

Wojciech CHWIAŁKOWSKI<sup>1</sup>

Elbląski Park Technologiczny, Dział Badań i Rozwoju, ul. St. Sulimy 1, 82-300 Elbląg  
e-mail: wojciech.chwialkowski@ept.umelblag.pl

## Zastosowanie mieszaniny węgla aktywnych o różnym charakterze powierzchni do oczyszczania oleju posmażalniczego

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem mieszaniny węgla aktywnych o różnym charakterze powierzchni do oczyszczania zużytego oleju smaźalniczego. Modyfikowane węgle aktywne zostały przygotowane poprzez wygrzewanie w temperaturze 1000°C w atmosferze azotu oraz utlenianie nadtlaniem wodoru. Analizowano zmiany parametrów fizyczno-chemicznych, jakościowych oraz składu kwasów tłuszczowych frytury posmaźalniczej oraz po oczyszczeniu adsorpcyjnym. Wyniki oczyszczania za pomocą węgla aktywnych porównano z wynikami oczyszczania oleju za pomocą komercyjnie stosowanego adsorbentu mineralnego. Oczyszczanie adsorpcyjne oleju posmaźalniczego za pomocą mieszaniny węgla ARW i ARP2 efektywnie poprawiło jakość oleju. Traktowanie mieszaniną adsorbentów spowodowało obniżenie ilości substancji barwnych, produktów pierwotnego i wtórnego utleniania, jak również związków polarnych. W wyniku oczyszczania wzrosła również ilość substancji o charakterze nienasyconym.

**Słowa kluczowe:** zużyte oleje smaźalnicze, adsorpcja produktów degradacji oleju, węgiel aktywny

### Wstęp

W dobie intensywnego wykorzystywania olejów roślinnych w procesach smażenia żywności zachodzi potrzeba ciągłego monitorowania oraz utrzymywania wysokiej jakości medium smaźalniczego. Z jednej strony należy mieć na uwadze zdrowie konsumenta i zadbać o odpowiednią jakość medium, a z drugiej ekonomikę i ekologię procesu smażenia, tak aby jak najefektywniej wykorzystać potencjał tłuszczu. Te dwa aspekty nie wykluczają się nawzajem, ponieważ stosowany olej smaźalniczy można poddać regeneracji na drodze adsorpcji produktów degradacji oleju. Działanie takie pozwala na wydłużenie czasu stosowania medium przy jednoczesnym zachowaniu optymalnej jakości oleju smaźalniczego. Dzięki temu konsument nie będzie narażony na działanie niekorzystnych substancji chemicznych oraz zmniejszy się ilość odpadów poprodukcyjnych powstających podczas smażenia żywności.

---

<sup>1</sup> W latach 2001-2010 pracownik naukowo-dydaktyczny w Katedrze Chemii Ogólnej, Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie.

Tłuszcze smażalnicze poddawane procesom obróbki termicznej lub smażenia, podczas których zachodzi wielokrotne rozgrzewanie do temperatur rzędu  $170\div 180^{\circ}\text{C}$  oraz naturalne chłodzenie, wykazują określoną żywotność. Według Blumenthala [1], czas eksploatacji medium smażalniczego można podzielić na pięć etapów zużycia. Związane jest to z zależnością pomiędzy czasem smażenia a jakością otrzymanego gotowego, usmażonego produktu. Wyróżniamy etap docierania się oleju, etap oleju świeżego, etap oleju optymalnego, etap rozkładu medium oraz etap niekontrolowanego zużycia.

Wbrew powszechnej opinii smażenie w głębokim tłuszczu powinno odbywać się w oleju częściowo zużyтым, będącym na etapie „oleju optymalnego”, który charakteryzuje się odpowiednim zabarwieniem. Olej taki ma charakterystyczny „zapach tłuszczu”, co powoduje, że smażone produkty nabierają odpowiednich walorów smakowo-zapachowych. Olej jest skryształizowany w całej objętości oraz zachodzi optymalna absorpcja oleju.

