the ASME 2016 Power Conference and the ASME 2016 14th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Paper No. ES2016-59601, V001T02A007. <https://doi.org/10.1115/ES2016-59601>.
- Almeida, F. N., Htoo, J. K., Thomson, J., Stein, H. H., 2013. Amino acid digestibility in camelina products fed to growing pigs. *Canadian Journal of Animal Science* 93, 335–343. <https://doi.org/10.4141/cjas2012-134>.
- Altun, S., 2014. Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on the exhaust emissions of a diesel power generator. *Fuel* 117, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.028>.
- Amara, A. B., Kaoubi, S., Starck, L., 2016. Toward an optimal formulation of alternative jet fuels: enhanced oxidation and thermal stability by the addition of cyclic molecules. *Fuel* 173, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.040>.
- Amaral, R. D. A., Ferrari, R. A., Rabonato, L. C., Morgano, M. A., Dalchiavon, F. C., Oliveira, R. S., 2018. Essential elements, oil and protein contents of sunflower hybrids grown in Brazil. *Brazilian Journal of Food Technology* 21, 2017065. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.06517>.
- An, D., Suh, M. C., 2014. Overexpression of Arabidopsis WR11 enhanced seed mass and storage oil content in *Camelina sativa*. *Plant Biotechnology Reports* 9, 137–148. <https://doi.org/10.1007/s11816-015-0351-x>.
- Applied Research Associates Inc., 2012. A novel process to convert oils from plants and algae into fuel. <http://www.readifuels.com/ARA-CH-technology.html>.
- Argyros, D. A., Tripathi, S. A., Barrett, T. F., Rogers, S. R. 2011. High ethanol titers from cellulose by using metabolically engineered thermophilic, anaerobic microbes. *Applied and Environmental Microbiology* 77, 8288–8294. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.00646-11>.
- Arisoy, K., 2008. Oxidative and thermal instability of biodiesel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 30, 1516–1522. <https://doi.org/10.1080/15567030601082845>.

Arun, J., Gopinath, K. P., SundarRajan, P., Shyam, S., Mayuri, N., Sivaramakrishnan, R., Pugazhendhi, A., 2021. Upgradation of nostoc punctiforme under subcritical conditions into liquid hydrocarbons (bio-oil) via hydrodeoxygenation: optimization and engine tests. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 105230. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105230>.

Arvidsson, R., Persson, S., Froling, M., Svanstrom, M., 2011. Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha. *Journal of Cleaner Production* 19, 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.02.008>.

Aslam, M., Usama, M., Nabi, H., Ahmad, N., Parveen, B., Bilawal Akram, H. M., Zafar, U. B., 2019. *Camelina sativa* biodiesel cope the burning issue of global warming: current status and future predictions. *Modern Concepts and Developments in Agronomy*, 3, MCDA.000573. <https://doi.org/10.31031/MCDA.2019.03.000573>.

ASTM International, 2017. Standard practice for evaluation of new aviation turbine fuels and fuel additives (D4054).

ASTM International, 2018. Standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons (D7566).

Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., Fayaz, H., 2013. Nonedible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 211–245. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>.

ATAG, 2011. Beginner's guide to aviation biofuels. 2nd ed. Air Transportation Action Group. Geneva, Switzerland. <https://www.iaa.ie/docs/default-source/misc/beginners-guide-to-aviation-biofuels.pdf?sfvrsn=0>.

Augustin, M. A., Shukla, A. K., Starks, C. M., O'Neil-Johnson, M., Han, L., Holland, C. K., Kutchan, T. M., 2017. Biosynthesis of *Veratrum californicum* specialty chemicals in *Camelina sativa* seed. *Plant Biotechnology Reports* 11, 29–41. <https://doi.org/10.1007/s11816-017-0427-x>.

Avram, M., Stroescu, M., Stoica-Guzun., A, Floarea, O., 2015. Optimization of the oil extraction from camelina (*Camelina sativa*) seeds using response surface methodology. *Revista de Chimie (Bucharest)* 66, 417–421. <http://www.revistadechimie.ro>.

Aziza, A. E., Awadin, W. F., Quezada, N., Cherian, G., 2010. Gastrointestinal morphology, fatty acid profile, and production performance of broiler chickens fed camelina meal or fish oil. *European Journal Lipid Science Technology* 116, 1727-1733. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400019>

Bacenetti, J., Restuccia, A., Schillaci, G., Failla, S., 2017. Biodiesel production from unconventional oilseed crops (*Linum usitatissimum* L. and *Camelina sativa* L.) in Mediterranean conditions: Environmental sustainability assessment. *Renewable Energy* 112, 444–456. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.044>.

Balan, V., 2014. Current challenges in commercially producing biofuels from lignocellulosic biomass. *International Scholarly Research Notices Biotechnology* e463074. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/463074>.

Balanuca, B., Lungu, A., Hanganu, A.-M., Stan, L. R., Vasile, E., Iovu, H., 2014. Hybrid nanocomposites based on POSS and networks of methacrylated camelina oil and various PEG derivatives. *European Journal Lipid Science Technology* 116, 458-469. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201300370>.

Balanuca, B., Stan, R., Hanganu, A., Lungu, A., Iovu, H., 2015. Design of new camelina oil-based hydrophilic monomers for novel polymeric materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 92, 881–891. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2654-z>.

Baljet, M., 2010. Aviation biofuel: To represent, lead and serve the airline industry. *International Air Transport Association (IATA). Global Media Day 2010*. http://www.iata.org/pressroom/facts_figures/Documents/biofuels-gmd-presentation.pdf

Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2012. Biodiesel production from nonedible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 3621–3647. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.002>.

Banković-Ilić, I. B., Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., Hung, Y. T., 2014. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32, 238–254. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>.

Banković-Ilić, I. B., Todorović, Z. B., Avramović, J. M., Veličković, A. V., Veljković, V. B., 2015. The effect of tetrahydrofuran on the base-catalyzed sunflower oil methanolysis in a continuous reciprocating plate reactor, *Fuel*

Bann, S. J., Malina, R., Staples, M. D., Suresh, P., Pearlson, M., Tyner, W. E., Hileman, J. I., Barrett, S., 2017. The costs of production of alternative jet fuel: a harmonized stochastic assessment. *Bioresource Technology* 227, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.032>.

Bansal, S., Durrett, T. P., 2016. *Camelina sativa*: an ideal platform for the metabolic engineering and field production of industrial lipids. *Biochimie* 120, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2015.06.009>.

Bansal, S., Kim, H. J., Na, G., Hamilton, M. E., Cahoon., E. B., Lu., C., Durrett, T. P., 2018. Towards the synthetic design of *Camelina* oil enriched in tailored acetyltriacylglycerols with medium-chain fatty acids. *Journal of Experimental Botany* 69, 4395–4402. <https://doi.org/10.1093/jxb/ery225>.

Bauen, A., Howes, J., Bertuccioli, L., Chudziak, C., 2009. Review of the potential for biofuels in aviation. Final report for Committee on Climate Change. E4Tech, London. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.170.8750&rep=rep1&type=pdf>.

Bauhaus Luftfahrt, 2016. Solar chemical demonstration and optimization for long-term availability of renewable JET fuel (SOLAR-JET). Grant Agreement Number: FP7 – 285098. https://cordis.europa.eu/docs/results/285/285098/final1-solar-jet_final-publishable-summary_r1-0.pdf.

Becze, A., Naghiu, A., Senila, L., Cadar, O., Tanaselia, C., Topan, C., 2021. Evaluation of the qualities of *Camelina sativa* oil as raw material for biokerosene. *Romanian Agricultural Research* 38, 93-98. <https://www.inca-fundulea.ro/rar/nr38/rar38.9.pdf>.

Beerens, P., 2007. Screw-pressing of *Jatropha* seeds for fueling purposes in less developed countries. Master Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherland.

Belayneh, H. D., Wehling, R. L., Cahoon, E. B., Ciftci, O. N., 2017. Effect of Extraction Method on the Oxidative Stability of *Camelina* Seed Oil Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Journal Food Science* 82, 632-637. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13652>.

Belayneh, H. D., Wehling, R. L., Cahoon, E., Ciftci, O. N., 2015. Extraction of omega-3-rich oil from *Camelina sativa* seed using supercritical carbon dioxide.

The Journal of Supercritical Fluids 104, 153–159.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.002>.

Berhow, M. A., Gardner, C., Ayala-Diaz, I., Glinski, J. A., Marek, L., Glensk, M., Vaughn, S. F., Isbell, T., Polat, U., 2013. Optimized analysis and quantification of glucosinolates from *Camelina sativa* seeds by reverse-phase liquid chromatography. *Industrial Crops and Products* 43, 119–125.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.018>.

Bernardo, A., Howard-Hildige, R., O’Connell, A., Nichol, R., Ryan, J., Rice, B., Roche, E., Leahy, J., 2003. Camelina oil as a fuel for diesel transport engines. *Industrial Crops and Products* 17, 191–197. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(02\)00098-5](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(02)00098-5).

Bertacchi, S., Bettiga, M., Porro, D., Branduardi, P., 2020. *Camelina sativa* meal hydrolysate as sustainable biomass for the production of carotenoids by *Rhodospiridium toruloides*. *Biotechnology for Biofuels* 13, 47.
<https://doi.org/10.1186/s13068-020-01682-3>.

Berti, M., Gesch, R., Eynck, C., Anderson, J., Cermak, S., 2016. Camelina uses, genetics, genomics, production, and management. *Industrial Crops and Products* 94, 690–710. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.034>.

Berti, M., Johnson, B., Ripplinger, D., Gesch, R., Aponte, A., 2017a. Environmental impact assessment of double and relay cropping with winter camelina in the northern Great Plains, USA. *Agric. Syst.* 156, 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.agsy.2017.05.012>.

Berti, M., Samarappuli, D., Johnson, B.L., Gesch, R.W., 2017b. Integrating winter camelina into maize and soybean cropping systems. *Ind. Crop. Prod.* 107, 595–601.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.014>.

Bhatti, H. N., Hanif, M. A., Qasim, M., Rehman, A., 2008. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel* 87, 2961–2966. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.016>.

Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S. N., Sharma, Y. C., 2012. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technology* 106, 95–100.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.065>.

Blakey, S., Rye, L., Wilson, C. W., 2011. Aviation gas turbine alternative fuels: a review. *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2), 2863–2885. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.011>.

Blume, R. Y., Rabokon, A. M., Postovoitova, A. S., Demkovich, A. Ye., Pirko, Ya.V., Yemets, A. I., Rakhmetov, D. B., Blume, Ya. B., 2020. Evaluating the diversity and breeding prospects of Ukrainian spring camelina genotypes. *Cytology and Genetics* 54(5), 420-36. DOI: 10.3103/S0095452720050084

Boateng, A. A., Daugaard, D. E., Goldberg, N. M., Hicks, K. B., 2007. Bench-scale fluidized-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 1891–1897. <https://doi.org/10.1021/ie0614529>.

Boateng, A., Mullen, C., Goldberg, N., 2010. Producing stable pyrolysis liquids from the oil-seed press cakes of mustard family plants: pennycress (*Thlaspi arvense* L.) and camelina (*Camelina sativa*). *Energy and Fuels* 24, 6624–6632. <https://doi.org/10.1021/ef101223a>.

Borah, N., Mapelli, S., Pecchia, P., Chaliha, B., Saikia, S. P., 2019. Adaptation of *Camelina sativa* (L.) Crantz in Assam, India: agronomic, physiological and biochemical aspects of a potential biofuel feedstock. *Biofuels* 12, 749–756. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1537205>.

Boyle, C., Hansen, L., Hinnenkamp, C., Ismail, B. P. J., 2018. Emerging camelina protein: extraction, modification, and structural/functional characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 95, 1049–1062. <https://doi.org/10.1002/aocs.12045>.

Bozell, J. J., 2004. The use of renewable feedstocks for the production of chemicals and materials — a brief overview of concepts. National Renewable Energy Laboratory. <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy04/36831f.pdf>.

Brandt, B. A., García-Aparicio, M. D., Görgens, J. F., van Zyl, W, H. 2021. Rational engineering of *Saccharomyces cerevisiae* towards improved tolerance to multiple inhibitors in lignocellulose fermentations. *Biotechnology for Biofuels* 14, 1–18. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-02021-w>.

Bridgwater, A. V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91, 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0).

- Bridgwater, A. V., 2012. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 31, 261–268. <https://doi.org/10.1002/ep.11635>.
- Bridgwater, A. V., Meier, D., Radlein, D., Meier, D., Oasmaa, A., Peacocke, C., 2008. *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*. Vol. 1. CPL Press, Newbury, UK, pp. 165-188.
- Brock, J. R., Dönmez, A. A., Beilstein, M. A., Olsen, K. M., 2018. Phylogenetics of *Camelina* Crantz. (*Brassicaceae*) and insights on the origin of gold-of-pleasure (*Camelina sativa*). *Molecular Phylogenetics and Evolution* 127, 834–842. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2018.06.031>.
- Budin, J. T, Breene, W. M., Putnam, D. H., 1995. Some compositional properties of camelina (*Camelina sativa* L. Crantz) seeds and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72, 309–315. <https://doi.org/10.1007/BF02541088>.
- Bujnovský, R., Holíčková, M., Ondrejčíková, P., 2020. Spring *Camelina sativa* – perspective cultivation as biofuel feedstock in Slovakia. *Industrial Crops and Products* 154, 112634. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112634>.
- Bullerdiek, N., Buse, J., Kaltschmitt, M., Pechstein, J., 2019. Regulatory requirements for production, blending, logistics, storage, aircraft refuelling, sustainability certification and accounting of sustainable aviation fuels (SAF). Report within the Research and Demonstration Project on the Use of Renewable Kerosene at Airport Leipzig/Halle (DEMO-SPK). https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/MKS/fachworkshop-sustainable-aviation-fuels-dbfz-drl-wiweb.pdf?__blob=publicationFile.
- Bullerwell, C. N., Collins, S. A., Lall, S. P., Anderson, D. M., 2016. Growth performance, proximate and histological analysis of rainbow trout fed diets containing *Camelina sativa* seeds, meal (high-oil and solvent-extracted) and oil. *Aquaculture* 452, 342-350. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2015.11.008>.
- Bursać, M., Krstonošić, M. A., Miladinović, J., Malenčić, Đ., Gvozdrenović, L., Cvejić, J. H., 2017. Isoflavone composition, total phenolic content and antioxidant capacity of soybeans with colored seed coat. *Natural Products Communications* 12, 527-532. <https://doi.org/10.1177/1934578X1701200417>.
- Byamukama, E., Tande, C., Olson, J., Hesler, L., Grady, K., Nleya, T., Mathew, F., 2016. First Detection of aster yellows associated with phytoplasma on *Camelina sativa* in South Dakota. *Plant Disease* 100, 2523, <https://doi.org/10.1094/PDIS-10-15-1179-PDN>.

CAAFI, 2018. Fuel Readiness Level definition. Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative. https://www.caafi.org/information/pdf/FRL_CAAFI_Jan_2010_V16.pdf.

Cagliari, A., Margis, R., dos Santos Maraschin, F., Turchetto-Zolet, A. C., Loss, G., Margis-Pinheiro, M., 2011. Biosynthesis of triacylglycerols (TAGs) in plants and algae. *International Journal of Plant Biology* 2, e10-e10. <https://doi.org/10.4081/pb.2011.e10>.

Cai, P., Gao, J., Zhou, Y., 2019. CRISPR-mediated genome editing in non-conventional yeasts for biotechnological applications. *Microbial Cell Factories* 18, 1–12. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1112-2>.

Çakaloğlu, B., Hazal Özyurt, V. H., Ötleş, S., 2018. Cold press in oil extraction. A review. *Ukrainian Food Journal* 7, 640–654. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2018-7-4-9>.

Calcote, H. F., Manos, D. M., 1983. Effect of molecular structure on incipient soot formation. *Combustion and Flame* 49, 289–304. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(83\)90172-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90172-4).

Calder, P. C., 2001. The ratio of n-6 to n-3 fatty acids in the diet. Impact on T lymphocyte function. *European Journal Lipid Science Technology* 103, 390-398. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200106\)103:6<390::AID-EJLT390>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200106)103:6<390::AID-EJLT390>3.0.CO;2-3).

Campbell, M. C., Rossi, A. F., Erskine, W., 2013. Camelina (*Camelina sativa* (L.) Crantz): agronomic potential in Mediterranean environments and diversity for biofuel and food uses. *Crop and Pasture Science* 64, 388–398. <https://doi.org/10.1071/CP13054>.

Campbell, M., 2018. Camelina – an alternative oil crop. In: Biokerosene. Kaltschmitt, M., Neuling, U. (eds). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53065-8_12.

Campos-Vega, R., Loarca-Piña, G., Oomah, B. D., 2010. Minor components of pulses and their potential impact on human health. *Food Research International* 43, 461-482. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.004>.

Cao, Y., Gu, Z., Muthukumarappan, K., Gibbons, W., 2015. Separation of glucosinolates from camelina seed meal via membrane and acidic aluminum oxide column. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 38, 1273–1278. <https://doi.org/10.1080/10826076.2015.1037454>.

Cárcamo, H., Olfert, O., Dossall, L., Herle, C., Beres, B., Soroka, J., 2007. Resistance to cabbage seed pod weevil among selected *Brassicaceae* germplasm. *The Canadian Entomologist* 139, 658–669. <https://doi.org/10.4039/n06-083>.

Cha, M., Chung, D., Elkins, J. G., Guss, A. M., Westpheling, J., 2013. Metabolic engineering of *Caldicellulosiruptor bescii* yields increased hydrogen production from lignocellulosic biomass. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 6, 85. <http://dx.doi.org/10.1186/1754-6834-6-85>.

Chantsalnyam, B., Otgonbayar, Ch., Enkhtungalag, O., Odonmajig, P., 2013. Physical and chemical characteristics and fatty acids composition of seeds oil isolated from *Camelina sativa* (L.) cultivated in Mongolia. *Journal of Chemistry* 14, 2–3. <https://www.readcube.com/articles/10.5564%2Fmjc.v14i0.205>.

Chaturvedi, S., Bhattacharya, A., Khare, S. K., Kaushik, G., 2019. *Camelina sativa*: an emerging biofuel crop. In: *Handbook of Environmental Materials Management*, Hussain, C. (ed.), Springer, Cham, pp 2889–2925. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7_110.

Chaudhary, R., Koh, C. S., Kagale, S., Tang, L., Wu, S. W., Lv, Z., Mason, A. S., Sharpe, A. G., Diederichsen, A., Parkin, I. A. P., 2020. Assessing diversity in the *Camelina* genus provides insights into the genome structure of *Camelina sativa*. *G3 Genes|Genomes|Genetics* 10, 1297–1308. <https://doi.org/10.1534/g3.119.400957>.

Chen, X., 2017. Yeast cell surface display: an efficient strategy for improvement of bioethanol fermentation performance. *Bioengineered* 8, 115–119. <http://dx.doi.org/10.1080/21655979.2016.1212135>

Chen, X., Xiao, Y., Shen, W., Govender, A., Zhang, L., Fan, Y., Wang, Z., 2016. Display of phytase on the cell surface of *Saccharomyces cerevisiae* to degrade phytate phosphorus and improve bioethanol production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 100, 2449–2458. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-015-7170-4>.

Chen, Z., Huang, J., Wu, Y., Wu, W., 2017. Metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum* for the production of 3-hydroxypropionic acid from glucose and xylose. *Metabolic Engineering* 39, 151–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ymben.2016.11.009>.

Chen, Z., Wu, Y., Huang, J., Liu, D., 2015. Metabolic engineering of *Klebsiella pneumoniae* for the de novo production of 2-butanol as a potential biofuel.

Bioresorce Technology 197, 260–265.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.086>.

Chesnais, Q., Verzeaux, J., Couty, A. Le Roux, V., Ameline, A., 2015. Is the oil seed crop *Camelina sativa* a potential host for aphid pests? *BioEnergy Research* 8, pages 91-99. <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9497-6>.

Chèze, B., Gastineau, P., Chevallier, J., 2011. Forecasting world and regional aviation jet fuel demands to the mid-term (2025). *Energy Policy* 39, 5147–5158. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.05.049>.

Chhikara, S., Abdullah, H. M., Akbari, P., Schnell, D., Dhankher, O. P., 2018. Engineering *Camelina sativa* (L.) Crantz for enhanced oil and seed yields by combining diacylglycerol acyltransferase 1 and glycerol-3-phosphate dehydrogenase expression. *Plant Biotechnology Journal* 16, 1034–1045. <https://doi.org/10.1111/pbi.12847>.

Chiaromonti, D., 2019. Sustainable aviation fuels: the challenge of decarbonization. *Energy Procedia*, 158, 1202–1207. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.308>.

Chiaromonti, D., Prussi, M., Buffi, M., Taccon, D., 2014. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Applied Energy* 136, 767–774. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.065>.

Chin, W. C., Lin, K. H., Liu, C. C., Tsuge, K., Huang, C. C., 2017. Improved n-butanol production via co-expression of membrane-targeted tilapia metallothionein and the clostridial metabolic pathway in *Escherichia coli*. *BMC Biotechnol.* 17, 1–14. <http://dx.doi.org/10.1186/s12896-017-0356-3>.

Choi, S. H., Kumari, S., Park, N., Ha, H. J., Lee, G. J., 2015. Development of SSR markers in oilseed crop *Camelina sativa*. American Society of Horticultural 2015 Science Annual Conference, Bioenergy (Poster #155), August 4-7, 2015, Napoleon Expo Hall, Sheraton Hotel, New Orleans. <https://ashs.confex.com/ashs/2015/webprogram/Paper21505.html>.

Choi, Y.-M., Yoon, H., Lee, S., Ko, H.-C., Shin, M.-J., Lee, M. C., Hur, O. S., Ro, N. Y., Desta, K. T., 2020. Isoflavones, anthocyanins, phenolic content, and antioxidant activities of black soybeans (*Glycine max* (L.) Merrill) as affected by seed weight. *Scientific Reports* 10, 19960. [https://doi: 10.1038/s41598-020-76985-4](https://doi:10.1038/s41598-020-76985-4).

- Choudhury, R. S., Riesselman, A. J., Pandey, S., 2014. Constitutive or seed specific overexpression of Arabidopsis G-protein c subunit 3 [AGG3] results in increased seed and oil production and improved stress tolerance in *Camelina sativa*. *Plant Biotechnology Journal* 12, 49–59. <https://doi.org/10.1111/pbi.12115>.
- Chu, P. L., Vanderghem, C., MacLean, H. L., Saville, B. A., 2017a. Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels. *Fuel* 196, 298–305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.097>.
- Chu, P. L., Vanderghem, C., MacLean, H. L., Saville, B. A., 2017b. Financial analysis and risk assessment of hydroprocessed renewable jet fuel production from camelina, carinata and used cooking oil. *Applied Energy* 198, 401–409. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.001>.
- Ciubota–Rosie, C., Ruiz, J. R., Ramos, M. J., Pérez, Á., 2013. Biodiesel from *Camelina sativa*: a comprehensive characterisation. *Fuel* 105, 572–577. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.062>.
- Claes, A., Deparis, Q., Foulquié-Moreno, M. R., Thevelein, J. M., 2020. Simultaneous secretion of seven lignocellulolytic enzymes by an industrial second-generation yeast strain enables efficient ethanol production from multiple polymeric substrates. *Metab Eng.* 59, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2020.02.004>.
- Codex Alimentarius, 2001. Codex standard for named vegetable oils CXSTAN 210-1999, vol. 8. Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Rome, pp. 11–25.
- Collins-Silva, J. E., Lu, C., Cahoon, E. B., 2011. Camelina: a designer biotech oilseed crop. *International News on Fats, Oils and Related Materials* 22, 610–613.
- Conn, K. L., Browne, L. M., Tewari, J. P., Ayer, W. A., 1994. Resistance to *Rhizoctonia solani* and presence of antimicrobial compounds in *Camelina sativa* roots. *Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology* 3, 125–130. <https://doi.org/10.1007/BF03321963>.
- Corporan, E., DeWitt M. J., Belovich, V., Pawlik, R., Lynch, A.C., Gord, J. R., Meyer, T. R., 2007. Emissions characteristics of a turbine engine and research combustor burning a Fischer–Tropsch jet fuel. *Energy Fuels* 21, 2615–26. <https://doi.org/10.1021/ef070015j>.