Smażenie produktów żywnościowych w głębokim tłuszczu jest obecnie bardzo rozpowszechnione ze względu na wspomniane powyżej specyficzne walory smakowe i zapachowe, które przyciągają potencjalnego, głównie młodego konsumenta, oraz ze względu na szybkość i prostotę przygotowania tego rodzaju potraw. Spożycie produktów smażonych wiąże się również z pewnym rodzajem tendencji żywnościowych, które dotarły do Polski z krajów zachodnich. Smażona w odpowiednich warunkach żywność poza efektami organoleptycznymi oraz właściwościami odżywczymi dostarcza kwasów polienowych zawartych w medium smażalniczym pozostającym na produktach w postaci cienkiej warstewki. Kwasy te, aktywne biologicznie, są niezbędne do prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmu człowieka.

Należy jednak pamiętać, że podczas długotrwałej obróbki termicznej oleju zachodzą bardzo niekorzystne zmiany jego składu. Podczas smażenia obniża się jakość medium smażalniczego na skutek tworzenia się polarnych związków chemicznych. Pod wpływem czynników zewnętrznych naturalne triacyloglicerole - składniki świeżego oleju - poddawane są bardzo skomplikowanym, wieloetapowym reakcjom hydrolizy, utleniania oraz polimeryzacji. Produkty powstałe w wyniku tych przemian w dalszym ciągu ulegają kolejnym reakcjom, prowadząc do powstawania związków o niekorzystnych właściwościach. Następuje lawinowe pogarszanie się jakości oleju, a przez to zwiększa się ryzyko szkodliwego oddziaływania na organizm konsumenta. W związku z tym należy w odpowiednim czasie wymienić fryturę na świeżą lub w najgorszym przypadku starać się utrzymać jej jakość na odpowiednim, tzn. optymalnym poziomie. Jednym ze sposobów spełnienia tego warunku jest regeneracja olejów posmażalniczych poprzez adsorpcję produktów ich degradacji.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem mieszaniny węgli aktywnych o różnym charakterze powierzchni do oczyszczania zużytego oleju smażalniczego. Analizowano zmiany parametrów fizyczno-chemicznych, jakościowych, składu kwasów tłuszczowych frytury posmażalniczej oraz po oczyszczeniu adsorpcyjnym. Celem badań było oczyszczanie frytury posmażalniczej

z produktów rozkładu składników oleju, powstałych podczas smażenia mrożonych frytek, szczególnie ze składników o charakterze polarnym. Zweryfikowano także skuteczność działania adsorbentów węglowych w warunkach dużego zużycia medium olejowego, jak również porównanie z komercyjnie stosowanym adsorbentem mineralnym.

## 1. Materiały i metody badań

### 1.1. Materiały

Świeża frytura w płynie, PM1 - rafinowany tłuszcz płynny z naturalnym osadem o nazwie handlowej „Pan Max”, wyprodukowany z oleju rzepakowego przez ZT „Kruszwica” S.A., Polska.

Frytura posmażalnicza PMZ1, frytura PM1 zastosowana do smażenia około 25 kg frytek firmy RS Markenvertrieb GmbH&Co. KG Aldrup, Niemcy we frytownicy domowej, w temperaturze  $170 \div 175^\circ\text{C}$ , w czasie 4 dni obróbki.

Równomasowa mieszanina modyfikowanych węgla aktywnych ARP2 i ARW. Adsorbenty węglowe (ARP2 i ARW) otrzymano w wyniku obróbki chemicznej i termicznej węgla aktywnego AR opisanej we wcześniejszych pracach [2-5]. Wyjściowy węgiel aktywny AR był to adsorbent otrzymany z węgla drzewnego przez aktywację parą wodną, wyprodukowany przez ZEW Racibórz (obecnie Elbar - Katowice Sp. z o.o. Oddział Carbon w Raciborzu) o uziarnieniu w zakresie  $0,5 \text{ mm} > d_z > 0,045 \text{ mm}$ . Węgiel ARP2 otrzymano w wyniku utleniania węgla AR nadtlenkiem wodoru w fazie ciekłej [2], a węgiel ARW uzyskano dzięki obróbce termicznej węgla AR [4].

Komercyjnie stosowany adsorbent mineralny M typu Magnesol, syntetyczny adsorbent wytwarzany na bazie krzemianu magnezu w oparciu o amerykański patent (U.S. Pat. No. 4,681,768) [6], stosowany jest w jednej z sieci restauracji typu fast-food, dla której jest on produkowany.