Corporan, E., Edwards, T., Shafer, L., DeWitt, M. J., Klingshirn, C., Zabarnick, S., West, Z., Striebich, R., Graham, J., Klein, J., 2011. Chemical, thermal stability, seals well, and emissions studies of alternative jet fuels. *Energy and Fuels* 25, 955–966. <https://doi.org/10.1021/ef101520v>.

COSMOS, 2015-2019. Camelina and crambe oil crops as sources for medium-chain oils for specialty oleochemicals. No. 642563. March 2015 to August 2019. http://cosmos-h2020.eu/media/2019/09/19-08-30-COSMOS__Project_achievements_web.pdf.

Costenoble, O, Mittelbach, M, Schober, S, Fischer, J, Haupt, J., 2008. Improvements needed for the biodiesel standard EN 14214. Final report for Lot 1 of the Bioscopes project, EU project TREN/D2/44-LOT 1/S07.54676, NEN, University of Graz and AGQM. <https://www.agqm-biodiesel.com/application/files/1915/2206/0269/BIOSCOPEslot1.pdf>.

Cristea, S., Manole, M. S., 2014. Downy mildew (*Peronospora camelinae* Gaum. syn. *Peronospora parasitica* (Pers. Tul) - first recorded on camelina (*Camelina sativa*) in Bucharest area. *Romanian Biotechnological Letters* 19(2), 9280-9282. <https://www.rombio.eu/vol19nr2.pdf>.

Crowley, J. G., Fröhlich, A., 1998. Factors affecting the composition and use of camelina, Teagasc, Dublin, Ireland, pp. 1–19.

Cunha, J. T., Gomes, D. G., Romani, A., Inokuma, K., Hasunuma, T., Kondo, A., Domingues, L., 2021. Cell surface engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for simultaneous valorization of corn cob and cheese whey via ethanol production. *Energy Conversion and Management* 243, 114359. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114359>.

Cvejić, S., Marjanović Jeromela, A., Vollmann, J., Jocić, S., Bogdanović, S., Miladinović, D., Imerovski, I., 2016. Značaj gajenja lanika (*Camelina sativa* L.) – novog izvora biljnih ulja. 57. Savetovanje Proizvodnja i prerada uljarica sa međunarodnim učešćem, Zbornik radova, 19-24. jun, 2016, pp 51–68.

Čanak, P., Jeromela, A. M., Vujošević, B., Kiproviski, B., Mitrović, B., Alberghini, B., Facciolla, E., Monti, A., Zanetti, F., 2020. Is drought stress tolerance affected by biotypes and seed size in the emerging oilseed crop camelina? *Agronomy* 10(12), 1856. <https://doi.org/10.3390/agronomy10121856>.

Čanak, P., Zanetti, F., Jovičić, D., Vujošević, B., Miladinov, Z., Stanisavljević, D., Miroslavljević, M., Alberghini, B., Facciolla, E., Marjanović Jeromela, A., 2022.

- Camelina germination under osmotic stress – trend lines, time-courses and critical points. *Industrial Crops and Products* 181, 114761. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114761>.
- Dabirian, Y., Gonçalves Teixeira, P., Nielsen, J., Siewers, V., David, F., 2019. FadR-based biosensor-assisted screening for genes enhancing fatty acyl-coa pools in *Saccharomyces cerevisiae*. *ACS Synth Biol.* 8, 1788–1800. <http://dx.doi.org/10.1021/acssynbio.9b00118>.
- Dalal, J., Lopez, H., Vasani, N. B., Hu, Z., Swift, J. E., Yalamanchili, R., Dvora, M., Lin, X., Xie, D., Qu, R., Sederoff, H. W., 2015. A photorespiratory bypass increases plant growth and seed yield in biofuel crop *Camelina sativa*. *Biotechnology for Biofuels* 8, 175–195. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0357-1>.
- Dangol, N., Shrestha, D. S., Duffield, J. A., 2015. Life cycle analysis and production potential of Camelina biodiesel in the Pacific Northwest. *Transactions of the ASABE* 58, 465–475. <https://doi.org/10.13031/trans.58.10771>.
- Dangol, N., Shrestha, D. S., Duffield, J. A., 2020. Life-cycle energy, GHG and cost comparison of camelina-based biodiesel and biojet fuel. *Biofuels* 11, 399–407. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1369632>.
- Dangol, N., Shrestha, D. S., Duffield, J.A., 2017. Life-cycle energy, GHG and cost comparison of camelina-based biodiesel and biojet fuel. *Biofuels* 11 (4), 399–407. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1369632>.
- Das, M., Patra, P., Ghosh, A., 2020. Metabolic engineering for enhancing microbial biosynthesis of advanced biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119, 109562. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109562>.
- Daskalaki, A., Perdikouli, N., Aggeli, D., Aggelis, G., 2019. Laboratory evolution strategies for improving lipid accumulation in *Yarrowia lipolytica*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 103, 8585–8596. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10088-7>.
- Del Moral, L., Pérez-Vich, B., Velasco, L., 2015. Tocopherols in sunflower seedlings under light and dark conditions. *Scientific World Journal* 146782. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/146782>.
- Deng, Q., Huang, F., Huang, Q., Xu, J., Liu, C., 2011. Lipid-lowering evaluation of cold-pressed *Camelina sativa* oil. *Journal of Food, Agriculture and Environment* 9, 157–162. <https://doi.org/10.1234/4.2011.2243>.

- Deng, S.-D., Yun, G.-L., Zhang, Q.-W., Xu, H.-L., Cai, Q.-N., 2004. Effect of false flax (*Camelina sativa*) on larval feeding and adult behavioral response of the diamondback moth (*Plutella xylostella*). *Acta Entomologica Sinica* 47, 474–478. <https://doi.org/10.16380/J.KCXB.2004.04.011>.
- Díaz, T., Fillet, S., Campoy, S., Vázquez, R., Viña, J., Murillo, J., Adrio, J. L., 2018. Combining evolutionary and metabolic engineering in *Rhodosporidium toruloides* for lipid production with non-detoxified wheat straw hydrolysates. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102, 287–3300. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8810-2>.
- Dionisi, D., Anderson, J. A., Aulenta, F., McCue, A., Paton, G., 2015. The potential of microbial processes for lignocellulosic biomass conversion to ethanol: a review. *J Chem Technol Biotechnol.* 90, 366–383. <https://doi.org/10.1002/jctb.4544>.
- Dobre, P., Jurcoane, S., Matei, F., Stelica, C., Farcas, N., Moraru, A. C., 2014. *Camelina sativa* as a double crop using the minimal tillage system. *Romanian Biotechnological Letters* 19, 9190–9195.
- Dodd, T., Orlitzky, M., Nelson, T., 2018. What stalls a renewable energy industry? Industry outlook of the aviation biofuels industry in Australia, Germany, and the USA. *Energy Policy* 123, 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.08.048>.
- Doliente, S., Narayan, A., Tapia, J. F. D., Samsatli, N. J., Zhao, Y., Samsatli S., 2020. Bio-aviation fuel: a comprehensive review and analysis of the supply chain components. *Frontiers in Energy Research* 8, 110. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00110>.
- Dorn, K. M., Fankhauser, J. D., Wyse, D. L., Marks, M. D., 2013. *De novo* assembly of the pennycress (*Thlaspi arvense*) transcriptome provides tools for the development of a winter cover crop and biodiesel feedstock. *Plant Journal* 75, 1028–1038. <https://doi.org/10.1111/tpj.12267>.
- Dragović, R., 2016. Šta je lanik i kako se gaji? Agrokлуб. <https://www.agroklub.rs/ratarstvo/sta-je-lanik-i-kako-se-gaji/24203/>.
- Drenth, A. C., Olsen, D. B., Cabot, P. E., Johnson, J. J., 2014. Compression ignition engine performance and emission evaluation of industrial oilseed biofuel feedstocks camelina, carinata, and pennycress across three fuel pathways. *Fuel* 136, 143–155. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.048>.

Drenth, A. C., Olsen, D. B., Deneff, K., 2015. Fuel property quantification of triglyceride blends with an emphasis on industrial oilseeds camelina, carinata, and pennycress. *Fuel* 153, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.090>.

Dubois, V., Breton, S., Linder, M., Fanni, J., Parmentier, M., 2007. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109, 710–732. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700040>.

Durrett, T. P., Benning, C., Ohlrogge, J., 2008. Plant triacylglycerols as feedstocks for the production of biofuels. *Plant Journal* 54, 593–607. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313x.2008.03442.x>.

Dzanaeva, L., Kruk, B., Ruchala, J., Sibirny, A., Dmytruk, K., 2021. The impact of transcription factors *Znf1*, *Sip4*, *Adr1*, *Tup1*, and *Hap4* on xylose alcoholic fermentation in the engineered yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Antonie van Leeuwenhoek* 114, 1373–1385. <https://doi.org/10.1007/s10482-021-01607-6>.

Đokić-Stojanović, D. R., Todorović, Z. B., Troter, D. Z., Stamenković, O. S., Veselinović, Lj. M., Zdujić, M. V., Manojlović, D. D., Veljković, V. B., 2019a. Influence of various cosolvents on the calcium oxide-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Journal of the Serbian Chemical Society* 84, 253–265. <https://doi.org/10.2298/JSC180827007D>.

Đokić-Stojanović, D. R., Todorović, Z. B., Troter, D. Z., Stamenković, O. S., Veselinović, Lj. M., Zdujić, M. V., Manojlović, D. D., Veljković, V. B., 2019b. Triethanolamine as an efficient cosolvent for biodiesel production by CaO-catalyzed sunflower oil ethanolysis: An optimization study. *Hemijska Industrija* 73, 351–362. <https://doi.org/10.2298/HEMIND190822033D>.

Đorđević, V. Đ., 1935. Gajenje uljanih useva. Težakova biblioteka, Beograd.

EAFO, 2020. Advanced biofuels. European Alternative Fuels Observatory. <https://www.eafo.eu/alternative-fuels/advanced-biofuels/hvo#:~:text=HVO%2FHEFAarestraightchain,andbette rcoldflowproperties>.

Eberle, C. A., Thom, M. D., Nemeč, K. T., Forcella, F., Lundgren, J. G., Gesch, R. W., Riedell, W. E., Papiernik, S. K., Wagner, A., Peterson D. H., Eklund; J. J., 2015. Using cash cover crops: pennycress, camelina, and canola to provision pollinators. *Industrial Crops and Products* 75, Part B, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.026>.

Edwards, J. T., Shafer, L. M., Klein, J. K., 2012. U.S. Air Force hydroprocessed renewable jet (HRJ) fuel research. Interim report 24 Nov 2008–24 Apr 2012. <https://doi.org/10.21236/ada579552>

Ehrensing, D. T., Guy S. O., 2008. Camelina. Oregon State University Extension Service. EM8953-E, Oregon State University Extension Service, Corvallis, Oregon, USA. <https://catalog.extension.oregonstate.edu/sites/catalog/files/project/pdf/em8953.pdf>.

EIA, 2021. What fuels are made from crude oil? United States Department of Energy. Energy Information Administration, http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=oil_refining.

Encinar, J. M., Sánchez, N., Martínez, G., García, L., 2011. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology* 102, 10907–10914. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.068>.

EQ² Insight, 2010. Sustainable flying: biofuels as an economic and environmental salve for the airline industry. EQ² Insight, *Managing the Future Today*. https://issuu.com/eqinformation/docs/eq2_report_aviation_biofuel.

Ervin, J. S., Zabarnick, S., Binns, E., Dieterle, G., Davis, D., Obringer, C., 1999. Investigation of the use of JP-8+100 with cold flow enhancer additives as a low-cost replacement for JPTS. *Energy and Fuels* 13, 1246–1251. <https://doi.org/10.1021/ef9901600>.

EUASA. 2019. Sustainable aviation fuels. european aviation environmental report 2019. European Union Aviation Safety Agency (EUASA), pp. 41.49. https://www.easa.europa.eu/eaer/system/files/usr_uploaded/219473_EASA_EAER_2019_WEB_HI-RES_190311.pdf.

EURISCO https://eurisco.ipk-gatersleben.de/apex/eurisco_ws/r/eurisco/taxon-search-results?p26_genus=CAMELINA&p26_species=SATIVA.

European Commission. 2012. Bio-economy Newsletter, February. http://ec.europa.eu/research/bioeconomy/press/pdf/120202_research_en.pdf

European Commission. 2014. Technology readiness levels (TRL), Horizon 2020, Work Programme 2014-2015, General Annexes.

European Commission. 2015. State of the art on alternative fuel transport system in the European Union. Final Report. DG MOVE – Expert group on future transport fuels State of the Art on Alternative Fuels Transport Systems, pp. 1=128.

Fabian, C., Ju, Y.-H., 2011. A review on rice bran protein: its properties and extraction methods. *Critical Reviews Food Science Nutrition* 51, 816–827. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.482678>.

Fan, L., Eskin, N. A. M., 2013. Camelina oil: chemistry, properties and utilization. *Recent Research Developments in Lipids*, 9, 125–137.

Farr, D. F., Rossman, A.Y., 2012. Fungal databases, systematic mycology and microbiology laboratory. ARS, USDA. прегледао September 5, 2012. <https://nt.ars-grin.gov/fungaldatabases/>

Faure, J. D., Tepfer, M., 2016. Camelina, a Swiss knife for plant lipid biotechnology. *OCL – Oilseeds and fats, Crops and Lipids*, 23, D503. <https://doi.org/10.1051/ocl/2016023>.

FDA, 2016. Agency Response Letter GRAS Notice No. GRN 000642. U.S. Food and Drug Administration. <https://www.fda.gov/food/gras-notice-inventory/agency-response-letter-gras-notice-no-grn-000642> (pristupljeno 10.05.2020).

Ferrie, A. M. R., Bethune, T. D., 2011. A microspore embryogenesis protocol for *Camelina sativa*, a multi-use crop. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture* 106, 495–501. <https://doi.org/10.1007/s11240-011-9948-0>.

Filipov, S. P., Keiko, A. V., 2021. Coal gasification: at the crossroads. economic outlook. *Thermal Engineering* 68, 347–360. <https://doi.org/10.1134/S0040601521050049>.

Finoto, E. L., Soares, M. B. B., de Anchieta Alves de Albuquerque, J., Lopes Monteiro Neto, J. L., da Silva Maia, S., Doná, S., Chagas, E. A., Soares-da-Silva, E., Abanto-Rodríguez, C., 2021. Selection of soybean genotypes for yield, size, and oil and protein contents. *Australian Journal of Crop Science* 15, 48–50. <https://doi.org/10.21475/ajcs.21.15.01.2390>.

Fivga, A., Speranza, L. G., Branco, C. M., Ouadi, M., Hornung, A., 2019. A review on the current state of the art for the production of advanced liquid biofuels. *AIMS Energy* 7, 46–76. <https://doi.org/10.3934/energy.2019.1.46>.

Forson, F. K., Oduro, E. K., Hammond-Donkoh, E., 2004. Performance of Jatropha oil blends in a diesel engine. *Renewable Energy* 29, 1135–1145. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2003.11.002>.

Friedt, W., Büchenschütz-Nothdurft, A., Bickert, C., Schuster, A., 1994. Züchterische und produktionstechnische Bearbeitung von Lein und Leindotter in

Hinblick auf eine Verwendung als nachwachsender Rohstoff. Vorträge für Pflanzenzüchtung, 30, 158–172.

Fröhlich, A., O’Dea, G., Hackett, R., O’Beirne, D., Eidhin, D. N., Burke, J., 2012. Stabilization of Camelina oil with synthetic and natural antioxidants. Journal of the American Oil Chemists’ Society 89, 837–847. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1973-y>.

Fröhlich, A., Rice, B., 2005. Evaluation of *Camelina sativa* oil as a feedstock for biodiesel production. Industrial Crops and Products 21, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.12.004>.

Gadžo, D., Đikić, M., Jovović, Z., Mijić, A. (2017). Alternativni ratarski usjevi. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu, Sarajevo, str. 147–150.

Gaida, S. M., Liedtke, A., Jentges, A. H. W., Engels, B., Jennewein, S., 2016. Metabolic engineering of *Clostridium cellulolyticum* for the production of *n*-butanol from crystalline cellulose. Microbial Cell Factories 15. 6. <https://doi.org/10.1186/s12934-015-0406-2>.

Galasso, I., Manca, A., Braglia, L., Martinelli, T., Morello, L., Breviario, D., 2011. h-TBP: an approach based on intron-length polymorphism for the rapid isolation and characterization of the multiple members of the β -tubulin gene family in *Camelina sativa* (L.) Crantz. Molecular Breeding 28, 635–645. <https://doi.org/10.1007/s11032-010-9515-0>.

Galasso, I., Manca, A., Braglia, L., Ponzoni, E., Breviario, D., 2015. Genomic fingerprinting of *Camelina* species using cTBP as molecular marker. American Journal of Plant Sciences 6, 1184–1200. <https://doi.org/10.4236/ajps.2015.68122>.

Garcia-Mendoza, M. D. P., Espinosa-Pardo, F. A., Savoie, R., Etchegoyen, C., HarscoAt-Schiavo, C., Subra-Paternault, P., 2021. Recovery and antioxidant activity of phenolic compounds extracted from walnut press-cake using various methods and conditions. Industrial Crops and Products 167, 113546. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113546>.

Gaspar, R. M. P., Sousa, J. M. M., 2016. Impact of alternative fuels on the operational and environmental performance of a small turbofan engine. Energy Conversion and Management 130, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.042>.

- Gawron, B., Białeccki, T., 2018. Impact of a Jet A-1/HEFA blend on the performance and emission characteristics of a miniature turbojet engine. *International Journal of Environmental Science and Technology* 15, 1501–1508. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1528-3>.
- Gehring, A., Friedt, W., Luhs, W., Snowdon, R. J., 2006. Genetic mapping of agronomic traits in false flax (*Camelina sativa* subsp. *sativa*). *Genome* 49, 1555–1563. <https://doi.org/10.1139/g06-117>.
- Germany, 2017. Power-to-Liquids (PtL): Sustainable alternative fuels produced from renewable electricity. Conference on aviation and alternative fuels, International Civil Aviation Organization (ICAO), Mexico City, Mexico, 11-13 October 2017. Paper CAAF/2-WP/15. <https://www.icao.int/Meetings/CAAF2/Documents/CAAF.2.WP.015.1.en.pdf>.
- Gesch, R. W., Archer, D. W., 2013. Double-cropping with winter camelina in the northern Corn Belt to produce fuel and food. *Industrial Crops and Products* 44, 718–725. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.023>.
- Gesch, R. W., Archer, D. W., Berti, M. T., 2014. Dual cropping winter camelina with soybean in the northern Corn Belt. *Agronomy Journal* 106, 1735–1745. <https://doi.org/10.2134/agronj14.0215>.
- Gesch, R. W., Cermak, S. C., 2011. Sowing date and tillage effects on fall-seeded camelina in the northern Corn Belt. *Agronomy Journal* 103, 980–987. <https://doi.org/10.2134/agronj2010.0485>.
- Gesch, R. W., Mohammed, Y. A., Walia, M. K., Hulke, B. S., Anderson, J. V., 2022. Double-cropping oilseed sunflower after winter camelina. *Industrial Crops and Products* 181, 114811. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114811>.
- Gesch, R.W., Matthees, H.L., Alvarez, A.L., Gardner, R.D., 2018. Winter camelina: crop growth, seed yield, and quality response to cultivar and seeding rate. *Crop Sci.* 58, 2089–2098. <https://doi.org/10.2135/cropsci2018.01.0018>.
- Ghamkhar, K., Croser, J., Aryamanesh, N., Campbell, M., Kon'kova, N., Francis, C., 2010. Camelina (*Camelina sativa* (L.) Crantz) as an alternative oilseed: molecular and ecogeographic analyses. *Genome* 53, 558–567. <https://doi.org/10.1139/g10-034>.

- Ghoneim, S., El-Salamony, R., El-Temtamy, S., 2016. Review on innovative catalytic reforming of natural gas to syngas. *World Journal of Engineering and Technology* 4, 116–139. <https://doi.org/10.4236/wjet.2016.41011>.
- Ghosh, S., Zhang, S., Azam, M., Qi, J., Abdelghany, A. M., Shaibu, A. S., Gebregziabher, B. S., Feng, Y., Huai, Y., Paing Htway, H. T., Agyenim-Boateng, K. G., Liu, Y., Feng, H., Li, J., Song, W., Li, B., Sun, J., 2021. Seed tocopherol assessment and geographical distribution of 1151 Chinese soybean accessions from diverse ecoregions. *Journal Food Composition Analysis* 100, 103932. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103932>.
- Gibbons, J., Gu, L., Zhu, H., Gibbons, W., Zhou, R., 2018. Identification of two genes required for heptadecane production in a N₂-fixing cyanobacterium *Anabaena* sp. strain PCC 7120. *AMB Express* 8, 1–13. <https://doi.org/10.1186/s13568-018-0700-6>.
- Gilani, G. S., Xiao, C. W., Cockell, K. A., 2012. Impact of antinutritional factors in food proteins on the digestibility of protein and the bioavailability of amino acids and on protein quality. *British Journal Nutrition* 108, S315. <http://dx.doi.org/10.1017/S0007114512002371>.
- Glick, N. R., Fischer, M. H., 2013. The role of essential fatty acids in human health. *Journal Evidence-Based Complementary Alternative Medicine* 18, 268–289. <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/2156587213488788>.
- Gómez-Monedero, B., Bimbela, F., Arauzo, J., Faria, J., Ruiz, M. P., 2015. Pyrolysis of red eucalyptus, camelina straw, and wheat straw in an ablative reactor. *Energy and Fuels* 29, 1766–1775. <https://doi.org/10.1021/ef5026054>.
- Gong, D. Y., Kaario, O., Tilli, A., Larmi, M., Tanner, F. X., 2010. A computational investigation of hydrotreated vegetable oil sprays using RANS and a modified version of the RNG k- ϵ model in OpenFOAM. *SAE Technical Paper* 2010-01-0739. <https://doi.org/10.4271/2010-01-0739>.
- Grady, K., Nleya, T., 2010. Camelina production. Publication EXEX 8167. South Dakota State University. <http://agbiopubs.sdstate.edu/articles/ExEx8167.pdf>.
- Graham, J. L., Striebich, R. C., Myers, K. J., Minus, D. K., Harrison, W. E., 2006. Swelling of nitrile rubber by selected aromatics blended in a synthetic jet fuel. *Energy and Fuels* 20, 759–765. <https://doi.org/10.1021/ef050191x>.