### 1.2. Analiza właściwości powierzchniowych oraz tekstury porowatej węgla aktywnych

Struktura porowata węgla aktywnych analizowana była z wykorzystaniem niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Izotermy adsorpcyjno-desorpcyjne zostały wyznaczone metodą objętościową przy użyciu aparatu Sorptomat 1900. Pomiary prowadzono w temperaturze 77,5 K w zakresie ciśnień względnych  $p/p_0$   $0,00001 \div 0,999$ . Z otrzymanych danych wyznaczono parametry, charakteryzujące strukturę mikroporowatą: objętość mikroporów ( $W_0$ ) oraz charakterystyczną energię adsorpcji ( $E_0$ ) zgodnie z równaniem Dubinina-Raduszkiewicza [8]. Powierzchnię mezoporów ( $S_{mez}$ ) obliczono metodą Dollimore'a-Heala [9]. Powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ) określono z równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [10].

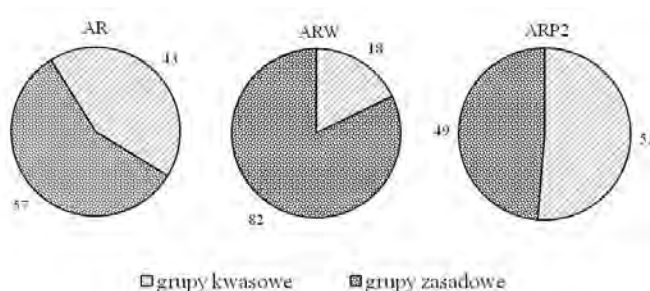
W wyniku traktowania węgla aktywnego AR nadtlenkiem wodoru oraz ogrzewając go w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$ , uzyskano dwa węgle o odmiennej strukturze po-

rowatej. Obydwa procesy modyfikacji spowodowały redukcję parametrów opisujących zakres mikroporów. Zwiększyła się charakterystyczna energia adsorpcji. Przetrzywanie węgla aktywnego w wysokiej temperaturze spowodowało ponad 20% redukcję ilości dostępnych dla azotu mezoporów. Węgiel ARP2 charakteryzował się powierzchnią mezoporów większą w stosunku do węgla ARW, ale miał mniejszą powierzchnię właściwą [5].

Do określenia rodzaju tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych zastosowano badania termogravimetryczne z analizą powstających gazów. Badania metodą termogravimetryczną wykonano przy szybkości ogrzewania  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , w zakresie temperatury od 25 do  $1000^{\circ}\text{C}$ , przy przepływie helu w ilości  $6\text{ dm}^3/\text{h}$ . Zastosowano termowagę SDT 2960 TA INSTRUMENTS o czułości  $10^{-7}\text{g}$ , sprzężoną z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS 300 BALZERS o czułości 1 u.

Na podstawie danych uzyskanych z pomiarów wykreślono krzywe TG dla węgla aktywnych. Krzywe wydzielania pary wodnej, tlenku węgla oraz ditlenku węgla otrzymane z danych analizy produktów gazowych oznaczono metodą spektrometrii masowej.

Węgiel ARW charakteryzował się małą zawartością grup zasadowych oraz praktycznie nie posiadał grup kwasowych. Natomiast na powierzchni węgla ARP2 znajdowała się stosunkowo duża ilość zarówno ugrupowań tlenowych o charakterze kwasowym, jak i zasadowym [7]. Na rysunku 1 przedstawiono udział procentowy kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni modyfikowanych węgla aktywnych w wyniku wygrzewania oraz utleniania wyjściowego węgla aktywnego AR.



Rys. 1. Udział procentowy poszczególnych rodzajów grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych AR, ARW, ARP2 [12]

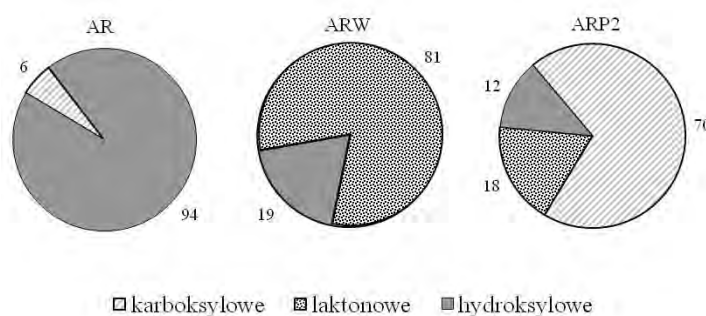
Fig. 1. The percentage of functional groups on the surface of active carbons AR, ARW, ARP2 [12]

W celu określenia rodzaju kwasowych grup powierzchniowych adsorbenty poddano badaniom, wykorzystując metodę miareczkowania według Boehma [11]. Dane uzyskane podczas miareczkowania metodą Boehma posłużyły do określenia udziału poszczególnych grup tlenowych o różnej kwasowości [7].

Proces wygrzewania węgla drzewnego w atmosferze obojętnej w temperaturze  $1000^{\circ}\text{C}$  prowadził do niemal całkowitej zamiany grup hydroksylowych na grupy

laktonowe. Udział tego rodzaju ugrupowań na powierzchni węgla ARW wyniósł 81%. W wyniku utleniania handlowego węgla aktywnego AR za pomocą roztworu nadtlenu wodoru znaczna część grup hydroksylowych została zastąpiona grupami karboksylowymi.

Udział pierwszego rodzaju grup zmniejszył się z 94 do 12% zawartości wszystkich powierzchniowych związków o charakterze kwasowym. Natomiast zawartość grup karboksylowych wzrosła z 6 do 70%. Na powierzchni węgla utlenionego  $H_2O_2$  pojawiły się również grupy laktonowe, które stanowiły 18% udziału powierzchniowych grup kwasowych węgla ARP2. Obróbka termiczna komercyjnego węgla aktywnego prowadzi do wzrostu zasadowego charakteru powierzchni adsorbentu. Ponad 80% grup funkcyjnych o charakterze kwasowym występuje w postaci ugrupowań laktonowych. Proces utleniania roztworem nadtlenu wodoru zwiększa do ponad 50% udział tlenowych grup powierzchniowych o charakterze kwasowym, przy czym 70% tego rodzaju grup obecnych jest w postaci grup karboksylowych [7]. Na rysunku 2 przedstawiono udział grup tlenowych o charakterze kwasowym.



Rys. 2. Udział procentowy tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym występujących na powierzchni węgla aktywnych AR, ARW i ARP2 [12]

Fig. 2. The percentage of acidic oxygen functional groups on the surface of active carbons AR, ARW, ARP2 [12]

### 1.3. Oczyszczanie zużytego oleju

Fryturę posmażalniczą PMZ1 poddano oczyszczaniu za pomocą równomasowej mieszaniny węgla aktywnych ARW i ARP2. Węgłe te zostały wybrane na podstawie wcześniejszych badań, w których zastosowano je oddzielnie oraz w innym stosunku masowym [2-5]. Próbkę oleju z adsorbentami przygotowano w stosunku 1:220 m/m. Ilość adsorbentu wobec oczyszczanego oleju wynika z zastosowania praktycznego w jednej z sieci restauracji, od której otrzymano adsorbent M. Zawiesinę ogrzewano i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 30 min, utrzymując temperaturę  $70\div 80^{\circ}C$ . Po tym etapie węgiel oddzielono od oleju przez filtrację cieplej zawiesiny ( $60^{\circ}C$ ) w filtrze ciśnieniowym w atmosferze azotu. W wyniku oczyszczania i filtracji uzyskano olej oznaczony symbolem O220 oraz OM220.

#### 1.4. Metody badań medium olejowego

Celem badań było oczyszczanie frytury posmażalniczej z produktów rozkładu składników oleju, powstałych podczas smażenia mrożonych frytek, szczególnie ze składników o charakterze polarnym, oraz porównanie z komercyjnie stosowanym adsorbentem mineralnym. Do oceny zmian właściwości frytur wykorzystano wybrane wskaźniki fizykochemiczne i jakościowe:

- barwa  $b$  oznaczona spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru jednowiązkowego Metertek SP830, stosując kuwety o długości drogi optycznej 10 mm, pomiar w zakresie widzialnym, dla grupy barwników karotenoidowych  $\lambda = 442$  nm oraz dla barwników chlorofilowych  $\lambda = 668$  nm [13],
- gęstość  $\rho^{20}$ , oznaczona piknometrycznie w temperaturze  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , w odniesieniu do wody destylowanej, przy użyciu piknomietru o objętości  $50\text{ cm}^3$  oraz elektronicznej wagi analitycznej,
- lepkość  $\eta^{40}$ , wyznaczona za pomocą aparatu Rheotest 3, czas trwania pomiaru 60 s, szybkość ruchu rotora 100 obr/min,
- liczba jodowa LI, g  $\text{I}_2/100\text{ g}$  [14],
- liczba kwasowa LK, mg KOH/g [15],
- liczba nadtlenkowa LN milirówn. (mval) aktywnego  $\text{O}_2/\text{kg}$  [16],
- liczba anizydynowa LA, oznaczona spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru jednowiązkowego Metertek SP830, stosując kuwety o długości drogi optycznej 10 mm, pomiaru przy długości fali  $\lambda = 350$  nm [17],
- wskaźnik oksydacji tłuszczu Totox [17],
- zawartość związków polarnych ZZP, oznaczona w gorącym oleju za pomocą miernika jakości oleju OIL METER FOM 200.