Greenhalf, C. E., Nowakowski, D. J., Harms, A. B., 2013. A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. *Fuel* 108, 216–230. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.075>.

Grover, A., Patade, V. Y., Kumari, M., Gupta, S. M., Arif, M., Ahmed, Z., 2014. Bio-energy crops enter the omics era. In: OMICS applications in crop science, Barh, D. (ed). CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, New York, pp. 549–562.

Gugel, R. K., Falk, K. C., 2006. Agronomic and seed quality evaluation of *Camelina sativa* in western Canada. *Canadian Journal of Plant Science* 86, 1047–1058. <https://doi.org/10.4141/P04-081>.

Günç Ergönül, P., Aksoylu Özbek, Z., 2018. Identification of bioactive compounds and total phenol contents of cold pressed oils from safflower and camelina seeds. *Food Measure* 12, 2313–2323. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9848-7>.

Guo, M., Cheng, S., Chen, G., Chen, J., 2019. Improvement of lipid production in oleaginous yeast *Rhodospiridium toruloides* by ultraviolet mutagenesis. *Engineering in Life Sciences* 19, 548–556. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800203>.

Gursoy, M., Sargin, I., Mujtaba, M., Akyuz, B., Ilk, S., Akyuz, L., Kaya, M., Cakmak, Y. S., Salaberria, A. M., Labidi, J., Erdem, N., 2018. False flax (*Camelina sativa*) seed oil as suitable ingredient for the enhancement of physicochemical and biological properties of chitosan films. *International Journal Biological Macromolecules* 114, 1224–1232. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.029>.

Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F. I., de Lira-Flores, J. A., Hernández, S., 2017. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79, 709–729. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>.

Gutiérrez-García, A. K., Alvarez-Guzmán, C.L., De Leon-Rodriguez, A., 2020. Autodisplay of alpha amylase from *Bacillus megaterium* in *E. coli* for the bioconversion of starch into hydrogen, ethanol and succinic acid. *Enzyme and Microbial Technology* 134, 109477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019.109477>.

Guy, S. O., 2009. *Camelina cropping systems*. Washington State University, Pullman, Washington.

Han, J., Elgowainy, A., Cai, H., Wang, M. Q., 2013. Life-cycle analysis of bio-based aviation fuels, *Bioresource Technology* 150, 447–456, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.153>.

Han, L., Usher, S., Sandgrind, S., Hassall, K., Sayanova, O., Michaelson, L. V., Haslam, R. P. Napier, J. A., 2020. High level accumulation of EPA and DHA in field-grown transgenic camelina – a multi-territory evaluation of TAG accumulation and heterogeneity. *Plant Biotechnology Journal* 18, 1–12. <https://doi.org/10.1111/pbi.13385>.

Hangun-Balkir, Y., 2016. Green biodiesel synthesis using waste shells as sustainable catalysts with *Camelina sativa* oil. *Journal of Chemistry* 2016, 6715232. <https://doi.org/10.1155/2016/6715232>.

Hansen, L. N., 1998. Intertribal somatic hybridization between rapid cycling *Brassica oleracea* L. and *Camelina sativa* (L.) Crantz. *Euphytica* 104, 173–179. <https://doi.org/10.1023/A:1018604919488>.

Hari, T. K., Yaakob, Z., Binitha, N. N., 2015. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42, 1234–1244. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.095>.

Harris, J., Lawburgh, J., Lawburgh, B., Michna, G. J., Gent, S. P., 2014. Properties of *Brassica carinata* and *Camelina sativa* meals and fast pyrolysis derived bio-oils. ASME 2014 8th International Conference on Energy Sustainability, ES 2014 Collocated with the ASME 2014 12th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology 2, Paper No: ES2014-6387, V002T04A003. <https://doi.org/10.1115/ES2014-6387>.

Harveson, R. M., Santra, D. K., Putnam, M. L., Curtis, M., Pavlista, A. D., 2011. A new report for downy mildew [*Hyaloperonospora camelinae* Gäum.) Göker, Voglmayr, Riethm., M. Weiss & Oberw. 2003] of camelina [*Camelina sativa* (L.) Crantz] in the high plains of the United States. *Plant Health Progress* 12:1. <https://doi.org/10.1094/PHP-2011-1014-01-BR>.

Haslam, R. P., Sayanova, O., Kim, H. J., Cahoon, E. B., Napier, J. A., 2016. Synthetic redesign of plant lipid metabolism. *Plant Journal* 87, 76–86. <https://doi.org/10.1111/tpj.13172>.

Hasunuma, T., Kondo, A., 2012. Development of yeast cell factories for consolidated bioprocessing of lignocellulose to bioethanol through cell surface

engineering. *Biotechnology Advances* 30, 1207–1218.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.10.011>.

Hemighaus, G., Boval, T., Bacha, J., Barnes, F., Franklin, M., Gibbs, L., Hogue, N., Jones, J., Lesnini, D., Lind, J., Morris, J., 2007. Aviation fuels technical review. Chevron Corporation. San Ramon, CA. <https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/aviation-tech-review.pdf>.

Hemmings, B., Ambel, C. C., Buffet, L., Gilliam, L., Sihvonen, J: 2018, Roadmap to decarbonising European aviation. Transport & Environment, Brussels, Belgium. https://www.transportenvironment.org/wp-content/uploads/2021/07/2018_10_Aviation_decarbonisation_paper_final.pdf.

Heneghan, S. P., Zabarnick, S., Ballal, D. R., Harrison, I. W. E., 1996. JP-8+100: the development of high-thermal-stability jet fuel. *Journal of Energy Resources Technology* 118, 170–9. <https://doi.org/10.1115/1.2793859>.

Henningsen, B. M., Hon, S., Covalla, S. F., Sonu C, Argyros, D. A., Barrett, T. F., Wiswall, E., Froehlich, A. C., Zelle, R. M., 2015. Increasing anaerobic acetate consumption and ethanol yields in *Saccharomyces cerevisiae* with NADPH-specific alcohol dehydrogenase. *Applied and Environmental Microbiology* 81, 8108–8117. <https://doi.org/10.1128/AEM.01689-15>.

Hernando, H., Feroso, J., Moreno, I., Coronado, J. M., Serrano, D. P., Pizarro P., 2017. Thermochemical valorization of camelina straw waste via fast pyrolysis. *Biomass Conversion and Biorefinery* 7, 277–287. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0262-x>.

Hernando, H., Jiménez-Sánchez, S., Feroso, J., Pizarro, P., Coronado, J. M., Serrano, D. P., 2016. Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels. *Catalysis Science and Technology* 6, 2829–2843. <https://doi.org/10.1039/C6CY00522E>.

Hilbers, T. J., Sprakel, L. M. J., van den Enk, L. B. J., Zaalberg, B., van den Berg, H., van der Ham, L. G. J., 2015. Green diesel from hydrotreated vegetable oil process design study. *Chemical and Engineering Technology* 38, 651–657. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201400648>.

Hileman, J. I., Ortiz, D. S., Bartis, J. T., Wong, H. M., Donohoo, P. E., Weiss, M. A., Waitz, I. A., 2009. Near-term feasibility of alternative jet fuels – technical report. RAND Corporation, Santa Monica, Arlington, Pittsburgh. https://www.rand.org/pubs/technical_reports/TR554.html.

- Hines, P.J., Travis, J., 2016. The new harvest. *Science* 353, 1218–1219. <https://doi.org/10.1126/science.353.6305.1218>.
- Hixson, S. M., Parrish, C. C., Anderson, D. M., 2014. Full substitution of fish oil with camelina (*Camelina sativa*) oil, with partial substitution of fish meal with camelina meal, in diets for farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) and its effect on tissue lipids and sensory quality. *Food Chemistry* 157, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.026>.
- Hixson, S. M., Parrish, C. C., Wells, J. S., Winkowski, E. M., Anderson, D. M., Bullerwell, C. N., 2016a. Inclusion of camelina meal as a protein source in diets for farmed salmonids. *Aquaculture Nutrition* 22, 615–630. <https://doi.org/10.1111/anu.12276>.
- Hixson, S. M., Parrish, C. C., Wells, J. S., Winkowski, E. M., Anderson, D. M., 2016b. Inclusion of camelina meal as a protein source in diets for farmed Atlantic cod *Gadus morhua*. *Aquaculture Research* 47, 2607–2622. <https://doi.org/10.1111/are.12710>.
- Hoang, P. T. N., Ko, J. K., Gong, G., Um, Y., Lee, S. M., 2018. Genomic and phenotypic characterization of a refactored xylose-utilizing *Saccharomyces cerevisiae* strain for lignocellulosic biofuel production. *Biotechnology for Biofuels* 11, 1–13. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1269-7>.
- Hong, T. D., Soerawidjaja, T. H., Reksowardojo, I. K., Fujita, O., Duniani, Z., Pham, M. X., 2013. A study on developing aviation biofuel for the tropics: production process—experimental and theoretical evaluation of their blends with fossil kerosene. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 74, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.09.013>.
- Horn, P.J., Benning, C., 2016. The plant lipidome in human and environmental health. *Science* 353, 1228–1232. <https://doi.org/10.1126/science.aaf6206>.
- Hoseini, S. S., Najafi, G., Ghobadian, B., Yusaf, T., Ebadi, M. T., 2018. The effects of camelina “soheil” as a novel biodiesel fuel on the performance and emission characteristics of diesel engine. *Applied Science* 8, 1010. <https://doi.org/10.3390/app8061010>.
- Hoseini, S.S., Najafi, G., Ghobadian, B., Ebadi, M.T., Mamat, R., Yusaf, T., 2020. Biodiesels from three feedstock: the effect of graphene oxide (GO) nanoparticles diesel engine parameters fuelled with biodiesel. *Renewable Energy* 145, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.020>

- Hossain, Z., Johnson, E. N., Wang, L., Blackshaw, R. E., Gan, Y., 2019. Comparative analysis of oil and protein content and seed yield of five *Brassicaceae* oilseeds on the Canadian Prairie. *Industrial Crops and Products* 136, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.001>.
- Hrastar, R., Abramovič, H., Košir, I. J., 2012. In situ quality evaluation of *Camelina sativa* landrace. *European Journal of Lipid Science and Technology* 114, 343–351. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100003>.
- Hrastar, R., Cheong, L., Xu, X., Jacobsen, C., Nielsen, N. S., Miller, R. L., Kosir, I. J., 2011. Deodorization optimization of *Camelina sativa* oil: oxidative and sensory studies. *European Journal of Lipid Science and Technology* 113, 513–521. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000438>.
- Hrastar, R., Petrisic, M., Ogrinc, N., Kosir, I., 2009. Fatty acid and stable carbon isotope characterization of *C. sativa* oil: implications for authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 579–585. <https://doi.org/10.1021/jf8028144>.
- Hu, B., Lidstrom, M. E., 2014. Metabolic engineering of *Methylobacterium extorquens* AM1 for 1-butanol production. *Biotechnology for Biofuels* 7, 156. <https://doi.org/10.1186/s13068-014-0156-0>.
- Hui, X., Kumar, K., Sung, C.-J., Edwards, T., Gardner, D., 2012. Experimental studies on the combustion characteristics of alternative jet fuels. *Fuel* 98, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.040>.
- Hulbert, S., Guy, S., Pan, W., Paulitz, T. Schillinger, W., Sowers, K., Wysocki, D., 2012. *Camelina* production in the dryland Pacific northwest. Washington State University, Pullman, Washington.
- Hutcheon, C., Ditt, R. F., Beilstein, M., Comai, L., Schroeder, J., Goldstein, E., Shewmaker, C. K., Nguyen, T., De Rocher, J., Kiser, J., 2010. Polyploid genome of *Camelina sativa* revealed by isolation of fatty acid synthesis genes. *BMC Plant Biology* 10, 233–247. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-10-233>.
- Ibrahim, F. M., El Habbasha, S., 2015. Chemical composition, medicinal impacts and cultivation of camelina (*Camelina sativa*): review. *International Journal of PharmTech Research* 8, 114–122.
- ICAO, 2011. Bio aviation fuel stock supply-challenges, strategies and recent developments. ICAO Aviation and Sustainable Alternative Fuels Workshop, Montreal. 18-20.10.2011. https://www.icao.int/Meetings/EnvironmentalWorkshops/Documents/2011-SUSTAF/19_ThiloZelt.pdf.

ICAO, 2018. Sustainable aviation fuels guide. International Civil Aviation Organization, Montreal, QC, Canada.

ICON, 2008-2013. Industrial crops producing added value oils for novel chemicals. Grant Agreement 211400. <https://cordis.europa.eu/project/id/211400>.

IFPEN, 2010. Fuels for the aviation industry. IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison <http://www.ifpennergiesnouvelles.com/developpement-industriel/carburants-alternatifs/carburants-pour-l-aeronatique.pdf>

IMPLAN, 2012. MIG IMPLAN data and software.

Infante, E. G., Secchi, A. R., Leite, L. F., et al. 2021. Scientific articles and patent applications on biodiesel production from lignocellulosic biomass. *Journal of Environmental Protection* 12, 371–390. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2021.126023>.

Inokuma, K., Hasunuma, T., Kondo, A., 2014. Efficient yeast cell-surface display of exo-and endo-cellulase using the SED1 anchoring region and its original promoter. *Biotechnology for Biofuels* 7, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1186/1754-6834-7-8>

Isbell, T. A., 2009. US effort in the development of new crop (lesquerella, pennycress, coriander and cuphea). *OCL* 16, 205–210. <https://doi.org/10.1051/ocl.2009.0269>.

Iskandarov, U., Hae, J. K., Cahoon, E., 2014. Camelina: an emerging oilseed platform for advanced biofuels and bio-based materials. In: *Advances in Plant Biology*. Springer, McCann, M. C., Buckeridge, M., Carpita, N. (eds.), New York, NY, pp. 131–140.

ITAKA, 2012-2016. Initiative Towards Sustainable Kerosene For Aviation. From 1 November 2012 to 31 October 2016. European Union's Seventh Framework Programme, Grant Agreement 308807, <https://cordis.europa.eu/project/id/308807>.

Jagtap, R. S., Mahajan, D. M., Mistry, S. R., Bilaiya, M., Singh, R. K., Jain, R., 2019. Improving ethanol yields in sugarcane molasses fermentation by engineering the high osmolarity glycerol pathway while maintaining osmotolerance in *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 103, 1031–1042. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9532-1>.

JAL, 2009. JAL flight brings aviation one step closer to using biofuel. Japan Airlines. <http://press.jal.co.jp/en/release/200901/003159.html>.

Janković, S., Glamočlija, Đ., Prodanović, S., 2017. Energetski usevi – tehnologija proizvodnje i prerade. Institut za primenu nauke u poljoprivredi, Beograd.

Jankowski, K. J., Sokolski, M., 2021. Spring camelina: Effect of mineral fertilization on the energy efficiency of biomass production. *Energy* 220, 119731. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119731>.

Jaśkiewicz, T., Sagan, A., Puzio, I., 2014. Effect of the *Camelina sativa* oil on the performance, essential fatty acid level in tissues and fat-soluble vitamins content in the livers of broiler chickens. *Livestock Science* 165, 74-79. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2014.04.003>.

Jewett, F. G., 2015. *Camelina sativa*: for biofuels and bioproducts. In: *Industrial Crops*. Dierig, C. I. (ed.), Springer, New York, USA, pp. 157–170.

Jiang, W. Z., Henry, I. M., Lynagh, P. G., Comai, L., Cahoon, E. B., Weeks, D. P., 2017. Significant enhancement of fatty acid composition in seeds of the allohexaploid, *Camelina sativa*, using CRISPR/Cas9 gene editing. *Plant Biotechnology Journal* 15, 648–657. <https://doi.org/10.1111/pbi.12663>.

Jiang, Y., Dong, W., Xin, F., Jiang, M., 2020. Designing synthetic microbial consortia for biofuel production. *Trends in Biotechnology* 38, 828–831. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.02.002>.

Jolliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G., Rosenbaum, R., 2003. Impact 2002+: a new life cycle impact assessment methodology. *International Journal of Life Cycle Assessment* 8, 324–330. <https://doi.org/10.1007/BF02978505>.

Joshi, A., Kanthaliya, B., Meena, S., Khan, F., Arora, J., 2021. Process consolidation approaches for cellulosic ethanol production. In: *Sustainable biofuels*. Ray, R. C., (ed.). Academic Press, Elsevier BV, United Kingdom. p. 43–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820297-5.00013-X>.

Joshi, A., Kanthaliya, B., Arora, J., 2020. Halophytes: The nonconventional crops as source of biofuel production. In: *Handbook of halophytes: From molecules to ecosystems towards biosaline agriculture*. Grigore, M. N. (ed.). Cham: Springer. p. 1–28.

Joshi, A., Verma, K. K., D Rajput, V., Minkina, T., Arora, J., 2022. Recent advances in metabolic engineering of microorganisms for advancing lignocellulose-derived biofuels. *Bioengineered* 13, 8135–8163. <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2051856>.

Jouzani, G. S., Sharafi, R., Soheilvand, S., 2018. Fueling the future; plant genetic engineering for sustainable biodiesel production. *Biofuel Research Journal* 5, 82945. <https://doi.org/10.18331/BRJ2018.5.3.3>.

Jung, J. M., Lee, J., Oh, J. I., Kim, H. W., Kwon, E. E., 2017. Estimating total lipid content of *Camelina sativa* via pyrolysis assisted in-situ transesterification with dimethyl carbonate. *Bioresource Technology* 225, 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.061>.

Kagale, S., Koh, C., Nixon, J., Bollina, V., Clarke, W. E., Tuteja, R., Spillane, C., Robinson, S. J., Links, M. G., Clarke, C., Higgins, E. E., Huebert, T., Sharpe, A. G., Parkin, I. A. P., 2014. The emerging biofuel crop *Camelina sativa* retains a highly undifferentiated hexaploid genome structure. *Nature Communications* 5, 3706–3716. <https://doi.org/10.1038/ncomms4706>.

Kagale, S., Nixon, J., Khedikar, Y., Pasha, A., Provart, N. J., Clarke, W. E., Bollina, V., Robinson, S. J., Coutu, C., Hegedus, D. D., Sharpe, A. G., Parkin I. A. P., 2016. The developmental transcriptome atlas of the biofuel crop *Camelina sativa*. *Plant J* 88: 879–894. <https://doi.org/10.1111/tpj.13302>.

Kallio, P., Pásztor, A., Akhtar, M. K, Jones, P. R., 2014. Renewable jet fuel. *Current Opinion in Biotechnology* 26, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.09.006>.

Kalnes, T. N., McCall, M. M., Shonnard, D. R., 2010. Renewable diesel and jet-fuel production from fats and oils. In: *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. Crocker, M. (ed.). Royal Society of Chemistry, London.

Kang, J., Snapp, A. R., Lu, C., 2011. Identification of three genes encoding microsomal oleate desaturases (FAD2) from the oilseed crop *Camelina sativa*. *Plant Physiology and Biochemistry* 49, 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2010.12.004>.

Kapilakarn K., Peugtong A., 2007. A comparison of costs of biodiesel production from transesterification. *International Energy Journal* 8, 1–6. .

Karčauskienė, D., Sendžikienė, E., Makarevičiene, V., Zaleckas, E., Repšiene, R., Ambrazaitiene, D., 2014. False flax (*Camelina sativa* L.) as an alternative source for biodiesel production. *Žemdirbystė–Agriculture* 101, 161–168. <https://doi.org/10.13080/z-a.2014.101.021>.

Karleskind, A., 1992. Manuel des corps gras, vol. 1. Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, Londres, New York.

Karvonen, H. M., Aro, A., Tapola, N. S., Salminen, I., Uusitupa, M. I., Sarkkinen, E.S., 2002. Effect of alpha-linolenic acid-rich *Camelina sativa* oil on serum fatty acid composition and serum lipids in hypercholesterolemic subjects. *Metabolism* 51, 1253–1260. <https://doi.org/10.1053/meta.2002.35183>.

Kasetaite, S., Ostrauskaite, J., Grazuleviciene, V., Svediene, J., Bridziuviene, D., 2014. Camelina oil- and linseed oil-based polymers with bisphosphonate crosslinks. *Journal Applied Polymer Science* 131, 8536. <https://doi.org/10.1002/app.40683>.

Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., 2008. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology* 99, 3439–3443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.009>.

Kemper, T.G., 2005. Oil extraction. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Bailey, A. E., Shahidi, F. (eds.). John Wiley & Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio013>.

Keske, C. M., Hoag, D. L., Brandess, A. Johnson, J. J., 2013. Is it economically feasible for farmers to grow their own fuel? A study of *Camelina sativa* produced in the western United States as an on-farm biofuel. *Biomass and Bioenergy* 54, 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.03.015>.

Khalafalla, S. S., Zahid, U., Abdul Jameel, A. G., Ahmed, U., Alenazey, F. S., Lee, C.-J., 2020. Conceptual design development of coal-to-methanol process with carbon capture and utilization. *Energies* 13, 6421. <https://doi.org/10.3390/en13236421>.

Kiczorowska, B., Samolińska, W., Andrejko, D., Kiczorowski, P., Antoszkiewicz, Z., Zając, M., Winiarska-Mieczan, A., Bąkowski, M., 2019. Comparative analysis of selected bioactive components (fatty acids, tocopherols, xanthophyll, lycopene, phenols) and basic nutrients in raw and thermally processed camelina, sunflower, and flax seeds (*Camelina sativa* L. Crantz, *Helianthus* L., and *Linum* L.). *Jornal Food Science Technology* 56, 4296-4310. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03899-z>.

Kim, H. J., Silva, J. E., Vu, H. S., Mockaitis, K., Nam, J. W., Cahoon, E. B., 2015a. Towards production of jet fuel functionality in oilseeds: identification of FatB acyl carrier protein thioesterases and evaluation of combinatorial expression

strategies in *Camelina* seeds. *Journal of Experimental Botany* 66, 4251–4265. <https://doi.org/10.1093/jxb/erv225>.

Kim, N., Li, Y., Sun, X. S., 2015b. Epoxidation of *Camelina sativa* oil and peel adhesion properties. *Industrial Crops and Products* 64, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.025>.

Kim, S. K. Kim, S. H., Subhadra, B., Woo, S.-G., Rha, E., Kim, S.-W., Kim, H., Lee, D.-H., Lee, S.-G., 2018. A genetically encoded biosensor for monitoring isoprene production in engineered *Escherichia coli*. *ACS Synthetic Biology* 7. 2379–2390. <http://dx.doi.org/10.1021/acssynbio.8b00164>.

Kiralan, M., Kiralan, S. S., Subaşı, I., Aslan, Y., Ramadan, M. F., 2018. Fatty acids profile and stability of camelina (*Camelina sativa*) seed oil as affected by extraction method and thermal oxidation. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* 95. <https://hdl.handle.net/20.500.12462/5444>.

Kirkhus, B., Lundon, A. R., Haugen, J.-E., Vogt, G., Borge, G. I. A., Henriksen, B. I. F., 2013. Effects of environmental factors on edible oil quality of organically grown *Camelina sativa*. *Journal Agricultural Food Chemistry* 2013, 61, 3179. <https://doi.org/10.1021/jf304532u>.

Knorzer, K. H., 1978. Entwicklung und Ausbreitung des Leindotters (*Camelina saliva* s. l.). *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft* 91, 187–195. <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.1978.tb03642.x>.