Oznaczono również skład kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej [18] w postaci estrów metylowych [19]. Analizowano zawartość poszczególnych grup kwasów tłuszczowych - nasyconych (SFA - saturated fatty acids) oraz nienasyconych (UFA - unsaturated fatty acids). W grupie kwasów nienasyconych wyróżniono kwasy jednonienasycone (MUFA - monounsaturated fatty acids), jak również wielonienasycone (PUFA - polyunsaturated fatty acids).

Oznaczenie składu kwasów tłuszczowych wykonano w Laboratorium Badawczym Wydziału Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie na chromatografie gazowym SRI 8610C z kolumną Restek RTX-2330, stosując detektor FID oraz wodór jako gaz nośny.

W tabelach 1 i 2 zebrano właściwości fizykochemiczne, jakościowe oraz grupy kwasów tłuszczowych frytury świeżej, po smażeniu frytek oraz po oczyszczaniu na mieszaninie węgla aktywnych ARW, ARP2, jak również za pomocą adsorbentu M.

Frytura posmażalnicza (PZM1) charakteryzowała się dużym stopniem zużycia określonym za pomocą parametrów fizykochemicznych i jakościowych. Wysoka temperatura ( $170 \div 175^\circ\text{C}$ ), obecność wilgoci oraz światła i stosunkowo długi czas obróbki termicznej (około 15 h) spowodowały wzrost lepkości dynamicznej o ponad 40%, a barwy o ponad 120 jednostek. Ilość wolnych kwasów tłuszczowych wzrosła ponad 12-krotnie, produktów wtórnego utleniania o ponad 55 razy.

O blisko trzy razy zwiększyła się zawartość związków polarnych. Liczba jodowa obniżyła się o ponad 19%, a wskaźnik Totox wzrósł niemal 35 razy. Liczba nad-tlenkowa opisująca zawartość produktów pierwotnego utleniania wzrosła o blisko 8 razy. W wyniku długotrwałego smażenia frytek ponad 2-krotnie wzrosła zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych, do blisko 25% wag. O ponad 12% wag. zredukowała się ilość jednonienasyconych oraz o około 1% wag. wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. W związku z tym całkowita zawartość kwasów nienasyconych została obniżona o blisko 14% wag., a stosunek kwasów nienasyconych do nasyconych spadł o ponad 61% do wartości 3 (tab. 1, 2).

Tabela 1. Wyniki pomiarów wskaźników fizykochemicznych i jakościowych frytur

Table 1. The measurement results of physicochemical and qualitative indicators of frying oils

Parametr	Frytura			
	PM1	PMZ1	OM220	O220
b	10,0	133,3	81,7	74,7
$\rho^{20}$ , g/cm <sup>3</sup>	0,915	0,922	0,921	0,945
$\eta^{40}$ , Pa·s	0,0436	0,0625	0,0525	0,0674
LK, mg KOH/g	0,082	1,047	0,990	1,115
LN, milirówn. O <sub>2</sub> /kg	0,46	3,63	3,48	3,13
LA	1,22	67,25	59,25	31,19
LI, g I <sub>2</sub> /100 g	87,72	70,93	71,51	73,45
Totox	2,15	74,50	66,21	37,46
ZZP, %	7,8	22,8	21,4	22,0

Tabela 2. Skład grup kwasów tłuszczowych frytur, stosunek kwasów nienasyconych do nasyconych

Table 2. Composition of fatty acids in frying oils, the ratio of unsaturated to saturated fatty acids

Kwas tłuszczowy % wag.	Frytura			
	PM1	PMZ1	OM220	O220
SFA	11,27	24,87	24,26	24,95
MUFA	77,57	64,90	66,02	64,98
PUFA	11,16	9,90	9,43	9,78
UFA	88,73	74,80	75,45	74,76
UFA/SFA	7,87	3,01	3,11	3,00
izomery <i>cis</i>	79,80	70,45	70,93	70,71
izomery <i>trans</i>	8,93	4,68	4,80	4,34

## 2. Wyniki i ich omówienie

Ze względu na znaczne wyeksploatowanie oleju nie nadawał się on praktycznie do dalszego stosowania. Zawierał znaczne ilości pierwotnych i wtórnych produktów utleniania triacylogliceroli, związków polarnych oraz wolnych kwasów tłuszczowych. Należałoby wymienić go na świeży lub poddać gruntownemu odświeżaniu, polegającym na usunięciu produktów rozkładu tłuszczu na drodze oczyszczania adsorpcyjnego.

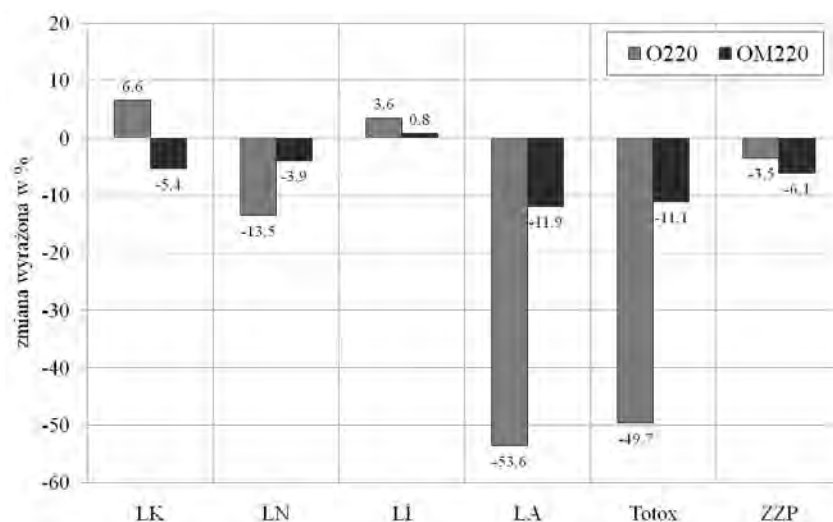
Oczyszczanie oleju posmażalniczego w stosunku 1:220 m/m za pomocą mieszaniny węgla aktywnych o różnym charakterze powierzchni przyniosło poprawę parametrów jakościowych tłuszczu. Zastosowana mieszanina węgla aktywnych bardzo efektywnie adsorbowała z oleju PMZ1 związki barwne, dzięki czemu wartość barwy została zredukowana o 44% w stosunku do wartości odpowiadającej olejowi zużytemu. Adsorbent mineralny M spowodował redukcję barwy o ponad 38%. Traktowanie oleju posmażalniczego zarówno mieszaniną węgla aktywnych, jak i adsorbentem mineralnym spowodowało korzystne zmiany wskaźników jakościowych oczyszczanego oleju. Mieszanina węgla aktywnych zastosowana podczas oczyszczania w znacznie większym stopniu zredukowała ilość pierwotnych i wtórnych produktów utleniania, wyrażoną liczbą nadtlenkową i anizydynową, oraz spowodowała większy wzrost zawartości związków o charakterze nienasyconym, opisanych liczbą jodową. Zmiany te wynosiły odpowiednio 13,5%, ponad 53% i około 3% w przypadku LI. Ze względu na zależność wskaźnika Totox od wartości LN i LA również i w tym przypadku zmiana była największa i wynosiła około 50% (tab. 1, rys. 3).

Adsorbent M efektywniej od adsorbentów węglowych zatrzymywał jedynie produkty reakcji hydrolizy kwasów tłuszczowych (LK) oraz związki polarne (ZZP). Zmiany te wynosiły odpowiednio ponad 5 i 6%. Niemniej jednak kontakt oleju PMZ1 z mieszaniną węgla aktywnych spowodował polepszenie wartości parametru ZZP. Ilość związków polarnych w tym przypadku została zredukowana o 3,5%. Adsorbenty węglowe nie zatrzymywały wolnych kwasów tłuszczowych, a nawet powodowały wzrost ich udziału o ponad 6%.

Zmiany wskaźników jakościowych w wyniku procesów adsorpcji w stosunku masowym 1:220 przedstawiono na rysunku 3.