Knothe, G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86, 1059–1070 <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>.

Konzock, O., Zaghen, S., Norbeck, J., 2021. Tolerance of *Yarrowia lipolytica* to inhibitors commonly found in lignocellulosichydrolysates. *BMC Microbiology* 21, 1–10. <https://doi.org/10.1186/s12866-021-02126-0>.

Kornev, A. Yu., Tsygankova, L.E., Knyazeva, L.,G., Dorokhov, A. V., Kur'yato, N. A., 2022. About the anti-corrosion properties of biofuel. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11553–563. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-6>.

Kumar, R., Kumar, P., 2017. Future microbial applications for bioenergy production: a perspective. *Frontiers in Microbiology* 8, 450. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00450>.

- Koskela, J., Leskinen, H., Mattila, P., Airaksinen, S., Rinne, M., Pihlava, J.-M., Pihlanto, A., 2021. The effect of gradual addition of camelina seeds in the diet of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) on growth, feed efficiency and meat quality. *Aquaculture Research* 52, 4681–4692 <https://doi.org/10.1111/are.15302>.
- Kostić, M. D., Joković, N. M., Stamenković, O. S., Rajković, K. M., Milić, P. S., Veljković, V. B., 2013. Optimization of hempseed oil extraction by *n*-hexane. *Industrial Crops and Products* 48, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.028>.
- Kostić, M. D., Joković, N. M., Stamenković, O. S., Rajković, K. M., Milić, P. S., Veljković, V. B., 2014. The kinetics and thermodynamics of hempseed oil extraction by *n*-hexane. *Industrial Crops and Products* 52, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.045>.
- Koubaa, M., Mhemdi, H., Barba, F.J., Roohinejad, S., Greiner, R., Vorobiev, E., 2016. Oilseed treatment by ultrasounds and microwaves to improve oil yield and quality: an overview. *Food Research International* 85, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.04.007>.
- Krohn, B. J., Fripp, M., 2012. A life cycle assessment of biodiesel derived from the niche filling energy crop *Camelina* in the USA. *Applied Energy* 92, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.025>.
- Krzyżaniak, M., Stolarski, M. J., 2019. Life cycle assessment of camelina and crambe production for biorefinery and energy purposes. *Journal of Cleaner Production* 237, 117755. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117755>.
- Krzyżaniak, M., Stolarski, M. J., Graban, L., Lajszner, W., Kuriata, T., 2020. Camelina and crambe oil crops for bioeconomy—straw utilisation for energy. *Energies* 13, 1503. <https://doi.org/10.3390/en13061503>.
- Krzyżaniak, M., Stolarski, M. J., Tworkowski, J., Puttick, D., Eynck, C., Załuski, D., Kwiatkowski, J., 2019. Yield and seed composition of 10 spring camelina genotypes cultivated in the temperate climate of Central Europe. *Industrial Crops and Products* 138, 111443. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.006>
- Kumar, K., Gupta, S. M., Arya, M. C., Nasim, M., 2017. In vitro antimicrobial and antioxidant activity of camelina seed extracts as potential source of bioactive compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences India Section B - Biological Sciences* 87, 521-526. <https://doi.org/10.1007/s40011-015-0631-9>.

Kurasiak-Popowska, D., Ryńska, B., Stuper-Szablewska, K., 2019. Analysis of distribution of selected bioactive compounds in *Camelina sativa* from seeds to pomace and oil. *Agronomy* 9, 168. <https://doi.org/10.3390/agronomy9040168>.

Kurasiak-Popowska, D., Stuper-Szablewska, K., 2020. The phytochemical quality of *Camelina sativa* seed and oil. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B – Soil Plant Science* 70, 39. <https://doi.org/10.1080/09064710.2019.1665706>.

Kuroda, K., Ueda, M., 2013. Arming technology in yeast— novel strategy for whole-cell biocatalyst and protein engineering. *Biomolecules* 3, 632–650. <http://dx.doi.org/10.3390/biom3030632>.

Kurzawska, P., 2021. Overview of sustainable aviation fuels including emission of particulate matter and harmful gaseous exhaust gas compounds. *Transportation Research Procedia* 59, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2021.11.095>.

Kuzmanović, B., Petrović, S., Nagl, N., Mladenov, V., Grahovac, N., Zanetti, F., Eynck, C., Vollmann, J., Marjanović Jeromela, A., 2021. Yield-related traits of 20 spring camelina genotypes grown in a multi-environment study in Serbia. *Agronomy* 11, 858. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050858>.

Lamprecht, D., 2007. Fischer–Tropsch fuel for use by the U.S. military as battlefield-use fuel of the future. *Energy and Fuels* 21, 1448–1453. <https://doi.org/10.1021/ef060607m>.

Lan, Y., Ohm, J.-B., Chen, B., Rao, J., 2020. Physicochemical properties and aroma profiles of flaxseed proteins extracted from whole flaxseed and flaxseed meal. *Food Hydrocolloids* 104, 105731. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105731>.

Lapuerta, M., Armas, O., Rodríguez-Fernández, J., 2008. Effects of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science* 34, 198–223. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.07.001>.

Lapuerta, M., Armas, O., Rodríguez-Fernández, J., 2009. Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on NO_x and particulate emissions. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 1, 1150–1158. <https://doi.org/10.4271/2008-01-1676>.

Lapuerta, M., Villajos, M., Agudelo, J. R., Boehman, A. L., 2011. Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Processing Technology* 92, 2406–2411. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.09.003>.

- Lebedevas, S., Lebedeva, G., Makarevičiene, V., Kazanceva, I., Kazancev, K., 2010. Analysis of the ecological parameters of the diesel engine powered with biodiesel fuel containing methyl esters from *Camelina sativa* oil. *Transport* 25, 22–28. <https://doi.org/10.3846/transport.2010.04>.
- Lebedevas, S., Makarevičiene, V., Sendzikiene, E., Zaglinskis, J., 2013. Oxidation stability of biofuel containing *Camelina sativa* oil methyl esters and its impact on energy and environmental indicators of diesel engine. *Energy Conversion and Management* 65, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.07.010>.
- Leckel, D., 2009. Diesel production from Fischer-Tropsch: the past, the present, and new concepts. *Energy and Fuels* 23 (5), 2342–2358. <https://doi.org/10.1021/ef900064c>.
- Leitner, W., Klankermayer, J., Pischinger, S., Pitsch, H., Kohse-Höinghaus, K., 2017. Advanced biofuels and beyond: chemistry solutions for propulsion and production. *Angewandte Chemie International Edition* 56, 5412–52. <https://doi.org/10.1002/anie.201607257>.
- Zelt, T., 2011. Bio aviation fuel feedstock supply-challenges, strategies and recent developments. ICAO Aviation and Sustainable Alternative Fuels Workshop. Montreal, October 19, 2011. https://www.icao.int/Meetings/EnvironmentalWorkshops/Documents/2011-SUSTAF/19_ThiloZelt.pdf.
- Li, H., Alper, H. S., 2016. Enabling xylose utilization in *Yarrowia lipolytica* for lipid production. *Biotechnology Journal* 11, 1230–1240. <https://doi.org/10.1002/biot.201600210>.
- Li, L., Coppola, E., Rine, J., Miller, J. L., Walker, D., 2010a. Catalytic hydrothermal conversion of triglycerides to non-ester biofuels. *Energy and Fuels* 24, 1305–1315. <https://doi.org/10.1021/ef901163a>.
- Li, L., Li, K., Wang, Y., Chen, C., Xu, Y., Zhang, L., Han, B., Gao, C., Tao, F., Ma, C., Xu, P., 2015c. Metabolic engineering of *Enterobacter cloacae* for high-yield production of enantiopure (2R, 3R)-2, 3-butanediol from lignocellulose-derived sugars. *Metabolic Engineering* 28, 19–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ymben.2014.11.010>.
- Li, M., Wei, F., Tawfall, A., Tang, M., Saettele, A., Wang, X., 2015a. Overexpression of patatin related phospholipase AIII δ altered plant growth and

- increased seed oil content in Camelina. *Plant Biotechnology Journal* 13, 766–778. <https://doi.org/10.1111/pbi.12304>.
- Li, N., Guangyan, Q., Sun, S., Wang, D., 2016. Characterization of gum isolated from camelina seed. *Industrial Crops and Products* 83, 268–74. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.029>.
- Li, N., Qi, G., Sun, X. S., Wang, D., Bean, S., Blackwell, D., 2014a. Isolation and characterization of protein fractions isolated from camelina meal. *Transactions of the ASABE* 57, 169–178. <https://doi.org/10.13031/trans.57.10455>.
- Li, N., Qi, G., Sun, X. S., Xu, F., Wang, D., 2015b. Adhesion properties of camelina protein fractions isolated with different methods. *Industrial Crops and Products* 69, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.033>.
- Li, S., Ji, X., Zhang, X., Gao, L., Jin, H., 2014b. Coal to SNG: Technical progress, modeling and system optimization through exergy analysis. *Applied Energy* 136, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.006>.
- Li, S.-Y., Stuart, J. D., Li, Y., Parnas, R. S., 2010b. The feasibility of converting *Cannabis sativa* L. oil into biodiesel. *Bioresource Technology* 101, 8457–8460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.064>.
- Li, X., Li, J., Dong, S., Li, Y., Wei, L., Zhao, C., Li, J., Liu, X., Wang, Y., 2019. Effects of germination on tocopherol, secoisolarciresinol diglucoside, cyanogenic glycosides and antioxidant activities in flaxseed (*Linum usitatissimum* L.). *International Journal Food Science Technology* 54, 2346–2354. <https://doi:10.1111/ijfs.14098>.
- Li, X., Mupondwa, E., 2014. Life cycle assessment of camelina oil derived biodiesel and jet fuel in the Canadian Prairies. *Science of The Total Environment* 481, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.003>.
- Li, X., Mupondwa, E., 2016. Production and value-chain integration of *Camelina sativa* as a dedicated bioenergy feedstock in the Canadian prairies. *Proceedings of the 24th European Biomass Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 6–9 June 2016*. pp. 151–157.
- Li, X., Mupondwa, E., Tabil, L., 2018a. Technoeconomic analysis of biojet fuel production from camelina at commercial scale: Case of Canadian Prairies. *Bioresource Technology* 249, 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.183>.

- Li, Y. J., Lu, Y. Y., 2017. Zhang, Z. J., Mei, S., Tan, T.-W., Fan, L.-H., 2017. Co-fermentation of cellulose and sucrose/xylose by engineered yeasts for bioethanol production. *Energy and Fuels* 31, 4061–4067. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00032>.
- Li, Y., Sun, X. S., 2015. Camelina oil derivatives and adhesion properties. *Industrial Crops and Products* 73, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.015>.
- Li, Y., Wang, D., Sun, X. S., 2018b. Epoxidized and acrylated epoxidized camelina oils for ultraviolet-curable wood coatings. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 95, 1307-1318. <https://doi.org/10.1002/aocs.12123>.
- Liang F, Englund E, Lindberg P, Lindblad, P., 2018. Engineered cyanobacteria with enhanced growth show increased ethanol production and higher biofuel to biomass ratio. *Metabolic Engineering* 46, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2018.02.006>.
- Liang, C., Liu, X., You, S. M., Lim, B. L., 2013. De novo assembly and characterization of *Camelina sativa* transcriptome by paired-end sequencing. *BMC Genomics* 14, 146–56. <https://doi.org/10.1186/1471-2164-14-146>
- Liew, F., Henstra, A. M., Köpke, M., Winzer, K., Simpson, S. D., Minton, N. P., 2017. Metabolic engineering of *Clostridium autoethanogenum* for selective alcohol production. *Metabolic Engineering* 40, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2017.01.007>.
- List, P. H., Hörhammer, L., 1972. *Chemikalien und Drogen (Am–Ch)*. Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, Dritter Band, Springer Verlag, Berlin, pp. 625–626. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80562-2_3.
- Liu, C., Wang, H., Karim, A. M., Sun, J., Wang, Y., 2014. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Society Reviews* 43, 7594–7623. <https://doi.org/10.1039/C3CS60414D>.
- Liu, H., Bean, S., Sun, X. S., 2018. Camelina protein adhesives enhanced by polyelectrolyte interaction for plywood applications. *Industrial Crops and Products* 124, 343. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.068>.
- Liu, J., Rice, A., McGlew, K., Shaw, V., Park, H., Clemente, T., 2015a. Metabolic engineering of oilseed crops to produce high levels of novel acetyl glyceride oils with reduced viscosity, freezing point and calorific value. *Plant Biotechnology Journal* 13, 858–865. <https://doi.org/10.1111/pbi.12325>.

- Liu, J., Tjellstrom, H., McGlew, K., Shaw, V., Rice, A., Simpson, J., Kosma, D., Ma, W., Yang, W., Strawsine, M., Cahoon, E., Durette, T. P., Ohlrogge, J., 2015b. Field production, purification and analysis of high-oleic acetyltriacylglycerols from transgenic *Camelina sativa*. *Industrial Crops and Products* 65, 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.019>.
- Liu, X., Xie, H., Roussou, S., Lindblad, P., 2022. Current advances in engineering cyanobacteria and their applications for photosynthetic butanol production. *Current Opinion in Biotechnology* 73, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2021.07.014>.
- Liu, Z., Inokuma, K., Ho, S. H., et al. 2015. Combined cell-surface display-and secretion-based strategies for production of cellulosic ethanol with *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology for Biofuels* 8, 1–12. <http://dx.doi.org/10.1186/s13068-015-0344-6>.
- Llamas, A., Al-Lal, A.-M., Hernandez, M., Lapuerta, M., Canoira, L., 2012. Biokerosene from babassu and camelina oils: production and properties of their blends with fossil kerosene. *Energy and Fuels* 26, 5968–5976. <https://doi.org/10.1021/ef300927q>.
- Lobo, P., Hagen, D. E., Whitefield, P. D., 2011. Comparison of PM emissions from a commercial jet engine burning conventional, biomass, and Fischer-Tropsch fuels. *Environmental Science Technology* 45, 10744–9. <https://doi.org/10.1021/es201902e>.
- Lohani, U. C., Fallahi, P., Muthukumarappan, K., 2015. Comparison of ethyl acetate with hexane for oil extraction from various oilseeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 92, 743–754. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2644-1>.
- Lohaus, R. H., Zager, J. J., Kosma, D. K., Cushman, J. C., 2020. Characterization of seed, oil, and fatty acid methyl esters of an ethyl methanesulfonate mutant of *Camelina sativa* with reduced seed-CoAt mucilage. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 97, 157–174. <https://doi.org/10.1002/aocs.12322>.
- Lokesh, K., Sethi, V., Nikolaidis, T., Goodger, E., Nalianda, D., 2015. Life cycle greenhouse gas analysis of biojet fuels with a technical investigation into their impact on jet engine performance. *Biomass and Bioenergy* 77, 26–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.005>

- Lu, C., Kang, J., 2008. Generation of transgenic plants of a potential oilseed crop *Camelina sativa* by *Agrobacterium*-mediated transformation. *Plant Cell Reports* 27, 273–278. <https://doi.org/10.1007/s00299-007-0454-0>.
- Lu, H., Yadav, V., Zhong, M., Bilal, M., Taherzadeh, M. J., Iqbal, H. M. N., 2022. Bioengineered microbial platforms for biomass-derived biofuel production— a review. *Chemosphere* 288, 132528. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132528>.
- Lu, J., Tibbetts, S. M., Lall, S. P., Anderson, D. M., 2020. Use of dietary oil, solvent-extracted meal and protein concentrate from *Camelina sativa* for rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*, at the early fry stage, *Aquaculture* 524, 735252. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735252>.
- Lubieniechi, S., Peranatham, T., Levin, B. D., 2013. Recent patents on genetic modification of plants and microbes for biomass conversion to biofuels. *Recent Patents on DNA and Gene Sequences* 7, 25–35. <http://dx.doi.org/10.2174/1872215611307010005>.
- Luo, Z., Brock, J., Dyer, J. M., Kutchan, T., Schachtman, D., Augustin, M., Ge, Y., Fahlgren, N., Abdel-Haleem, H., 2019. Genetic Diversity and Population Structure of a *Camelina sativa* Spring Panel. *Frontiers in Plant Science* 10, 1–12. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00184>.
- Lv, G., Wu, S., 2012. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.04.010>.
- Ma, Y., Gentry, T., Hu, P., Pierson, E., Gu, M., Yin, S., 2015. Impact of brassicaceous seed meals on the composition of the soil fungal community and the incidence of *Fusarium* wilt on chili pepper. *Applied Soil Ecology* 90, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2015.01.016>.
- Ma, Y., Wang, Q., Sun, X., Wu, C., Gao, Z., 2017. Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl₃-modified resin as heterogeneous catalyst, *Renewable Energy* 107, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.007>.
- Mahanta, P., Shrivastava, A., 2011. Technology development of bio-diesel as an energy alternative. In: *Challenges and Strategies for Sustainable Energy Deficiency and Environment*. Singh, O. (ed.), New Age International, New Delhi, pp. 1–19. <http://www.newagepublishers.com/samplechapter/001305.pdf>.

Majidian, P., Tabatabaei, M., Zeinolabedini, M., Naghshbandi, M. P., 2018. Metabolic engineering of microorganisms for bi.fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 3863–3885. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.085>.

Majidian, P., Tabatabaei, M., Zeinolabedini, M., Mališová, M., Hornáček, M., Hudec, P., Mikulec, J., Slezáčková, M., Hájeková, E., 2022. Preparation and characterization of K-loaded Mg/Al mixed oxides obtained from hydrotalcites for transesterification of *Camelina sativa* oil. *Chemical Papers*. 76, <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02434-3>.

Malleswara Rao, T. V., Milagrosa Clavero, M., Makkee, M., 2010. Effective gasoline production strategies by catalytic cracking of rapeseed vegetable oil in refinery conditions. *ChemSusChem* 3, 807-810. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000128>.

Man, L., Wong, W., Yung, K., 2012. Alkali hydrothermal synthesis of $\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{TiO}_3$ nanorods as heterogeneous catalyst for transesterification of *Camelina sativa* oil to biodiesel. *Journal of Cluster Science* 23, 873–884. <https://doi.org/10.1007/s10876-012-0475-x>.

Manca, A., Pecchia, P., Mapelli, S., Masella, P., Galasso, I., 2013. Evaluation of genetic diversity in a *Camelina sativa* (L.) Crantz collection using microsatellite markers and biochemical traits. *Genetic Resources and Crop Evolution* 60, 1223–1236. <https://doi.org/10.1007/s10722-012-9913-8>.

Manninen, S. M., Lankinen, M. A., de Mello, V. D., Laaksonen, D. E., Schwab, U. S., Erkkila, A. T., 2018. Intake of Fatty Fish Alters the Size and the Concentration of Lipid Components of HDL Particles and *Camelina Sativa* Oil Decreases IDL Particle Concentration in Subjects with Impaired Glucose Metabolism. *Molecular Nutrition Food Research* 62, 1701042. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201701042>.

Mansour, M. P., Shrestha, P., Belide, S., Petrie, J. R., Nichols, P. D., Singh, S. P., 2014. Characterization of oilseed lipids from “DHA-producing *Camelina sativa*”: a new transformed land plant containing long-chain omega-3 oils. *Nutrients* 6, 776–789. <https://doi.org/10.3390/nu6020776>

Marinković, D. M., Stanković, M. V., Veličković, A. V., Avramović, J. M., Miladinović, M. R., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., Jovanović, D. M., 2016. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56, 1387–1408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007>.

Marinković, P., Marjanović Jeromela, A., Dilvesi, K., 2011. Semenska proizvodnja ozime uljane repice. U: Semenarstvo, vol. 2. Milošević, M., Kobiljski, B. (ured.). Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, Srbija, pp. 445-514.

Marjanović Jeromela, A., Cvejić, S., Kiproovski B., Grahovac, N., Jaćimović, S., Rajković, D., Gvozdenc, S., Mladenov, V., Miladinović, D., Stojanović, D., Rakita, S., Đuragić, O., Kostić, M., Stamenković, O., Veljković, V., 2022a. Lanik, manje gajena uljarica sa višestrukom upotrebom u ishrani ljudi i životinja. Zbornik radova 63. Savetovanje industrije ulja „Proizvodnja i prerada uljarica” sa međunarodnim učešćem, 26. jun - 01. jul 2022, Herceg Novi, 123-131.

Marjanović Jeromela, A., Cvejić, S., Jocić, S., Crnobarac, J., Miladinov, Z., Malidža, G., Rajković, M., Milovac, Ž., Dunderski, D., Balalić, I., Čanak, P., Monti, A., Zanetti, F., 2022b. Feasibility of double cropping system with Camelina and Sunflower in Serbia. Proceedings of the 20th International Sunflower Conference Novi Sad, Serbia, June 20-23, 2022, p.231.

Marjanović Jeromela, A., Cvejić, S., Jocić, S., Mitrović, P., Milovac, Ž., Jocković, M., Terzić, S., Stojanović, D., 2018. NS Zlatka i NS Slatka - prve srpske sorte lanika (*Camelina sativa* L. Crantz). Zbornik apstrakata, 6. Simpozijum Sekcije za oplemenjivanje organizama Društva genetičara Srbije i 9. Simpozijum Društva selekcionera i semenara R. Srbije, 07-11.05.2018, Vrnjačka Banja, 215-216.

Marjanović Jeromela, A., Cvejić, S., Mladenov, V., Kuzmanović, B., Adamović, B., Stojanović, D., Vollmann, J., 2021. Technological quality traits phenotyping of Camelina across multienvironment trials, Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil and Plant Science, 71:8, 667-673. <https://doi.org/10.1080/09064710.2021.1933162>.

Marjanović Jeromela, A., Mikić, A., Vujić, S., Čupina, B., Krstić, Đ., Dimitrijević, A., Vasiljević, S., Mihailović, V., Cvejić, S., Miladinović, D., 2017. Potential of Legume–Brassica intercrops for forage production and green manure: encouragements from a temperate southeast European environment. Frontiers in Plant Science 8, 312. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00312>.

Marjanović Jeromela, A., Prodanović, S., 2021. Добре пољопривредне праксе и технологије за ублажавање дејства природних непогода у производњи уљане репице у Србији. Рим, ФАО.

Marjanović Jeromela, A., Terzić, S., Cvejić, S., Jocković, M., Zeremski, T., Miladinović, D., Jocić, S., Vollmann, J., 2016. Production quality of false flax (*Camelina sativa* (L.) Crantz) ‘Stepski’ seed, a new promising oilseed crop for

different uses. Proceedings of the III International Congress “Food Technology, Quality and Safety”, Novi Sad, 25-27th October 2016, pp. 296-299. Institute of Food Technology, Novi Sad.

Marmon, S., Sturtevant, D., Herrfurth, C., Chapman, K., Stymne, S., Feussner, I., 2017. Two acyltransferases contribute differently to linolenic acid levels in seed oil. *Plant Physiology* 173, 2081–2095. <https://doi.org/10.1104/pp.16.01865>.

Martarello, D. C., Almeida, A. M., Sinzker, R. C., Oliveira, D. M., Marchiosi, R., Dos Santos, W. D., Ferrarese-Filho, O., 2021. The known unknowns in lignin biosynthesis and its engineering to improve lignocellulosic saccharification efficiency. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01291-6>.

Mathai, A. E., Thomas, S., 1996. Transport of aromatic hydrocarbons through crosslinked nitrile rubber membranes. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 35, 229–253. <https://doi.org/10.1080/00222349608212383>.

Matteo, R., D’Avino, L., Ramirez-Cando, L. J., Pagnotta, E., Angelini, L. G., Spugnoli, P., Tavarini, S., Ugolini, L., Foschi, L., Lazzeri, L., 2020. Camelina (*Camelina sativa* L. Crantz) under low-input management systems in northern Italy: Yields, chemical characterization and environmental sustainability. *Italian Journal of Agronomy* 15(2), 132-143. <https://doi.org/10.4081/ija.2020.1519>.

Matthäus, B., 2002. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 3444–3452. <https://doi.org/10.1021/jf011440s>.

Matthäus, B., 2007. Oil technology. *Advances in Botanical Research* 45, 483–527. [https://doi.org/10.1016/S0065-2296\(07\)45018-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2296(07)45018-2).

Matthäus, B., Angelini, L. G., 2005. Anti-nutritive constituents in oilseed crops from Italy. *Industrial Crops and Products* 21, 89-99 .

Matthäus, B., Zubr, J., 2000. Variability of specific components in *Camelina sativa* oilseed cakes. *Industrial Crops and Products* 12, 9–18. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00040-0).

Mawhood, R., Gazis, E., de Jong, S., Hoefnagels, R., Slade, R., 2016. Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 10, 462–484. <https://doi.org/10.1002/bbb.1644>.

McDowell, D., Elliott, C. T., Koidis, A., 2017. Pre-processing effects on cold pressed rapeseed oil quality indicators and phenolic compounds. *European Journal Lipid Science Technology* 119, 1600357. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600357>.

Medović, A., Marjanović Jeromela, A., Mikić, A., 2021. An update to the La Tène plant economy in northern Serbia. *Ratararstvo i Povrtarstvo*, 58 (2), 53-65.

Meier, D., van de Beld, B., Bridgwater, A. V., Elliott, D. C., Oasmaa, A., Preto, F., 2013. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.061>.

Michailos, S., Bridgwater, A., 2019. A comparative techno-economic assessment of three bio-oil upgrading routes for aviation biofuel production. *International Journal of Energy Research* 43, 7206–7228. <https://doi.org/10.1002/er.4745>.

Midilli, A., Kucuk, H., Topal, M. E., Akbulut, U., Dincer, I., 2021. A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 25385-25412. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088>.

Mieriņa, I., Adere, L., Krasauska, K., Zoltnere, E., Skrastiņa, D. Z., Jure, M., 2017. Antioxidant properties of *Camelina sativa* oil and press-cakes. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Sciences* 71, 515–521. <https://doi.org/10.1515/prolas-2017-0089>.

Mikkonen, S., Hartikka, T., Kuronen, M., Saikkonen, P., 2013. HVO, hydrotreated vegetable oil—a premium renewable biofuel for diesel engines. 9th International Colloquium Fuels – Conventional and Future Energy for Automobiles. Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, 15–17.1.2013. In *Fuels – Mineral Oil Based and Alternative Fuels. Proceedings*. Bartz, W. J. (ed.), p. 281–291.

Miklič, V., Ovuka, J., Marjanović-Jeromela, A., Terzić, S. Jocić, S., Cvejić, S. Miladinović, D. Hladni, N., Radić, V., Ostojić, B., Jocković, M., Dušanić, N., Đorđević, V., Miladinović, J., Balešević-Tubić, S., Balalić, I. (2018): Oplemenjivanje i semenarstvo uljanih biljnih vrsta u Srbiji (Breeding and Seed Production of Oil Crops in Serbia). *Selekcija i semenarstvo*, vol XXIV (2018), broj 2, 1-9.

Miller, P., 2012. Renewable diesel production from canola and camelina. Master Thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada. <https://era.library.ualberta.ca/items/98850243-8f37-457d-b238-e7f4c38eecebe>.

- Miller, P., Kumar, A., 2013. Development of emission parameters and net energy ratio for renewable diesel from canola and camelina. *Energy* 58, 426–437. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.027>.
- Miller, P., Sultana, A., Kumar, A., 2012. Optimum scale of feedstock processing for renewable diesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 6, 188–204. <https://doi.org/10.1002/bbb.351>.
- Mladenov, V., Marjanović-Jeromela, A., Cvejić, S., Banjac, B., Vollmann, J., Jocić, S., Miladinović, D., 2017. Preliminarna karakterizacija lanika (*Camelina sativa* L.) za potrebe oplemenjivanja u Srbiji. *Selekcija i semenarstvo* 23, 57–66. <https://doi.org/10.5937/SelSem1701057M>.
- Mohammad, B. T., Al-Shannag, M., Alnaief, M., Singh, L., Singsaas, E., Alkasrawi, M., 2018. Production of multiple biofuels from whole camelina material: a renewable energy crop. *BioResources* 13, 4870–4883. <https://doi.org/10.15376/biores.13.3.4870-4883>.
- Mohan, D., Pittman, C. U., Jr., Steele, P. H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels* 20, 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- Mondor, M., Hernández-Álvarez, A. J., 2022. *Camelina sativa* composition, attributes, and applications: a review. *European Journal of Lipid Science and Technology* 124, 2100035. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202100035>.
- Monteiro de Espinosa, L., Meier, M. A. R., 2011. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! *European Polymer Journal* 47, 837–852. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020>.
- Moore, R. H., Thornhill, K. L., Weinzierl, B., Sauer, D., D’Ascoli, E., Kim, J., Lichtenstern, M., Scheibe, M., Beaton, B., Beyersdorf, A. J., Barrick, J., Bulzan, D., Corr, C. A., Crosbie, E., Jurkat, T., Martin, R., Riddick, D., Shook, M., Slover, G., Voigt, C., White, R., Winstead, E., Yasky, R., Ziemba, L. D., Brown, A., Schlager, H., Anderson, B. E., 2017. Biofuel blending reduces particle emissions from aircraft engines at cruise conditions. *Nature* 543, 411–415. <https://doi.org/10.1038/nature21420>.
- Morales, M., Quintero, J., Conejeros, R., Aroca, G., 2015. Life cycle assessment of lignocellulosic bioethanol: environmental impacts and energy balance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42, 1349–1361. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.097>.

Morineau, C., Bellec, Y., Tellier, F., Gissot, L., Kelemen, Z., Nogue, F., Faure, J. D., 2017. Selective gene dosage by CRISPR-Cas9 genome editing in hexaploid *Camelina sativa*. *Plant Biotechnology Journal* 15, 729–739. <https://doi.org/10.1111/pbi.12671>.

Moser, B. R., 2010. Camelina (*Camelina sativa* L.) oil as a biofuels feedstock: golden opportunity or false hope? *Lipid Technology* 22, 270–273. <https://doi.org/10.1002/lite.201000068>.

Moser, B. R., 2012. Biodiesel from alternative oilseed feedstocks: camelina and field pennycress. *Biofuels* 3, 193–209. <https://doi.org/10.4155/bfs.12.6>.

Moser, B. R., 2016. Fuel property enhancement of biodiesel fuels from common and alternative feedstocks via complementary blending. *Renewable Energy* 85, 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.040>.

Moser, B. R., Vaughn, S. F., 2010. Evaluation of alkyl esters from *Camelina sativa* oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel. *Bioresource Technology* 1012, 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.054>.

Moses, C.A., 2008. Comparative evaluation of semi-synthetic jet fuels. Final report. CRC Project No. AV-2-04a. New Braunfels, TX. http://www.ncfap.org/documents/biofuels_aviation/Comparison_ofSSJF-CRCFinal.pdf.

Moslavac, T., Jokić, S., Šubarić, D., Aladić, K., Vukoja, J., Price, N., 2014. Pressing and supercritical CO₂ extraction of *Camelina sativa* oil. *Industrial Crops and Products* 54, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.019>.

MPPU, 2013. Oilseeds, oils and meals, Monthly Price and Policy Update, No. 53, November 2013, http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Oilcrops/Documents/MPPU_Nov_13.pdf

Muñoz-Gutiérrez, I., Oropeza, R., Gosset, G., Martinez, A., 2012. Cell surface display of a β -glucosidase employing the type V secretion system on ethanologenic *Escherichia coli* for the fermentation of cellobiose to ethanol. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 39, 1141–1152. <http://dx.doi.org/10.1007/s10295-012-1122-0>.

Mupondwa, E., Li, X., Falk, K., Gugel, R., Tabil, L., 2016b. Techno-economic analysis of small-scale farmer-owned Camelina oil extraction as feedstock for

biodiesel production: A case study in the Canadian prairies. *Industrial Crops and Products* 90, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.042>.

Mupondwa, E., Li, X., Tabil, L., Falk, K., Gugel, R., 2016a. Technoeconomic analysis of camelina oil extraction as feedstock for biojet fuel in the Canadian Prairies. *Biomass and Bioenergy* 95, 221-234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.014>.

Muppaneni, T., Reddy, H. K., Patil, P. D., Dailey, P., Aday, C., Deng, S., 2012. Ethanolysis of camelina oil under supercritical condition with hexane as a co-solvent. *Applied Energy* 94, 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.01.023>.

Murali, G., Anusha, M., Arunkumar, M., 2020. Performance study of a single cylinder diesel engine using diesel with *Pongamia pinnata* and *Camelina sativa* seed oil blends. *Materials Today: Proceedings* 21, 206–211. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.222>.

Na, G., Aryal, N., Fatihi, A., Kang, J., Lu, C., 2018. Seed-specific suppression of ADP-glucose pyrophosphorylase in *Camelina sativa* increases seed size and weight. *Biotechnology for Biofuels* 11, 1–13. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1334-2>.

Nagl, N., Kuzmanović, B., Zanetti, F., Vollmann, J., Marjanović Jeromela, Ana., 2022. Genetic variation and relationships among spring camelina accessions of different origin. *Ratarstvo i povrtarstvo* 59(3).<https://doi.org/10.5937/ratpov59-38897>.

Nakatani, Y., Yamada, R., Ogino, C., Kondo, A., 2013. Synergetic effect of yeast cell-surface expression of cellulase and expansin-like protein on direct ethanol production from cellulose. *Microbial Cell Factories* 12, 1–7. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-12-66>.

Narasimhulu, S. B., Kirti, P. B., Bhatt, S. R., Prakash, S., Chopra, V. L., 1994. Intergeneric protoplast fusion between *Brassica carinata* and *Camelina sativa*. *Plant Cell Reports* 13, 657–660. <https://doi.org/10.1007/BF00232940>.

Natelson, R. H., Wang, W.-C., Roberts, W. L., Zering, K. D., 2015. Technoeconomic analysis of jet fuel production from hydrolysis, decarboxylation,

and reforming of camelina oil. *Biomass and Bioenergy* 75, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.02.001>.

Nde, D. B., Foncha, A. C., 2020. Optimization methods for the extraction of vegetable oils: a review. *Processes* 8, 209. <https://doi.org/10.3390/pr8020209>.

Neupane, D., Solomon, J. K. Q., Mclennon, E., Davison, J., Lawry, T., 2020. Camelina production parameters response to different irrigation regimes. *Industrial Crops and Products* 148, 112286. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112286>.

Nguemni, C., Gouix, E., Bourourou, M., Heurteaux, C., Blondeau, N., 2013. Alpha-linolenic acid: A promising nutraceutical for the prevention of stroke. *PharmaNutrition* 1, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.phanu.2012.12.002>.

Nguyen, H. T., Park, H., Koster, K. L., Cahoon, R. E., Nguyen, H., Shanklin, J., Clemente, T. C., Cahoon, E. B., 2015. Redirection of metabolic flux for high levels of omega-7 monounsaturated fatty acid accumulation in Camelina seeds. *Plant Biotechnology Journal* 13, 38–50. <https://doi.org/10.1111/pbi.12233>.

Nguyen, H. T., Silva, J. E., Podicheti, R., Macrander, J., Yang, W., Nazarens, T. J., Nam, J. W., Jaworski, J. G., Lu, C., Scheffler, B. E., Mockaitis, K., Cahoon, E. B., 2013. Camelina seed transcriptome: a tool for meal and oil improvement and translational research. *Plant Biotechnology Journal* 11, 759–769. <https://doi.org/10.1111/pbi.12068>.

Ni Eidhin, D., O'Beirne, D., 2010. Oxidative stability and acceptability of camelina oil blended with selected fish oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 112, 878–886. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900243>.

Nie, J., Wang, S., Emami, S., Falk, K., Shen, J., Reaney, M. J. T., 2016. Unusually low pour point of fatty acid methyl esters with low saturated fatty acid content. *European Journal of Lipid Science and Technology* 118, 1486–1494. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400500>.

Niehus, X. Crutz,-Le Coq, A. M., Sandoval, G., Nicaud, J.-M., Ledesma-Amaro, R., 2018. Engineering *Yarrowia lipolytica* to enhance lipid production from lignocellulosic materials. *Biotechnology for Biofuels* 11, 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1010-6>.

Nijland, J. G., Shin, H. Y., Boender, L. G., de Waal, P. P., Klaassen, P., Driessen, A. J. M., 2017. Improved xylose metabolism by a cyc8 mutant of *Saccharomyces*

cerevisiae. Applied and Environmental Microbiology 83, e00095–17. <https://doi.org/10.1128/AEM.00095-17>.

Nikolić, Lj., Džigurski, D., Ljevnaić-Mašić, B. 2019. Praktikum iz botanike. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, str. 55.

Nosal, H., Nowicki, J., Warzała, M., Nowakowska-Bogdan, E., Zarębska, M., 2015. Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil and polyglycerol. Progress in Organic Coatings 86, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.009>.

Nosal, H., Nowicki, J., Warzała, M., Semeniuk, I., Sabura, E., 2016. Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifier. Progress in Organic Coatings 101, 553-568. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.003>.

Obour, K. A., Sintim, H. Y., Obeng, E., Jeliaskov Zheljaskov, V. D., 2015. Oilseed camelina (*Camelina sativa* L. Crantz): production systems, prospects and challenges in the USA Great Plains. Advances in Plants and Agriculture Research 2, 68–76. <https://doi.org/10.15406/apar.2015.02.00043>.

Ohlson, R., 1983. Structure and physical properties of fats. AOCS Monograph, 10, 44–55.

Ohwada, T., Yokokawa, T., Kanno, Y., Hotsuki, Y., Sakamoto, T., Watanabe, K., Nakazato, K., Takeishi, Y., 2016. Vascular composition data supporting the role of N-3 polyunsaturated fatty acids in the prevention of cardiovascular disease events. Data Brief 7, 1237-1247. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2016.03.101>.

Oliveira, D. M., Mota, T. R., Salatta, F. V., Marchiosi, R., Gomez, L. D., McQueen, -Mason, S. J., Ferrarese-Filho, O., Dos Santos, W. D., 2019. Designing xylan for improved sustainable biofuel production. Plant Biotechnology Journal 17, 2225. <https://doi.org/10.1111/pbi.13150>.

Omonov, T. S., Kharraz, E., Curtis, J. M., 2017. Camelina (*Camelina sativa*) oil polyols as an alternative to Castor oil. Industrial Crops and Products 107, 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.041>.

Oni, B. A., Oluwatosin, D., 2020. Emission characteristics and performance of neem seed (*Azadirachta indica*) and camelina (*Camelina sativa*) based biodiesel in diesel engine. Renewable Energy 149, 725–734. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.012>.

- Orczewska-Dudek, S., Pietras, M., 2019. The Effect of Dietary *Camelina sativa* Oil or Cake in the Diets of Broiler Chickens on Growth Performance, Fatty Acid Profile, and Sensory Quality of Meat. *Animals* 9, 734. <https://doi.org/10.3390/ani9100734>
- Osman, A. I., Mehta, N., Elgarahy, A. M., Mahmoud, H., Amer, A., Al-Muhtaseb, A. H., Rooney, D. W., 2022. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. *Environmental Chemistry Letters* 20, 153-188. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8>.
- Özçelik, A. E., Aydoğan, H., Mustafa Acaroğlu, M., 2015. Determining the performance, emission and combustion properties of camelina biodiesel blends. *Energy Conversion and Management* 96, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.024>.
- Ozseyhan, M. E., Li, P., Na, G., Li, Z., Wang, C., Lu, C., 2018. Improved fatty acid profiles in seeds of *Camelina sativa* by artificial microRNA mediated FATB gene suppression. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 503, 621–624. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2018.06.051>.
- Ozsezen, A. N., Canakci, M., 2011. Determination of performance and combustion characteristics of a diesel engine fueled with canola and waste palm oil methyl esters. *Energy Conversion and Management* 52, 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.049>.
- Pacheco, T. F., Machado, B. R., de Moraes Júnior, W. G., Almeida, J. R. M., Gonçalves, S. B., 2021. Enhanced tolerance of *Spathaspora passalidarum* to sugarcane bagasse hydrolysate for ethanol production from xylose. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 193, 2182–2197. <https://doi.org/10.1007/s12010-021-03544-6>.
- Pagnotta, E., Ugolini, L., Matteo, R., Lazzeri, L., Foschi, L., Angelini, L. G., Tavarini, S., 2019. Exploring the *Camelina sativa* value chain: a new opportunity for bio-based products and overall crop sustainability. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* 46, 259–268.
- Pająk, P., Socha, R., Broniek, J., Królikowska, K., Fortuna, T., 2019. Antioxidant properties, phenolic and mineral composition of germinated chia, golden flax, evening primrose, phacelia and fenugreek. *Food Chemistry* 275, 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.081>.

Pak, S. C., Kay, W. B., 1972. The critical properties of binary hydrocarbon systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 11, 255267. <https://doi.org/10.1021/i160042a018>.

PANACEA. 2017-2021. A thematic network to design the penetration PATH of non-food agricultural crops into European agriculture. From 1 November 2017 to 28 February 2021. Horizon 2020, Grant Agreement 773501, <https://cordis.europa.eu/project/id/773501>.

Papapetridis, I., van Dijk, M., Dobbe, A. P., Metz, B., Pronk, J. T., van Maris, A. J. A., 2016. Improving ethanol yield in acetate-reducing *Saccharomyces cerevisiae* by cofactor engineering of 6-phosphogluconate dehydrogenase and deletion of ALD6. *Microbial Cell Factories* 15, 1–16. <https://doi.org/10.1186/s12934-016-0465-z>.

Pathak, R., Guleria, K., Kumari, A., Mehta, S. P. S., 2021. Deacidification of *Camelina sativa* L. seed oil by physisorption method and characterization of produced biodiesel. *Journal of Applied and Natural Science* 13(1):287–294. <https://doi.org/10.31018/jans.v13i1.2555>.

Pathak, R., Kumari, A., Mohsin, M., Bisht, G., Bala, M., 2018. Physicochemical assessment of *Camelina sativa* seed oil and its alkali based transesterification to study FAME profiling. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology* 6, 66–72.

Patil, P. D., Deng, S., 2009. Transesterification of *Camelina sativa* oil using heterogeneous metal oxide catalysts. *Energy and Fuels* 23, 4619–4624. <https://doi.org/10.1021/ef900362y>.

Patil, P. D., Gude, V. G., Camacho, L. M., Deng, S., 2010a. Microwave-assisted catalytic transesterification of *Camelina sativa* oil. *Energy and Fuels* 24, 1298–1304. <https://doi.org/10.1021/ef9010065>.

Patil, P. D., Gude, V. G., Deng, S., 2009. Biodiesel production from *Jatropha curcas*, waste cooking, and *Camelina sativa* oils. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 10850–10856. <https://doi.org/10.1021/ie901146c>.

Patil, P. D., Gude, V. G., Deng, S., 2010b. Transesterification of *Camelina sativa* oil using supercritical and subcritical methanol with cosolvents. *Energy and Fuels* 24, 746–751. <https://doi.org/10.1021/ef900854h>.

Patil, P., Gude, V. G., Pinappu, S., Deng, S., 2011. Transesterification kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave

heating conditions. *Chemical Engineering Journal* 168, 1296–1300. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.030>.

Patricelli, A., Assogna, A., Casalaina, A., Emmi, E., Sodini, G., 1979. Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* 56, 136–142.

Paulose, B., DaCosta, M., Normanly, J., Parkash, O., Snell, K., Schnell, D. J., 2014. Approaches to increase carbon capture and redistribution to fuel molecules and co-products in *Camelina sativa*. Proceedings of the 53rd Annual Meeting of the Phytochemical Society of North America. Aug 9–13, 2014, Symposium IV. Renewable petrofuel from plants, NC State University, Raleigh, USA, K-13, p. 47.

Pearlson, M. N., 2011. A techno-economic and environmental assessment of hydro-processed renewable distillate fuels. Master thesis. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/65508>.

Pearlson, M., Wollersheim, C., Hileman, J., 2013. A techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production. *Biofuels Bioproducts Biorefining* 7, 89–96. <https://doi.org/10.1002/bbb.1378>.

Pekel, A. Y., Kim, J. I., Chapple, C., Adeola, O., 2015. Nutritional characteristics of camelina meal for 3-week-old broiler chickens. *Poultry Science* 94, 371–378. <https://doi.org/10.3382/ps/peu066>.

Perea, A., Kelly, T., Hangun–Balkir, Y., 2016. Utilization of waste seashells and *Camelina sativa* oil for biodiesel synthesis. *Green Chemistry Letters and Reviews* 9, 27–32. <https://doi.org/10.1080/17518253.2016.1142004>.

Perera, S. P., McIntosh, T., Coutu, C., Tyler, R. T., Hegedus, D. D., Wanasundara, J. P. D., 2022. Profiling and characterization of *Camelina sativa* (L.) Crantz meal proteins. *Journal of American Oil Chemists' Society*. <https://doi.org/10.1002/aocs.12634>.

Perez, E. E., Carelli, A. A., Crapiste, G. H., 2011. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. *Journal of Food Engineering* 105, 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.025>.

Pernak, J., Łęgosz, B., Klejdysz, T., Marcinkowska, K., Rogowski, J., Kurasiak-Popowska, D., Stuper-Szablewska, K., 2018. Ammonium bio-ionic liquids based

on camelina oil as potential novel agrochemicals. RSC Advances 8, 28676–28683. <https://doi.org/10.1039/C8RA03519A>.

Pietras, M. P., Orczewska-Dudek, S., 2013. The Effect of Dietary *Camelina Sativa* Oil on Quality of Broiler Chicken Meat. Annals Animal Science 13, 869-882. <https://doi.org/10.2478/aoas-2013-0059>.

Pilgeram, A. L., Sands, D. C., Boss, D., Dale, N., Wichman, D., Lamb, P., Lu, C., Barrows, R., Kirkpatrick, M., Thompson, B., Johnson, D. L., 2007. *Camelina sativa*, A Montana omega-3 and fuel crop. In: Issues in new crops and new uses. Janick, J., Whipkey, A. (eds.). ASHS Press, Alexandria, VA.

Pinzi, S., Gandía, L. M., Arzamendi, G., Ruiz, J. J., Dorado, M. P., 2011a. Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperature and glycerides conversion to biodiesel during transesterification. Bioresource Technology 102, 1044–1050. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.029>.

Pinzi, S., Mata-Granados, J. M., Lopez-Gimenez, F. J., Luque de Castro, M. D., Dorado, M. P., 2011b. Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization. Bioresource Technology 102, 1059–1065. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.050>.

Popa, A.-L., Drume, V., Niță, R.-A., Florea, M.-A., Olariu, L., Jurcoane, Ș., Cristea, S., 2019. A physico-chemical characterization of oil from *Camelina sativa* seeds grown in Romania. Romanian Biotechnological Letters 24, 776–782. <https://doi.org/10.25083/rbl/24.5/776.782>.

Poudel, S., Aryal, N., Lu, C., 2015. Identification of microRNAs and transcript targets in *Camelina sativa* by deep sequencing and computational methods. PloS One 10, e0121542. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0121542>.

Prasifka, J. R., Wallis, C. M., 2019. Concentrations of sunflower phenolics appear insufficient to explain resistance to floret- and seed-feeding caterpillars. Arthropod–Plant Interactions 13, 915-921. <https://doi.org/10.1007/s11829-019-09706-y>.

Prodanović, S., Šurlan Momirović, G., Zorić, D., Savić, M. 2017. Biološki i molekularni markeri u oplemenjivanju. Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu.

- Prueksakorn, K., Gheewala, S. H., 2006. Energy and greenhouse gas implications of biodiesel production from *Jatropha curcas* L., In Proceedings of the 2nd Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment, pp. 21–23.
- Prussi, M., O'Connell, A., Lonza, L., 2019. Analysis of current aviation biofuel technical production potential in EU28. *Biomass and Bioenergy* 130, 105371. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105371>.
- Przybylski R. (2005). Flax oil and high linolenic oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol. 2. Bailey, A. E., Shahidi, F. (eds.). John Wiley & Sons Inc. pp. 281-301.
- Przybylski, R., Mag, T., Eskin, N. A. M., McDonald, B. E. Canola oil. (2005). Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol. 2. Bailey, A. E., Shahidi, F. (eds.). John Wiley & Sons Inc. pp. 61-121.
- Przysowa, R., Gawron, B., Bialecki, T., 2021. Performance and emissions of a microturbine and turbofan powered by alternative fuels. *IOP Series Materials Science and Engineering* 1024, 012063. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1024/1/01206>
- Putnam, D. H., Budin, J. T., Field, L. A., Breene, W. M., 1993. Camelina: a promising low-input oilseed. In: *New Crops*, Janick J., Simon J. E. (eds.), Wiley, New York, pp. 314–322.
- Puzio, I., Graboś, D., Bieńko, M., Radzki, R. P., Nowakiewicz, A., Kosior-Korzecka, U., 2021. Camelina Oil Supplementation Improves Bone Parameters in Ovariectomized Rats. *Animals* 11, 1343. <https://doi.org/10.3390/ani11051343>.
- Qiao, K., Wasylenko, M., Zhou, K., Xu, P., Stephanopoulos, G., 2017. Lipid production in *Yarrowia lipolytica* is maximized by engineering cytosolic redox metabolism. *Nature Biotechnology* 35, 173–177. <https://doi.org/10.1038/nbt.3763>.
- Qiu, Z, Jiang, R.. 2017. Improving *Saccharomyces cerevisiae* ethanol production and tolerance via RNA polymerase II subunit Rpb7. *Biotechnology for Biofuels* 10, 1–13. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0806-0>.
- Quezada, N., Cherian, G., 2012. Lipid characterization and antioxidant status of the seeds and meals of *Camelina sativa* and flax. *European Journal of Lipid Science and Technology* 114, 974–982. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100298>.

Rabé, E. L. M., 2005. *Jatropha* oil in compression ignition engines - effects on the engine, environment and Tanzania as supplying country. Master Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherland.

Raczyk, M., Popis, E., Kruszewski, B., Ratusz, K., Rudzinska, M., 2016. Physicochemical quality and oxidative stability of linseed (*Linum usitatissimum*) and camelina (*Camelina sativa*) cold-pressed oils from retail outlets European Journal Lipid Science Technology 118, 834-839. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500064>.

Radisek, S., Ceh, B., Oset Luskar, M., Jakse, J., Javornik, B., 2014. First report of downy mildew caused by *Hyaloperonospora camelinae* on *Camelina sativa* in Slovenia. Plant Disease 98, 1439. <https://doi.org/10.1094/PDIS-05-14-0459-PDN>.

Raheman, H., 2012. *Jatropha*s. In: Handbook of bioenergy crop plants. Kole, C., Joshi, C. P., Shonnard, D. R. (eds.), CRC Press, Boca Raton, London, New York. pp. 316–349.

Rahimi, T., Kahrizi, D., Feyzi, M., Ahmadvandi, H. R., Mostafaei, M. 2021. Catalytic performance of MgO/Fe₂O₃-SiO₂ core-shell magnetic nanocatalyst for biodiesel production of *Camelina sativa* seed oil: Optimization by RSM-CCD method. Industrial Crops and Products, 159, 113065. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113065>

Ratanapariyanuch, K., Ciancy, J., Emami, S., Cutler, J., Reaney, M. J. T., 2013. Physical, chemical, and lubricant properties of Brassicaceae oil. European Journal of Lipid Science and Technology 115, 1005–1012. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200422>.

Rathore, V., Newalkar, B. L., Badoni, R. P., 2016. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes, Energy for Sustainable Development 31, 24–49, <http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2015.11.003>.

Ratusz, K., Symoniuk, E., Wroniak, M., Rudzinska, M., 2018. Bioactive compounds, nutritional quality and oxidative stability of cold-pressed camelina (*Camelina sativa* L.) oils. Applied Sciences 8, 2606. <https://doi.org/10.3390/app8122606>.

Reimer, J. J., Zheng, X., 2017. Economic analysis of an aviation bioenergy supply chain. Renewable and Sustainable Energy Reviews 77, 945–954. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.036>.

Rękas, A., Wroniak, M., Szterk, A., 2016. Characterization of some quality properties and chemical composition of cold-pressed oils obtained from different rapeseed varieties cultivated in Poland. *Polish Journal of Natural Sciences* 31, 249–261.

Restuccia, A., 2014. Renewable energy in Sicily: Sizing of a plant for biogas production and energetic assessment of biodiesel production from oilseed crops. PhD thesis. The University of Catania, Catania, Italy, <http://archivia.unict.it/handle/10761/1486>.

Resurreccion, E. P., Roostaei, J., Martin, M. J., Maglinao, R. L., Zhang, Y., Kumar, S., 2021. The case for camelina-derived aviation biofuel: Sustainability underpinnings from a holistic assessment approach. *Industrial Crops and Products* 170, 113777. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113777>.

Retka Schill, S., 2009. Camelina meal approved for feedlot cattle. *Biodiesel Magazine*. <http://www.biodieselmagazine.com/articles/3837/camelinameal-approved-for-feedlot-cattle>.

Righini, D., Zanetti, F., Monti, A., 2016. The bio-based economy can serve as the springboard for camelina and crambe to quit the limbo. *OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids* 23, D504. <https://doi.org/10.1051/ocl/2016021>.

Robinson, R., 1987. Camelina: a useful research crop and a potential oilseed crop. Technical bulletin. Agricultural Experiment Station, University of Minnesota, 579.

Rode, J., 2002. Study of autochthon *Camelina sativa* (L.) Crantz in Slovenia. *Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants* 9, 313–318.

Rodrigues, J. S., Lindberg, P., 2021. Metabolic engineering of *Synechocystis* sp. PCC 6803 for improved bisabolene production. *Metabolic Engineering Communications* 12, e00159. <https://doi.org/10.1016/j.mec.2020.e00159>.

Rokni, K., Mostafaei, M., Dehghani Soufi, M., Kahrizi, D., 2022. Microwave-assisted intensification of transesterification reaction for biodiesel production from camelina oil: optimization by Box-Behnken design. *Bioresource Technology Reports* 17, 100928. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100928>.

Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., Bajohr, S., 2016. Review on methanation - From fundamentals to current projects. *Fuel* 166, 276-296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.

- Rosen, G., Dolecal, R. E., Colvin, M. A., George, R. D., 2014. Preliminary ecotoxicity assessment of new generation alternative fuels in seawater. *Chemosphere* 104, 265–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.023>.
- Roth, A., Schmidt, P., 2017, Power-to-Liquids: A new pathway to renewable jet fuel. Seminar on Alternative Fuels, International Civil Aviation Organization (ICAO), 8-9 February, Montreal, Canada.
- Ruiz-Lopez, N., Haslam, R. P., Napier, J. A., Sayanova, O., 2014. Successful high-level accumulation of fish oil omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids in a transgenic oilseed crop. *Plant J* 77,198-208. <https://doi.org/10.1111/tpj.12378>.
- Russo, R., Reggiani, R., 2012. Antinutritive compounds in twelve *Camelina sativa* genotypes. *American Journal of Plant Sciences* 3, 1408–1412. <https://doi.org/10.4236/ajps.2012.310170>.
- Saastamoinen, M., Eurola, M., Hietaniemi, V., 2016. Oil, Protein, Chlorophyll, cadmium and lead contents of seeds in oil and fiber flax (*Linum usitatissimum* L.) cultivars and in oil hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivar FGINola cultivated in southwestern part of Finland. *Journal of Food Chemistry and Nanotechnology* 2(2), 73-76. <http://dx.doi.org/10.17756/jfcn.2016-013>.
- Sáez-Bastante, J., Ortega-Román, C., Pinzi, S., Lara-Raya, F. R., Leiva-Candia, D. E., Dorado, M. P., 2015. Ultrasound-assisted biodiesel production from *Camelina sativa* oil. *Bioresource Technology* 185, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.090>.
- Sáez-Bastante, J., Pinzi, S., Arzamendi, G., Luque de Castro, M. D., Priego-Capote, F., Dorado, M. P., 2014. Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating. *Fuel* 125, 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.066>.
- Salminen, H., Estevez, M., Kivikari, R., Heinonen, M., 2006. Inhibition of protein and lipid oxidation by rapeseed, camelina and soy meal in cooked pork meat patties. *European Food Research and Technology* 223(4), 461-468. <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0225-5>.
- Salminen, H., Heinonen, M., 2008. Plant phenolics affect oxidation of tryptophan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 7472–7481. <https://doi.org/10.1021/jf800708t>.

Sarv, V., Trass, O., Diosady, L. L., 2017. Preparation and Characterization of *Camelina sativa* Protein Isolates and Mucilage. Journal of the American Oil Chemists' Society 94 (10), 1279-1285. <https://doi.org/10.1007/s11746-017-3031-x>.

Saskatchewan. (2020). Camelina. Camelina Fact Sheet. <https://www.saskatchewan.ca/business/agriculture-natural-resources-and-industry/agribusiness-farmers-and-ranchers/crops-and-irrigation/field-crops/oilseeds/camelina>.

Saxena, D. K., Sharma, S. K., Sambhi, S. S., 2011. Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction. Grasas Aceites 62, 198–205. <https://doi.org/10.3989/gya.090210>.

Schaufler, D., 2013. Cleaning and storage of oilseed. Penn State College of Agricultural Science. <https://extension.psu.edu/cleaning-and-storage-of-oilseed>.

Schmid, O., Padel, S., Levidow, L., 2012. The bio-economy concept and knowledge base in a public goods and farmer perspective. Bio-based and Applied Economics 1, 47-63. https://orgprints.org/id/eprint/20942/1/SCHMID_BAE_2012_10770-18316-1-PB.pdf.

Schnepf, R., Yacobucci, B. D., 2013. Renewable fuel standard (RFS): overview and issues. CRS Report for Congress R40155, Congressional Research Service. <https://sgp.fas.org/crs/misc/R40155.pdf>.

Schröder, O., Bünger, J., Munack, A., Knothe, K., Krahl, J., 2013. Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. Fuel 103, 414–420. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.050>.

Schuster, A., Friedt, W., 1998. Glucosinolate content and composition as parameters of quality of *Camelina* seed. Industrial Crops and Products 7, 297–302. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)00061-7).

Schwab, U. S., Lankinen, M. A., de Mello, V. D., Manninen, S. M., Kurl, S., Pulkki, K. J., Laaksonen, D. E., Erkkilä, A. T., 2018. *Camelina sativa* Oil, but not Fatty Fish or Lean Fish, Improves Serum Lipid Profile in Subjects with Impaired Glucose Metabolism—A Randomized Controlled Trial. Molecular Nutrition Food Research 62, 1700503. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201700503>.

Seber, G., Malina, R., Pearlson, M. N., Olcay, H., Hileman, J. I., Barrett, S. R. H., 2014. Environmental and economic assessment of producing hydroprocessed jet

and diesel fuel from waste oils and tallow. *Biomass Bioenergy* 67, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.024>.

Séguin-Swartz, G., Eynck, C., Gugel, R. K., Strelkov, S. E., Olivier, C. Y., Li, J. L., Klein-Gebbinck, H., Borhan, H., Caldwell, C. D., Falk, K. C., 2009. Diseases of *Camelina sativa* (false flax). *Canadian Journal of Plant Pathology* 31, 375–386. <https://doi.org/10.1080/07060660909507612>.

Sendžikienė, E., Makarevičienė, V., Kalenska, S., 2012. Exhaust emissions from the engine running on multi-component fuel. *Transport* 27, 111–117. <https://doi.org/10.3846/16484142.2012.690138>.

ShabbirHussain, M., Wheeldon, .I, Blenner, M. A., 2017. A strong hybrid fatty acid inducible transcriptional sensor built from *Yarrowia lipolytica* upstream activating and regulatory sequences. *Biotechnology Journal* 12, 1700248. <http://dx.doi.org/10.1002/biot.201700248>. Epub 2017.

Sharma, N., Meher, L. C., Chandra, K., Kumari, A., Bala, M., 2021. Chemical modification of camelina oil based unsaturated fatty acid for renewable biolubricant base stock. *Asian Journal Chemistry* 33, 37-42. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2021.22910>.

Sharma, R. V., Baroi, C., Dalai, A. K., 2014. Production of biodiesel from unrefined canola oil using mesoporous sulfated Ti-SBA-15 catalyst. *Catalysis Today* 237, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.005>.

Sharma, V., Joshi, A., Ramawat, K. G., Apopa, J., 2017. Bioethanol production from halophytes of thar desert: a “green gold. In: *Environment at crossroads: Challenges, dynamics and Solutions*. Basu, S.K., Zandi, P., Chalaras, S.K. (eds.). Guilan Prov., Iran: Haghshenass Publishing. p. 219–235.

Shen, H., Li, Q., Yu, X., 2020. Lipid production by *Rhodotorula glutinis* in continuous cultivation with a gravity sedimentation system. *Indian Journal of Microbiology* 60, 246–250. <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00849-3>.

Shi, S., Choi, Y. W., Zhao, H., Tan, M. H., Ang, E. L., 2017. Discovery and engineering of a 1-butanol biosensor in *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology* 245, 1343–1351. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.114>.

Shila, J., Johnson, M. E., 2021. Techno-economic analysis of Camelina-derived hydroprocessed renewable jet fuel within the US context. *Applied Energy* 287, 116525. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116525>.

Shin, H. Y., Nijland, J. G., de Waal, P. P., Driessen, A. J. M., 2017. The amino-terminal tail of Hxt11 confers membrane stability to the Hxt2 sugar transporter and improves xylose fermentation in the presence of acetic acid. *Biotechnology and Bioengineering* 114, 1937–1945. <https://doi.org/10.1002/bit.26322>.

Shonnard, D. R., Williams, L., Kalnes, T. N., 2010. Camelina-derived jet fuel and diesel: sustainable advanced biofuels. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 29, 382–392. <https://doi.org/10.1002/ep.10461>.

Shukla, V., Dutta, P., Artz, W., 2002. Camelina oil and its unusual cholesterol content. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 965–969. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0588-1>.

Simacek, P., Kubicka, D., Kubicková, I., Homola, F., Pospisil, M., Chudoba, J., 2011. Premium quality renewable diesel by hydroprocessed of sunflower oil. *Fuel* 90, 2473–2479. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.013>.

Sindelar, A. J., Schmer, M. R., Gesch, R. W., Forcella, F., Eberle, C. A., Thom, M. D., Archer, D. W., 2017. Winter oilseed production for biofuel in the US Corn Belt: opportunities and limitations. *GCB Bioenergy* 9, 508–524. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12297>.

Singh, B. K., Bala, M., Rai, P. K., 2014. Fatty acid composition and seed meal characteristics of *Brassica* and allied genera. *National Academy Science Letters* 37, 219–226. <https://doi.org/10.1007/s40009-014-0231-x>.

Singh, R., Bollina, V., Higgins, E. E., Clarke, W. E., Eynck, C., Sidebottom, C., Gugel, R., Snowdon, R., Parkin, I. A., 2015. Single nucleotide polymorphism identification and genotyping in *Camelina sativa*. *Molecular Breeding* 35, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11032-015-0224-6>.

Singh, S. P., Sachan, G. C., 1997. Effect of different temperatures and host plants on the developmental behavior of mustard sawfly, *Athalia proxima*. *Indian Journal of Entomology* 59, 34–40.

Sintim, H. Y., Zheljzkov, V. D., Obour, A. K., Garcia y Garcia, A., 2016. Managing harvest time to control pod shattering in oilseed camelina. *Agronomy Journal* 108, 656–661. <https://doi.org/10.2134/agronj2015.0300>.

Sivakumar, D., Sakthikumar, R., Raghunandan, B. N., Hu, J. T. C., Puri, S. K., Jain, A. K., 2015. Atomization characteristics of camelina-based alternative

aviation fuels discharging from dual-orifice injector. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 137, e081503. <http://dx.doi.org/10.1115/1.4029426>.

Sizova, N. V., Pikulev, I. V., Chikunova, T. M., 2003. Fatty acid composition of *Camelina sativa* (L.) Crantz oil and the selection of an optimal antioxidant. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2, 27–31.

Snåre, M., Kubicková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Murzin, D. Y., 2006. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 5708–5715. <http://dx.doi.org/10.1021/ie060334i>.

So, G. C., Macdonald, D.G., 1986. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). *Canadian Journal Chemical Engineering* 64, 80–86. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640112>.

Soares, L. B., Bonan, C. I. D. G., Biazi, L. E., Dionísio, S. R., Bonatelli, M. L., Andrade, A. L. D., Renzano, E. C., Costa, A. C., Ienczak, J. L., 2020. Investigation of hemicellulosic hydrolysate inhibitor resistance and fermentation strategies to overcome inhibition in non-*Saccharomyces* species. *Biomass and Bioenergy* 137, 105549. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105549>.

Sobko, O., Zikeli, S., Claupein, W., Gruber, S., 2020. Seed yield, seed protein, oil content, and agronomic characteristics of soybean (*Glycine max* L. Merrill) depending on different seeding systems and cultivars in Germany. *Agronomy* 10, 1020. <https://doi.org/10.3390/agronomy10071020>.

Soma, Y., Inokuma, K., Tanaka, T., Ogino, C., Kondo, A., Okamoto, M., Hanai, T., 2012. Direct isopropanol production from cellobiose by engineered *Escherichia coli* using a synthetic pathway and a cell surface display system. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 114, 80–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2012.02.019>.

Soriano, Jr. N. U., Narani, A., 2012. Evaluation of biodiesel derived from *Camelina sativa* oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 89, 917–923. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1970-1>.

Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F., Hernández-Loyo, F. J., 2012. Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels. In: Hydrogenation. Karamé, I. (ed.), IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/48710>. <https://www.intechopen.com/books/hydrogenation/hydroconversion-of-triglycerides-into-green-liquid-fuels>.

Sprague, M., Dick, J. R., Tocher, D. R., 2016. Impact of sustainable feeds on omega-3 long-chain fatty acid levels in farmed Atlantic salmon, 2006–2015. *Sci Rep.* 21892.

Srivastava, P., Young, H. M., Marois, J. J., Wright, D. L., Dankers, H., Dufault, N. S., Harmon, P. F., 2012. First report of downy mildew (*Hyaloperonospora camelinae*) on *Camelina sativa* in Florida. *Plant Disease* 96, 1692. <https://doi.org/10.1094/PDIS-04-12-0358-PDN>.

Stamenković, O. S., Djalović, I. G., Kostić, M. D., Mitrović, P. M., Veljković, V. B., 2018b. Optimization and kinetic modeling of oil extraction from white mustard (*Sinapis alba* L.) seeds. *Industrial Crops and Products* 121, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.001>.

Stamenković, O. S., Gautam, K., Singla-Pareek, S., Dhankher, O. P., Djalović, I. G., Kostić, M. D., Mitrović, P. M., Pareek A., Veljković, V. B., 2021. Biodiesel production from camelina oil: present status and future perspectives. *Food and Energy Security* 00:e340. <https://DOI:10.1002/fes3.340>.

Stamenković, O. S., Kostić, M. D., Radosavljević, D. B., Veljković, V. B., 2018a. Comparison of Box-Behnken, face central composite and full factorial designs in optimization of hempseed oil extraction by *n*-hexane: a case study. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 62, 359–367. <https://doi.org/10.3311/PPch.11448>.

Stamenković, O. S., Kostić, M. D., Tasić, M. B., Djalović I. G., Mitrović P. M., Biberdžić, M. O., Veljković, V. B., 2020. Kinetic, thermodynamic and optimization study of the corn germ oil extraction process. *Food and Bioproducts Processing* 120, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.12.013>.

Stamenković, O. S., Todorović, Z. B., Veljković, V. B., 2014. A kinetic study of sunflower oil methanolysis catalyzed by barium hydroxide. *Chemical Engineering Technology* 37, 2143–2151. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300685>.

Starck, L., Pidol, L., Jeuland, N., Chapus, T., Bogers, P., Bauldreay, J., 2016. Production of hydroprocessed esters and fatty acids (HEFA) – optimisation of process yield. *Oil Gas Science and Technology* 71 (10), 1–13. <https://doi.org/10.2516/ogst/2014007>.

Statista, 2022. Global production of vegetable oils from 2000/01 to 2019/20 (in million metric tons). Statista Research Department. <https://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001>.

Steen, E. J., Kang, Y., Bokinsky, G., Hu, Z., Schirmer, A., McClure, A., del Cardayre, S. B., Keasling, J. D., 2010. Microbial production of fatty-acid derived fuels and chemicals from plant biomass. *Nature* 463, 559–562. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08721>.

Steinke, G., Rita Kirchhoff, R., Mukherjee, K. D., 2000. Lipase-catalyzed alcoholysis of crambe oil and camelina oil for the preparation of long-chain esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 361–366. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0059-8>.

Stojković I. J., Banković-Ilić I. B., Veličković A. V., Avramović J. M., Stamenković O. S., Povrenović D. S., Veljković V. B., 2016a. Waste lard methanolysis catalyzed by KOH at moderate temperatures. *Chemical Engineering Technology* 39, 741–750. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400705>.

Stojković, I. J., Miladinović, M. R., Stamenković, O. S., Banković-Ilić, I. B., Povrenović, D. S., Veljković, V. B., 2016b. Biodiesel production by methanolysis of waste lard from piglet roasting over quicklime. *Fuel*, 182, 454–466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.014>.

Stolarski, M. J., Krzyżaniak, M., Kwiatkowski, J., Tworkowski, J., Szczukowski, S., 2018. Energy and economic efficiency of camelina and crambe biomass production on a large-scale farm in north-eastern Poland. *Energy* 150, 770–780. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.03.021>.

Stolarski, M. J., Krzyżaniak, M., Tworkowski, J., Załuski, D., Kwiatkowski, J., Szczukowski, S., 2019. Camelina and crambe production – Energy efficiency indices depending on nitrogen fertilizer application. *Industrial Crops and Products* 137, 386–395. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.047>.

Stratton, R. W., Wong, H. M., Hileman, J. I., 2010. Life cycle greenhouse gas emissions from alternative jet fuels. PARTNER (Partnership for Air Transportation Noise and Emissions Reduction), Cambridge.

Stroescu, M., Stoica, A., Parvulescu, O. C., Avram, M., Dobre, T., 2015. A shrinking core model for seeds oil extraction with particularization to Camelina oil

separation. *Chemical Engineering Research and Design* 97, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.03.007>.

Sun, S., Zhang, L., Meng, X., Ma, C., Xin, Z., 2014a. Biodiesel production by transesterification of corn oil with dimethyl carbonate under heterogeneous base catalysis conditions using potassium hydroxide. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 50, 99–107. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0495-3>.

Sun, Y., Ponnusamy, S., Muppaneni, T., Reddy, H. K., Patil, P. D., Li, C., Jiang, L., Deng, S., 2014b. Optimization of high-energy density biodiesel production from *Camelina sativa* oil under supercritical 1-butanol conditions. *Fuel* 135, 522–529. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.072>.

Sun, Y., Ponnusamy, S., Muppaneni, T., Reddy, H. K., Wang, J., Zeng, Z., Deng, S., 2015. Transesterification of *Camelina sativa* oil with supercritical alcohol mixtures. *Energy Conversion and Management* 101, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.056>.

Sun, Y., Reddy, H. K., Muppaneni, T., Ponnusamy, S., Patil, P. D., Li, C., Jiang, L., Deng, S., 2014c. A comparative study of direct transesterification of camelina oil under supercritical methanol, ethanol and 1-butanol conditions. *Fuel* 135, 530–536. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.070>.

Suresh, M., Jawahar, C. P. Richard, A., 2018. A review on biodiesel production, combustion, performance, and emission characteristics of non-edible oils in variable compression ratio diesel engine using biodiesel and its blends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 92, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.048>.

Swinnen, S., Henriques, S. F., Shrestha, R., Ho, P.-W., Sá-Correia, Nevoigt, E., 2017. Improvement of yeast tolerance to acetic acid through Haal transcription factor engineering: towards the underlying mechanisms. *Microbial Cell Factories* 16, 1–15. <https://doi.org/10.1186/s12934-016-0621-5>.

Szpunar-Krok, E., Wondołowska-Grabowska, A., Bobrecka-Jamro, D., Janczak-Pieniazek, M., Kotecki, A., Kozak, M., 2021. Effect of Nitrogen Fertilisation and Inoculation with *Bradyrhizobium japonicum* on the Fatty Acid Profile of Soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) Seeds. *Agronomy* 11, 941. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050941>.

Szterk, A., Roszko, M., Sosinska, E., Derewiaka, D., Lewicki, P. P., 2010. Chemical composition and oxidative stability of selected plant oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87, 637–645. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1539-4>.

Szydłowska-Czerniak, A., Bartkowiak-Broda, I., Karlović, I., Karlovits, G., Szlyk, E., 2011. Antioxidant capacity, total phenolics, glucosinolates and colour parameters of rapeseed cultivars. *Food Chemistry* 127, 556–563. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.040>.

Tanaka, T., Kondo, A., 2015. Cell surface engineering of industrial microorganisms for biorefining applications. *Biotechnology Advances* 33, 1403–1411. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.06.002>

Tang, H., Wang, J., Wang, S., Shen, Y., Petranovic, D., Hou, J., Bao, X., 2018. Efficient yeast surface-display of novel complex synthetic cellulosomes. *Microbial Cell Factories* 17, 1–13. <http://dx.doi.org/10.1186/s12934-018-0971-2>.

Tao, L., Milbrandt, A., Zhang, Y., Wang, W-C., 2017. Techno-economic and resource analysis of hydroprocessed renewable jet fuel. *Biotechnology for Biofuels* 10, 261. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0945-3>.

Taylor, D. C., Smith, M. A., Fobert, P., Mietkiewska, E., Weselake, R. J., 2011. Plant systems. Metabolic engineering of higher plants to produce bio-industrial oils. In: *Comprehensive Biotechnology*, vol. 4, 2nd ed., Moo-Young, M. (ed.), Elsevier, Amsterdam, Boston, pp. 67–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00256-7>.

Technavio, 2018. Global Camelina Oil Market 2018–2022. <https://www.technavio.com/report/camelina-oil-market-industry-analysis> (pristupljeno 08.04.2020).

Technavio, 2020. Camelina Oil Market by Application and Geography - Forecast and Analysis 2020–2024. <https://www.technavio.com/report/camelina-oil-market-industry-analysis> (pristupljeno 08.04.2020).

Terpinc P., Čeh B., Ulrih N. P., Abramovič, H., 2012a. Studies of the correlation between antioxidant properties and the total phenolic content of different oil cake extracts. *Industrial Crops and Products* 39, 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.023>.

Terpinc, P., Polak, T., Makuc, D., Ulrih, N. P., Abramović, H., 2012b. The occurrence and characterisation of phenolic compounds in *Camelina sativa* seed, cake and oil. *Food Chemistry* 131, 580–589. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.033>.

Tetteh, E. T., de Koff, J. P., Pokharel, B., Link, R., Robbins, C., 2019. Effect of winter canola cultivar on seed yield, oil, and protein content. *Agronomy Journal* 111, 2811–2820. <https://doi.org/10.2134/agronj2018.08.0494>.

Tewari, D. N., 2007. *Jatropha & biodiesel*. 1st ed. Ocean Books Ltd, New Delhi, India.

Tilman, D., Hill, J., Lehman, C., 2006. Carbon-negative biofuels from low-input high-diversity grassland biomass. *Science* 314(5805), 1598–1600. <https://doi.org/10.1126/science.1133306>.

Todorović, Z. B., Stamenković, O. S., Stamenković, S. I., Avramović, M. J., Veličković, V. A., Banković-Ilić, B. I., Veljković, V. B., 2013. The effects of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Fuel* 107, 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.049>.

Toldrá-Reig F., Mora L., Toldrá F., 2020. Trends in biodiesel production from animal fat waste. *Applied Sciences* 10, 3644. <https://doi.org/10.3390/app10103644>.

Topallar, H., Geçgel, Ü., 2000. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions. *Turkish Journal of Chemistry* 24, 247–253.

Toyes-Vargas, E. A., Parrish, C. C., Viana, M. T., Carreón-Palau, L., Magallón-Servín, P., Magallón-Barajas, F. J., 2020. Replacement of fish oil with camelina (*Camelina sativa*) oil in diets for juvenile tilapia (var. GIFT *Oreochromis niloticus*) and its effect on growth, feed utilization and muscle lipid composition. *Aquaculture* 523, 735177. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735177>.

Traka, M. H., 2016. Health benefits of glucosinolates. *Advances in Botanical Research* 80, 247–279. <https://doi.org/10.1016/bs.abr.2016.06.004>.

Trejo-Zarrage F, de Jesus Hernandez-Loyod F, Sotelo-Boyás R., 2012. Hydro conversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In: Hydrogenation, Karamé, I, (ed.), . INTECH, Rijeka.

Тротер, Д.З., Тодоровић, З.Б., Ђорђевић, Б. С., Стаменковић, О. С., Вељковић, В. Б., 2021. Примена јонских течности и еутектичких растварања у

производњи биодизела. Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу, Огранак Српске академије наука и уметности у Нишу, Лесковац.

Tsai, Y. Y., Ohashi, T., Wu, C. C., Bataa, D., Misaki, R., Limtong, S., Fujiyama, K., 2019. Delta-9 fatty acid desaturase overexpression enhanced lipid production and oleic acid content in *Rhodospiridium toruloides* for preferable yeast lipid production. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 127, 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.09.005>.

Tsegaye, B., Balomajumder, C., Roy, P., 2019. Microbial delignification and hydrolysis of lignocellulosic biomass to enhance biofuel production: an overview and future prospect. *Bulletin of the National Research Centre* 43, 51. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0094-x>.

Ugrenović, V., Filipović, V., Jevremović, S. Marjanović Jeromela, A., Popović, V., Buntić, A., Delić, D., 2019. Kupusnjače u pokrovnim usevima. *Selekcija i semenarstvo* 15, 1–8. <https://doi.org/10.5937/SelSem1901001M>.

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (1995), vol A 10, Fats and oils, VCH, Weinheim. http://www.dgfett.de/material/physikalische_eigenschaften.pdf.

UNTWIST, 2020-2025. Uncover and promote tolerance to temperature and water stress in *Camelina sativa*. From 1 September 2020 to 31 August 2025. Horizon 2020, Grant agreement 862524. <https://cordis.europa.eu/project/id/862524>.

Usher, S., Han, L., Haslam, R. P., Michaelson, L. V., Sturtevant, D., Aziz, M., Chapman, K. D., Sayanoval, O., Napier, J. A., 2017. Tailoring seed oil composition in the real world: optimising omega-3 long chain polyunsaturated fatty acid accumulation in transgenic *Camelina sativa*. *Scientific Reports* 7, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06838-0>.

Varman, A. M., Xiao, Y., Pakrasi, H. B., 2013. Metabolic Engineering of *synechocystis* sp. Strain PCC 6803 for isobutanol production. *Applied and Environmental Microbiology* 79, 908–914. <https://doi.org/10.1128/AEM.02827-12>.

Vásquez, M. C., Eduardo Silva, E. E., Castillo, E. F., 2017. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy* 105, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.07.008>.

Veljković, V. B., Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S., 2015. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49, 500-516; . <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.097>.

Veljković, V. B., Kostić, M-, Stamenković, O. S., 2022. Camelina seed harvesting, storing, pretreating, and processing to recover oil: a review. *Industrial Crops and Products* 178, 114539. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114539>.

Verhoeven, M. D., Lee, M., Kamoen, L., van den Broek, M., Janssen, D. B., Daran, J.-M. G., van Maris, A. J. A., Pronk, J. T., 2017. Mutations in PMR1 stimulate xylose isomerase activity and anaerobic growth on xylose of engineered *Saccharomyces cerevisiae* by influencing manganese homeostasis. *Scientific Reports* 7, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep46155>.

Villalba, M., Verdasco-Martín, C. M., dos Santos, J. C. S., Fernandez-Lafuente, R., Otero, C., 2016. Operational stabilities of different chemical derivatives of Novozym 435 in an alcoholysis reaction. *Enzyme and Microbial Technology* 90, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2016.04.007>.

Vollmann, J., Damboeck, A., Eckl, A., Schrems, H., Ruckenbauer, P., 1996. Improvement of *Camelina sativa*, an underexploited oilseed. In: *Progress in New Crops*, Janick, J. (ed.), American Society of Horticultural Science Press, Alexandria, VA. pp. 357–362.

Vollmann, J., Eynck, C., 2015. Camelina as a sustainable oilseed crop: Contributions of plant breeding and genetic engineering. *Biotechnology Journal* 10, 525–535. <https://doi.org/10.1002/biot.201400200>.

Vollmann, J., Grausgruber, H., Stift, G., Dryzhyruk, V., Lelley, T., 2005. Genetic diversity in camelina germplasm as revealed by seed quality characteristics and RAPD polymorphism. *Plant Breeding* 124, 446–453. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0523.2005.01134.x>.

Vollmann, J., Moritz, T., Kargl, C., Baumgartner, S., Wagentristl, H., 2007. Agronomic evaluation of camelina genotypes selected for seed quality characteristics. *Industrial Crops and Products* 26, 270277. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.03.017>.

Vollmann, J., Steinkellner, S., Glauning, J., 2001. Variation in resistance of camelina (*Camelina sativa* [L.] Crtz.). *Journal of Phytopathology* 149, 129–133. <https://doi.org/10.1046/j.1439-0434.2001.00599.x>.

Vranešić Bender, D., 2011. Omega-3 masne kiseline – svojstva i djelovanje. *Dijetetika* 17, 234–240.

Vu, H. P., Nguyen, L. N., Vu, M. T., Jahir, M. A. H., McLaughlan, R., Nghiem, R. L., 2020. A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. *Science of The Total Environment* 743, 140630. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140630>.

Wang, C., Sun, C., Lu, W., Gul, K., Mata, A., Fang, Y., 2020. Emulsion structure design for improving the oxidative stability of polyunsaturated fatty acids. *Comprehensive Reviews Food Science and Food Safety* 19, 2955–2971. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12621>.

Wang, C., Yoon, S. H., Shah, A. A., Chung, Y.-R., Kim, J.-Y., Choi, E.-S., Keasling, J. D., Kim, S.-W., 2010. Farnesol production from *Escherichia coli* by harnessing the exogenous mevalonate pathway. *Biotechnology and Bioengineering* 107, 421–429. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.22831>.

Wang, M. Yu, C., Zhao, H., 2016b. Directed evolution of xylose specific transporters to facilitate glucose-xylose co-utilization. *Biotechnology and Bioengineering* 113, 484–491. <https://doi.org/10.1002/bit.25724>.

Wang, M., Chen, M., Fang, Y., Tan, T., 2018. Highly efficient conversion of plant oil to bio-aviation fuel and valuable chemicals by combination of enzymatic transesterification, olefin cross-metathesis, and hydrotreating. *Biotechnolers for Bofuels* 11, 30. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1020-4>.

Wang, W. C., Tao, L., 2016. Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53, 801–822. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>.

Wang, W. C., Tao, L., Markham, J., Zhang, Y., Tan, E., Batan, L., Warner, E., Bidy, M., 2016a. Review of biojet fuel conversion technologies. *National Renewable Energy Laboratory, Golden*. <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66291.pdf>.

Wang, W., Liu, S., Song, S., Moller, I. M., 2015. Proteomics of seed development, desiccation tolerance, germination, and vigor. *Plant Physiology and Biochemistry* 86, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2014.11.003>.

Wang, W-C., Thapaliya, N., Campos, A., Stikeleather, L. F., Roberts, W. L., 2012. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. *Fuel* 95, 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.041>.

Wang, X., Zhang, C., Li, L., Fritsche, S., Endrigkeit, J., Zhang, W., Long, Y., Jung, C., Meng, J., 2012. Unraveling the Genetic Basis of Seed Tocopherol Content and Composition in Rapeseed (*Brassica napus* L.). *PLoS One* 7, e50038. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0050038>.

Wang, Z., Feser, J. S., Lei, T., Gupta, A. K., 2020. Performance and emissions of camelina oil derived jet fuel blends under distributed combustion condition. *Fuel* 271, 117685. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117685>.

Wang, Z., Zhou, L., Lu, M., Zhang, Y., Perveen, S., Zhou, H., Wen, Z., Xu, Z., Jin M., 2021. Adaptive laboratory evolution of *Yarrowia lipolytica* improves ferulic acid tolerance. *Applied Microbiology and Biotechnology* 105, 1745–1758. <https://doi.org/10.1007/s00253-021-11130-3>.

Waraich, E. A., Ahmed, Z., Ahmad, R., Yasin Ashraf, M., Saifullah, Naeem, M. S., Rengel, Z., 2013. *Camelina sativa*, a climate proof crop, has high nutritive value and multiple-uses: a review. *Australian Journal of Crop Science* 7, 1551–1559.

Wargacki, A. J., Leonard, E., Win, M. N., Regitsky, D. D., Santos, C. N., Kim, P. B., Cooper, S. R., Raisner, R. M., Herman, A., Sivitz, A. B., Lakshmanaswamy, A., Kashiyama, Y., Baker, D., Yoshikuni, Y., 2012. An engineered microbial platform for direct biofuel production from brown macroalgae. *Science* 335, 308–313. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1214547>.

Wei, M., Anderson, D. M., Zhang, Z., Colombo, S. M., 2020. High-oil residue camelina meal, a viable source of protein at low levels in diets for juvenile salmonids. *Aquaculture Nutrition* 26, 558-567. <https://doi.org/10.1111/anu.13017>.

West, A. L., Miles, E. A., Lillycrop, K. A. Han, L., Napier, J. A., Calder, P. C., Burdge, G. C., 2020. Dietary supplementation with seed oil from transgenic *Camelina sativa* induces similar increments in plasma and erythrocyte DHA and EPA to fish oil in healthy humans. *British Journal Nutrition* 124, 922. <https://doi.org/10.1017/S0007114520002044>.

Westerhof, R. J. M., Brilman, D. W. F., Garcia-Perez, M., Wang, Z., Oudenhoven, S. R. G., van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. A., 2011. Fractional condensation of biomass pyrolysis vapors. *Energy and Fuels* 25, 1817–1829. <https://doi.org/10.1021/ef2000322>.

Why, E. S. K., Ong, H. C., Lee, H. V., Y. Y., Gan, Chen, W.-H., Chong, C. T., 2019. Renewable aviation fuel by advanced hydroprocessing of biomass: challenges and perspective. *Energy Conversion and Management* 199, 112015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112015>.

Winchester, N., McConnachie, D., Wollersheim, C., Waitz, I. A., 2013. Economic and emissions impacts of renewable fuel goals for aviation in the US. *Transportation Research Part A: Policy and Practice* 58, 116–128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tra.2013.10.001>.

Wondolowska-Grabowska, A., 2014. Effect of diversified fertilization with nitrogen, sulphur and boron on fatty acids profile in oil flax seeds. *Journal Elementology* 19, 1131. <https://doi.org/10.5601/jelem.2014.19.3.713>.

Wu, R., Chen, D., Cao, S., Lu, Z., Huang, J., Lu, Q., Chen, Y., Chen, X., Guan, N., Weia, Y., Huang, R., 2020. Enhanced ethanol production from sugarcane molasses by industrially engineered *Saccharomyces cerevisiae* via replacement of the PHO4 gene. *RSC Advances* 10(, 2267–2276. <https://doi.org/10.1039/C9RA08673K>.

Wu, W., Zhu, M., Zhang, D., 2017. An experimental and kinetic study of canola oil transesterification catalyzed by mesoporous alumina supported potassium. *Applied Catalysis A: General* 530, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.029>.

Wu, X., Leung, D. Y. C., 2011. Optimization of biodiesel production from camelina oil using orthogonal experiment. *Applied Energy* 88, 3615–3624. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.041>.

Xie, C. Y., Yang, B. X., Wu, Y.-J., Wu, Y. J., Xia, Z.-Y., Gou, M., Sun, Z.-Y., Tang, Y.-Q., 2020. Construction of industrial xylose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains through combined approaches. *Process Biochemistry* 96, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.05.022>.

Xie, L., Cahoon, E., Zhang, Y., Ciftci, O. N., 2019. Extraction of astaxanthin from engineered *Camelina sativa* seed using ethanol-modified supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 143, 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.08.013>.

- Xu, H., Kim, S., Sorek, H., Lee, Y., Jeong, D., Kim, J., Oh, E. J., Yun, E. J., Wemmer, D. E., Kim, K. H., Kim, S. R., Jin, Y. S., 2016. PHO13 deletion-induced transcriptional activation prevents sedoheptulose accumulation during xylose metabolism in engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Metabolic Engineering* 34, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2015.12.007>.
- Xu, Y., Li, F., Yang, K., Qiao, Y., Yan, Y., Yan, J., 2019. A facile and robust non-natural three enzyme biocatalytic cascade based on *Escherichia coli* surface assembly for fatty alcohol production. *Energy Conversion and Management* 181, 501–506.
- Yamada, R., Kimoto, Y., Ogino, H., 2016. Combinatorial library strategy for strong overexpression of the lipase from *Geobacillus thermocatenulatus* on the cell surface of yeast *Pichia pastoris*. *Biochemical Engineering Journal* 113, 7–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.05.005>.
- Yang, J., Astatkie, T., He, Q. S., 2016b. A comparative study on the effect of unsaturation degree of camelina and canola oils on the optimization of bio-diesel production. *Energy Report* 2, 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2016.08.003>.
- Yang, J., Caldwell, C., Corcadden, K., He, Q. S., Li, J., 2016a. An evaluation of biodiesel production from *Camelina sativa* grown in Nova Scotia. *Industrial Crops and Products* 81, 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.073>.
- Yang, J., Corcadden, K., He, Q. S., Caldwell, C., 2015. The optimization of alkali-catalyzed biodiesel production from *Camelina sativa* oil using a response surface methodology. *Journal of Bioprocessing and Biotechniques* 5, 235. <https://doi.org/10.4172/2155-9821.1000235>.
- Yang, J., Xin, Z., He, Q. (S.), Corcadden, K., Niu, H., 2019. An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. *Fuel* 237, 916–936. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.079>.
- Yang, W., Wang, G., Li, J., Bates, P. D., Wang, X., Allen, D. K., 2017. Phospholipase D ζ enhances diacylglycerol flux into triacylglycerol. *Plant Physiology* 174, 110–123. <https://doi.org/10.1104/pp.17.00026>.
- Yang, Y., Boehman, A. L., Santoro, R. J., 2007. A study of jet fuel sooting tendency using the threshold sooting index (TSI) model. *Combustion and Flame* 149, 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.11.007>.
- Ye, C. L., Anderson, D. M., Lall, S. P., 2016. The effects of camelina oil and solvent extracted camelina meal on the growth, carcass composition and hindgut

- histology of Atlantic salmon (*Salmo salar*) parr in freshwater. *Aquaculture* 450, 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2015.08.019>.
- Yehuda, S., 2003. Omega-6/Omega-3 ratio and brain-related functions. *World Review of Nutrition and Dietetics* 92, 37–56. <https://doi.org/10.1159/000073791>.
- Yıldızhan, Ş., Serin, H., 2015. Biodiesel production from false flax (*Camelina sativa*) oil and its blends with diesel fuel. *Journal of MacroTrends in Energy and Sustainability* 3, 24–30.
- Yilmaz, N., Atmanli, A., 2017. Sustainable alternative fuels in aviation. *Energy* 140, 1378–1386. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.077>.
- Yook, S. D., Kim, J., Gong, G., Ko, J. K., Um, Y., Han, S. O., Lee, 2020. S.-M., High-yield lipid production from lignocellulosic biomass using engineered xylose-utilizing *Yarrowia lipolytica*. *GCB Bioenergy*. 12, 670–679. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12699>.
- Yu, L., Xu, M., Tang, I. C., Yang, S.-T., 2015. Metabolic engineering of *Clostridium tyrobutyricum* for n-butanol production through co-utilization of glucose and xylose. *Biotechnology and Bioengineering* 112, 2134–2141. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.25613>.
- Yu., H., Wang, N., Huo, W, Zhang, Y., Zhang, W., Yang, Y., Chen, Z., Huo, Y.-X., 2019. Establishment of BmoR-based biosensor to screen isobutanol overproducer. *Microbial Cell Factories* 18, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1186/s12934-019-1084-2>.
- Yuan, L., Li, R., 2020. Metabolic engineering a model oilseed *Camelina sativa* for the sustainable production of high-value designed oils. *Frontiers in Plant Science* 11, 11–24. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00011>.
- Zajac, M., Kiczorowska, B., Samolinska, W., Kowalczyk-Pecka, D., Andrejko, D., Kiczorowski, P., 2021. Effect of inclusion of micronized camelina, sunflower, and flax seeds in the broiler chicken diet on performance productivity, nutrient utilization, and intestinal microbial populations. *Poultry Science* 100, 101118. <https://doi.org/10.1016/j.psj.2021.101118>.
- Zaleckas, E., Makarevičienė, V., Sendžikiene, E., 2012. Possibilities of using *Camelina sativa* oil for producing biodiesel fuel. *Transport* 27, 60–66. <https://doi.org/10.3846/16484142.2012.664827>.

Zanetti, F., Alberghini, B., Marjanović Jeromela, A., Grahovac, N., Rajković, D., Kiproovski, B., Monti, A., 2021. Camelina, an ancient oilseed crop actively contributing to the rural renaissance in Europe. A review. *Agronomy Sustainable Development* 41, 1-18. <https://doi.org/10.1007/s13593-020-00663-y>.

Zanettia, F., Gesch, R. W., Walia, M. K., Johnson, J. M. F., Monti, A., 2020. Winter camelina root characteristics and yield performance under contrasting environmental conditions. *Field Crops Research* 22, 107794. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2020.107794>.

Zárate, A. R., Yanet, M. A., 2015. Colombian palm oil biodiesel – from energetic fiction to business reality. The National Federation of Oil Palm Growers – Fedepalma, Bogota, Colombia. <http://52.200.198.20/bitstream/handle/123456789/107600/Colombian%20Palm%20Oil%20Biodiesel%20-%20From%20Energetic%20Fiction%20to%20Business%20Reality.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

Zhang, C., Hui, X., Lin, Y., Sung, C.-J., 2016a. Recent development in studies of alternative jet fuel combustion: progress, challenges, and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54, 120–138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.056>.

Zhang, J., Xie, Y., Dang Z., Wang, L., Li, W., Zhao, L., Dang, Z., 2016. Oil content and fatty acid components of oilseed flax under different environments in China. *Agronomy Journal* 108, 365–372. <https://doi.org/10.2134/agronj2015.0224>.

Zhang, L., Sheng, B., Xin, Z., Liu, Q., Sun, S., 2010. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresource Technology* 101, 8144–8150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.069>.

Zhang, M., Chou, Y. C., Franden, M. A., Himmel, M. E., 2021. Engineered *Zymomonas* for the production of 2, 3-butanediol. United States. <https://patents.google.com/patent/US20190153483A1>. 25 10 2021

Zhang, S., Skerker, J. M., Rutter, C. D., Maurer, M. J., Arkin, A. P., Rao, C. V., 2016c. Engineering *Rhodospiridium toruloides* for increased lipid production. *Biotechnology and Bioengineering* 113, 1056–1066. <https://doi.org/10.1002/bit.25864>.

Zhang, S., Skerker, J. M., Rutter, C. D., Maurer, M. J., Arkin, A. P., Rao, C. V., 2016b. Engineering *Rhodospiridium toruloides* for increased lipid production.

Biotechnology and Bioengineering 113, 1056–1066.
<https://doi.org/10.1002/bit.25864>.

Zhang, Y., Yu, L., Yung, K. F., Leung, D. Y. C., Sun, F., Lim, B. L., 2012. Over-expression of AtPAP2 in leads to faster plant growth and higher seed yield. *Biotechnology for Biofuels* 5, 19–28. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-19>.

Zhao, X., Wei, L., Cheng, S., Julson, J., 2015a. Optimization of catalytic cracking process for upgrading camelina oil to hydrocarbon biofuel. *Industrial Crops and Products* 77, 516–526. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.019>.

Zhao, X., Wei, L., Julson, J., Gu, Z., Cao, Y., 2015b. Catalytic cracking of inedible camelina oils to hydrocarbon fuels over bifunctional Zn/ZSM-5 catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering* 32, 1528–1541. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0028-8>.

Zhao, X., Wei, L., Julson, J., Huang, Y., 2014b. Investigated cold press oil extraction from non-edible oilseeds for future bio-jet fuels production. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* 4, 199–214. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2014.44019>.

Zhao, Y., Jiang, Q., Xu, H., Reddy, N., Xu, L., Yang, Y., 2014a. Cytocompatible and water-stable camelina protein films for tissue engineering. *Journal Biomedical Materials Research Part B* 102, 729–736. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33053>.

Zhu, L., Li, P., Sun, T., Kong, M., Li, X., Ali, S., Liu, W., Fan, S., Qiao, J., Li, S., Peng, L., He, B., Jin, M., Xiao, W., Cao, L., 2020. Overexpression of SFA1 in engineered *Saccharomyces cerevisiae* to increase xylose utilization and ethanol production from different lignocellulose hydrolysates. *Bioresource Technology* 313, 123724. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123724>.

Zhu, P., Abdelaziz, O. Y., Hultberg, C. P., Riisager, A., 2020. New synthetic approaches to biofuels from lignocellulosic biomass. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 21, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.08.005>.

Zhu, X., Wang, D., Li, N., Sun, X. S., 2017. Bio-based wood adhesive from camelina protein (a biodiesel residue) and depolymerized lignin with improved water resistance. *ACS Omega* 2, 7996–8004. <http://pubs.acs.org/journal/acsodf>.

Zhu, Y., Xie, L., Chen, G. Q., Lee, M. Y., Loque, D., Scheller, H. V., 2018. A transgene design for enhancing oil content in Arabidopsis and Camelina seeds. *Biotechnology for Biofuels* 11, 1–11. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1049-4>.

- Zubr, J., 1997. Oil-seed crop: *Camelina sativa*. *Industrial Crops and Products* 6, 113–119. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(96\)00203-8](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(96)00203-8).
- Zubr, J., 2003. Qualitative variation of *Camelina sativa* seed from different locations. *Industrial Crops and Products* 17, 161–169. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(02\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(02)00091-2).
- Zubr, J., 2009. Unique dietary oil from *Camelina sativa* seed. *Agro Food Industry Hi Tech* 20, 42–46.
- Zubr, J., 2010. Carbohydrates, vitamins and minerals of *Camelina sativa* seed. *Nutrition and Food Science* 40, 523–531. <https://doi.org/10.1108/00346651011077036>.
- Zubr, J., Matthäus, B., 2002. Effects of growth conditions on fatty acids and tocopherols in *Camelina sativa* oil. *Industrial Crops and Products* 15, 155–162. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(01\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(01)00106-6).
- Žaglinskis, J., 2015. Comparable research of energy and ecology parameters of 1st, 2nd and 3rd generation biofuels for compression ignition engines. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering* 59, 169–175. <https://doi.org/10.3311/PPme.8216>.

Кратак преглед

Економски, еколошки и социјални значај економије засноване на биолошким ресурсима, тзв. биономије, брзо се повећава. У актуелном европском сценарију, производи на бази нафте треба да буду замењени обновљивим производима биљног порекла, уз избегавање коришћења усева који се користе за производњу хране. У овом биономијском сценарију заснованом на коришћењу обновљивих сировина са ниском емисијом гасова са ефектом стаклене баште, уљарице имају значајну улогу. Ова група биљака нуди бројне предности имајући у виду њихову доступност, обновљивост и цену. Главне уљане врсте, као што су соја, уљана репица и уљана палма чине око 75% укупне производње биљних уља, док преостала количина уља потиче од мање заступљених уљарица које често карактерише специфичан маснокиселински састав. Једна од мање заступљених уљарица је ланик [*Camelina sativa* (L.) Crantz], једногодишња реликтна уљана биљна врста, која припада породици купусњака (Brassicaceae), роду *Camelina*, који је препознат као један од главних кандидата за будућу европску биономију, углавном због његовог јединственог повољног маснокиселинског састава, односно високог садржаја полинезасићених масних киселина. Мале потребе за водом и нутријентима, висока адаптабилност и толерантност на стресне услове животне средине према значајнијим патогенима проузроковачима болести као и могућности за разноврсну индустријску примену чине да ова уљарица постаје све атрактивнија за гајење у светским оквирима. Годишњи принос семена ланика је 1.500–3.000 kg/ha, које садржи око 30–43% уља са високим уделом незасићених киселина (45% линолне и линоленске киселине и 17% олеинске киселине). Ланик има економску вредност као индустријски уљани усев који се користи за производњу биодизела, млазног биогорива, агрохемијских производа, хране за домаће животиње, хране за рибе и јестивог уља које посебно погодује срчаним болесницима. Нарочито производња биогорива од уља ланика може значајно допринети енергетској сигурности и утицати позитивно на садашњи ниво његове производње. Ланик се већ индустријски користи за производњу друмско-транспортног (биодизел) и ваздухопловног (млазно биогориво) горива у Сједињеним Америчким Државама и Шпанији. Праг исплативости производње биодизела од 0,88 до 1,06 евра по литри обезбеђује да гајење ланика доноси зараду, који укључује трошкове око 428 евра по хектару.

Ова монографија даје општи преглед производње и употребе усева ланик као индустријске сировине, пре свега, у производњи биогорива, а затим и других високовредних производа. Прво, описани су ботаничка класификација, етимологија, порекло, квалитет семена, привредни значај,

морфолошка, биолошка и агрономска својства и технологија производње (плодоред, обрада земљишта, исхрана биљака, сетва, избор сорте, сузбијање корова, болести и штеточина, жетва и складиштење) ланика. Иако ланик има значајан агрономски потенцијал и јединствени састав масних киселина, принос семена и садржај уља морају да остану главни циљеви оплемењивања, како би ланик постао конкурентнији у односу на друге, широко распрострањене и гајене уљане биљне врсте. Затим је укратко представљено стање технологије у погледу искоришћавања генетичких ресурса ланика за усмеравање истраживања на гене и метаболичке путеве ради побољшања продукције и квалитета уља. Даље, описане су традиционалне и актуелне употребе и будуће рафинерије засноване на интегралној употреби биомасе ланика. У технолошком делу, анализирана је употреба ланика као енергетског усева у производњи биодизела, млазног биогори, биоетанола и других врста биогорива. У поглављу које се бави производњом уља разматрају се технике добијања уља из семена ланика. Акцент је стављен на претходну обраду семена, технике издвајања уља из семена, оптимизацију, моделовање кинетике и термодинамичку анализу процеса екстракције уља, као и на састав и физичкохемијска својства уља ланика. Након тога, критички се разматра производња биодизела од уља ланика различитим каталитичким и некаталитичким реакцијама трансестерификације, уз поређење њихове ефикасности. Надаље, разматрају се физичкохемијска и горива својства биодизела као транспортног горива и емисије издувних гасова при његовом сагоревању у моторима са унутрашњим сагоревањем, самостално или у мешавини са дизел горивом. У поглављу које се бави производњом млазног биогорива указано је врсте и својства млазних горива и биогорива, основне сировине за њихову производњу и актуелне и технологије производње у развоју. У посебном поглављу описана је употреба сламе и уљане погаче као чврстог горива и производња биогорива пиролизом сламе и погаче и каталитичким крековањем уља ланика. Размотрена је, такође, производња биоетанола у оквиру једне биорафинерије засноване на укупној биомаси ланика. На крају, укратко су анализирани техноекономски, еколошки и социолошки аспекти гајења, прераде и употребе ланика. Ова монографија показује да ланик има значајан потенцијал за производњу не само биогорива него и других високо вредних производа. Она, такође, указује на потребу за истраживањима која ће бити усмерена ка бољем искоришћењу ове уљане сировине за добијање биогорива и широког спектра производа.

Summary

The economic, ecological, and social importance of the economy based on biological resources, the so-called bioeconomy, is increasing rapidly. In the current European scenario, oil-based products should be replaced by renewable products of plant origin, avoiding the crops used for food production. Oilseeds play a significant role in this bioeconomic scenario based on the use of renewable raw materials with low greenhouse gas emissions. This group of plants offers numerous advantages regarding their availability, renewability, and cost. The main oil species, such as soybean, oilseed rape, and oil palm, account for about 75% of the total production of vegetable oils. In contrast, the remaining oil comes from less common oilseeds, which are often characterized by a specific fatty acid composition. One less common oilseed crop is camelina [*Camelina sativa* (L.) Crantz], an annual relict oil plant species belonging to the cabbage family (Brassicaceae), genus *Camelina*. It is recognized as one of the leading candidates for the future European bioeconomy, mainly due to its unique favorable fatty acid composition, i.e., high content of polyunsaturated fatty acids. Low water and nutrient requirements, high adaptability, tolerance to stressful environmental conditions and significant disease-causing pathogens, and possibilities for various industrial applications make this oilseed more and more attractive for growing worldwide. The annual yield of camelina seed is 1,500–3,000 kg/ha. The seed contains about 30–43% oil with a high proportion of unsaturated acids (45% linoleic and linolenic acid and 17% oleic acid). Camelina has economic value as an industrial oilseed crop used for the production of biodiesel, jet biofuel, agrochemical products, animal feed, fish feed, and edible oil, which is especially beneficial for heart patients. Especially the production of biofuels from camelina oil can significantly contribute to energy security and positively affect the current level of camelina production. Camelina is already used industrially for producing road transport (biodiesel) and aviation (jet biofuel) fuels in the United States of America and Spain. The profitability threshold of biodiesel production of 0.88–1.06 euros per liter ensures that the cultivation of camelina brings a profit, which includes costs of about 428 euros per hectare.

This monograph provides a general overview of the production and use of the camelina crop as an industrial raw material, first of all, in producing biofuels and other high-value products. First, the botanical classification, etymology, origin, seed quality, economic importance, morphological, biological, and agronomic properties, and technology of camelina production (crop rotation, tillage, plant nutrition, sowing, variety selection, weed, disease, and pest control, harvesting and

storage) are described. Camelina has significant agronomic potential and a unique fatty acid composition, but seed yield and oil content must remain the main objectives of breeding to become more competitive compared to other widely distributed and cultivated oil plant species. Then, state-of-the-art regarding utilizing flax's genomic and genetic resources for manipulating genes and metabolic pathways to improve oil production and quality is briefly presented. Furthermore, the traditional and current uses and future refineries based on the integral use of camelina biomass are described. In the technological part, the use of flax as an energy crop in the production of biodiesel, jet biofuels, bioethanol, and other types of biofuels was analyzed. In the chapter dealing with oil production, the techniques of obtaining oil from flax seeds are discussed. Emphasis is placed on camelina seed pretreatment, oil extraction techniques, optimization, kinetics modeling, thermodynamic analysis of the oil extraction process, and composition and physicochemical properties of camelina oil. After that, the production of biodiesel from castor oil by different catalytic and non-catalytic transesterification reactions is critically discussed, with their efficiencies compared. Furthermore, the physicochemical and fuel properties of biodiesel as a transport fuel and the emissions of exhaust gases during its combustion in internal combustion engines, alone or in a mixture with diesel fuel, are considered. In the chapter dealing with jet biofuel production, the types and properties of jet fuels and biofuels, basic raw materials for their production, and current and developing production technologies are indicated. In a separate chapter, the use of straw and oil cake as solid fuel and biofuel production by pyrolysis of straw and cake and catalytic cracking of camelina oil is described. Bioethanol production within a biorefinery based on the total biomass of camelina was also considered. In the end, the techno-economic, ecological, and sociological aspects of camelina cultivation, processing, and use are briefly analyzed. This monograph shows that the camelina plant has a significant potential for the production of not only biofuels but also other highly valuable products. It also indicates the need for research to better utilize this oil raw material for obtaining biofuels and a wide range of products.

СПИСАК ТАБЕЛА

- Табела 1.1 Садржај уља и протеина у семену одабраних уљарица (Mondor и Hernández-Álvarez 2022)
- Табела 1.2 Садржај масних киселина, укупних токоферола и укупних фенола у уљу одабраних уљаних биљних врста (Mondor и Hernández-Álvarez 2022)
- Табела 2.1 Научна класификација ланика (*C. sativa*)
- Табела 4.1 Преглед генетичких модификација на ланику извршених ради побољшања приноса и квалитета уља (адаптирано према Stamenković и сар. 2021)
- Табела 6.1 Преглед техника коришћених за издвајање уља из семена ланика (Veljković и сар. 2022)
- Табела 6.2 Кинетички модели екстракције уља из семена
- Табела 6.3 Поређење главних техника екстракције уља из семена (Veljković и сар. 2022)
- Табела 6.4 Маснокиселински састав биљних уља (адаптирано према Dubois и сар. 2007)
- Табела 6.5а Маснокиселински састав уља семена ланика добијених механичким пресовањем у земљама Европе
- Табела 6.5б Маснокиселински састав уља семена ланика добијених механичким пресовањем у земљама Северне Америке
- Табела 6.6 Маснокиселински састав уља семена ланика добијених Сокслетовом и екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом у различитим регионима света (Veljković и сар. 2022)а
- Табела 6.7 Укупни садржај фенола, токоферола и фитостерола и укупна антиоксидациона активност екстраката семена, уља и погаче (Veljković и сар. 2022)
- Табела 6.8 Фенолни и токоферолни састав семена, погаче и уља ланика (Veljković и сар. 2022)

- Табела 6.9 Стеролни састав уља ланика добијених мацерацијом и пресовањем (Veljković и сар. 2022)
- Табела 6.10 Физичкохемијска својства уља ланика добијена различитим техникама екстракције (Veljković и сар. 2022)
- Табела 7.1 Преглед реакција трансестерификације уља ланика (Stamenković и сар. 2021)
- Табела 7.2 Поређење различитих поступака производње биодизела
- Табела 7.3 Енергија активације трансестерификације различитих уља у присуству базних чврстих катализатора претпостављајући кинетику псеудо-првог реда у односу на триацилглицероле
- Табела 7.4 Ред реакције трансестерификације уља ланика у присуству баријум-, стронцијум-, калцијум- и магнезијум-оксида у односу на триацилглицероле и метанол (конвенционално загревање)
- Табела 7.5 Својства пречишћеног биодизела од уља ланика, добијеног трансестерификацијом у присуству калијум-хидроксида
- Табела 7.6 Својства пречишћеног биодизела од уља ланика, добијеног трансестерификацијом у присуству натријум-хидроксида
- Табела 7.7 Својства пречишћеног биодизела од уља ланика, добијеног трансестерификацијом у присуству алкалних алкоксида и оксида земноалкалних метала
- Табела 7.8 Својства пречишћеног биодизела од уља ланика добијеног трансестерификацијом наткритичним и субкритичним алкохолима
- Табела 7.9 Процена емисије издувних гасова при сагоревању биодизела од уља ланика и поређењу са дизел горивом фосилног порекла
- Табела 8.1 Преглед биообновљивих сировина и њиховог коришћења у процесима производње млазних биогорива
- Табела 8.2 Општи начини производње млазних биогорива типа синтетизованог парафинског керозина (СПК)
- Табела 8.3 Преглед нивоа технолошке и комерцијалне зрелости сертифицираних технологија за производњу млазних биогорива
- Табела 8.4 Приноси и трошкови производње млазног биогорива у различитим синтезним путевима

Табела 8.5 Преглед индустријских постројења за хидротермичку производњу млазних биогорива (Vásquez и сар. 2017)

Табела 8.6 Спецификације стандарда квалитета за млазно гориво и његове мешавине са алтернативним млазним горивима

Табела 8.7 Спецификације за млазна биогорива на бази уља ланика

Табела 8.8 Спецификације за мешавине конвенционалног млазног горива и млазног биогорива на бази уља ланика

Табела 9.1 Подаци техничке и елементарне анализе, лигноцелулозног састава и топлотне моћи сировина и производа на бази биомасе ланика

Табела 9.2 Преглед производње био-уља, воденог производа, био-угља и гасовитог производа из сировина на бази биомасе ланика процесима пиролизе и каталитичког крековања

Табела 9.3 Преглед достигнућа у производњи биогорива метаболичким инжењерингом бактерија, цијанобактерија и квасаца

Табела 9.4 Преглед достигнућа у производњи биогорива метаболичким инжењерингом бактерија, цијанобактерија и квасаца (адаптирано према Joshi и сар. 2022)

СПИСАК СЛИКА

Слика 3.1 Ланик у фази другог пара листова. Римски шанчеви. Фото: Ж. Миловац

Слика 3.2 Ланик пред почетак цветања, биљке су достигле пуну висину. Фото: Ж. Миловац

Слика 3.3 Ланик у фази бутонизације. Римски шанчеви. Фото: Ф. Франета

Слика 3.4 Ланик у фази почетка цветања. Римски шанчеви. Фото: Ф. Франета

Слика 3.5 Ланик у фази пуног цветања. Римски шанчеви. Фото: Ф. Франета

Слика 3.6 Ланик у фази пуног цветања. Римски шанчеви. Фото: Ф. Франета

Слика 3.7 Ланик у фази наливања и сазревања семена. Римски шанчеви. Фото: Ф. Франета

Слика 3.8 Плод ланика је љушчица у којој се налази семе. Фото: Ф. Франета

Слика 3.9 Ситно семе ланика. Фото: Ж. Миловац

Слика 3.10 Сетва ланика једноредом сејалицом, Римски шанчеви, Фото: П. Чанак

Слика 3.11 Сетва ланика тракторском сејалицом, Римски шанчеви, Фото: П. Чанак

Слика 3.12 Усев ланика, Римски шанчеви, Фото: Ф. Франета

Слика 3.13 Жетва ланика комбајном, Римски шанчеви. Фото: П. Чанак

Слика 3.14 Жетва ланика комбајном, Римски шанчеви. Фото: П. Чанак

Слика 3.15 Семе ланика након жетве, Римски шанчеви, Фото: П. Чанак

Слика 5.1 Технолошка шема идејног решења укупног процеса у оквиру биорафинерије засноване на коришћењу читаве биомасе ланика за производњу биодизела и биоетанола (Mohammad и сар. 2018)

- Слика 5.2 Интегрисани процес у оквиру биорафинерије који укључује уклањање слузи из семена ланика, екстракцију уља и екстракцију протеина (адаптирано према Mondor и Hernández-Álvarez 2022)
- Слика 6.1 Шема двостепеног процеса прераде ланика за производњу уља и хране за домаће животиње
- Слика 7.1 Трансестерификација триацилглицерола: а) укупна реакција и б) три узастопне, реверзибилне реакције (R_1 , R_2 и R_3 – алкил групе масних киселина)
- Слика 8.1 Крива технолошког напретка млазних биогорива (адаптирано према Vásquez и сар. 2017)
- Слика 8.2 Технолошка шема производње хидрообрађених млазних биогорива (адаптирано према Rathore и сар. 2016 и Vásquez и сар. 2017)
- Слика 8.3 Поступак за производњу млазног биогорива и α -олефина из биљног уља
- Слика 8.4 Технолошка шема каталитичког хидропроектирања уља ланика (адаптирано према Chu и сар. 2017b)
- Слика 8.5 Емисије гасова са ефектом стаклене баште за млазна биогорива добијена различитим производним путевима израчунатих по методи „од производње до потрошње горива“ (АТЈ – алкохол у млазно биогориво, ОТЈ – уље у млазно биогориво, ГТЈ – гас у млазно биогориво, СТЈ – шећер у млазно биогориво и КМГ – конвенционално млазно гориво; Wang и сар. 2016a)
- Слика 9.1 Производња биогорива из биомасе ланика хемијским, термохемијским и биолошким процесима
- Слика 9.2 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са флуидизованим слојем самлевене погаче од семена ланика (адаптирано према Harris и сар. 2014)
- Слика 9.3 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са флуидизованим слојем песка (адаптирано према Gómez-Monedero и сар. 2015)
- Слика 9.4 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са флуидизованим слојем песка (адаптирано према Voateng и сар. 2007)
- Слика 9.5 Шематски приказ пиролитичког постројења са реактором са непокретним слојем биомасе (адаптирано према Hernando и сар. 2016)

Слика 9.6 Шематски приказ постројења за брзу пиролизу у реактору са пужним транспортером (адаптирано према Almberg и сар. 2016)

Слика 9.7 Шематски приказ постројења за каталитичко крековање (адаптирано према Zhao и сар. 2015а)



ISBN 978-86-89429-52-7