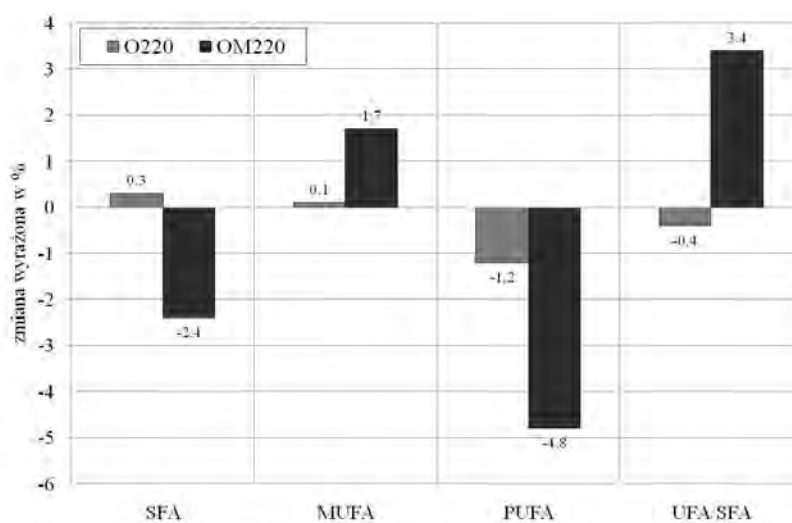
Oczyszczanie mieszaniną węgla aktywnych w stosunku 1:220 m/m nie przyniosło wielkich zmian w odniesieniu do grup kwasów tłuszczowych oraz stosunku kwasów nienasyconych do nasyconych. Inaczej było w przypadku adsorbentu mineralnego, który spowodował niewielką redukcję nasyconych kwasów tłuszczowych (o ponad 2%), minimalny wzrost kwasów jednonienasyconych (o 1,7%) oraz obniżenie zawartości kwasów wielonienasyconych o blisko 5%. W wyniku działania adsorbentu stosunek kwasów nienasyconych do nasyconych wzrósł o ponad 3%. Na rysunku 4 przedstawiono omawiane zmiany grup kwasów tłuszczowych oraz stosunek ilości kwasów nienasyconych do nasyconych.





Rys. 3. Zmiany wskaźników jakościowych olejów po oczyszczaniu adsorpcyjnym mieszanką węgla aktywnych oraz adsorbentem mineralnym w stosunku 1:220 m/m, poziom 0 odpowiada wartościom oleju posmażalniczego PMZ1

Fig. 3. Changes in oil quality indicators after treatment with a mixture of activate carbons and mineral adsorbent in weight ratio 1:220, level 0 corresponds to values for used frying oil PMZ1



Rys. 4. Zmiany grup kwasów tłuszczowych oraz stosunku kwasów nienasyconych do nasyconych w olejach po oczyszczaniu adsorpcyjnym mieszanką węgla aktywnych oraz adsorbentem mineralnym w stosunku 1:220 m/m, poziom 0 odpowiada wartościom oleju posmażalniczego PMZ1

Fig. 4. Changes of group of fatty acids composition and the ratio of the amount of unsaturated fatty acids to the saturated fatty acids in oils after treatment with a mixture of activate carbons and mineral adsorbent in weight ratio 1:220, level 0 corresponds to values for used frying oil PMZ1

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Oczyszczanie oleju posmażalniczego mieszaniną węgla aktywnych o różnej powierzchni w stosunku do adsorbenta mineralnego w lepszym stopniu redukuje barwę oleju.
2. Węgłe aktywne znacznie efektywniej adsorbują produkty pierwotnego i wtórnego utleniania triacylogliceroli oraz obniżają całkowitą oksydację tłuszczu wyrażoną wskaźnikiem Totox.
3. Adsorbent mineralny stosowany w praktyce restauracyjnej do regeneracji olejów smaźalniczych redukuje zawartość wolnych kwasów tłuszczowych.
4. Adsorbenty węglowe zastosowane jednocześnie zwiększają w większym stopniu udział związków nienasyconych wyrażonych za pomocą liczby jodowej, ale gorzej redukują zawartość związków polarnych (ZZP).

## Podziękowanie

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy nr N50801731/1220.*

## Literatura

- [1] Blumenthal M.M., Frying Technology, [in:] Bailey's Industrial Oil and Fat Products, ed. Y.H. Hui, Vol. 3, John Wiley and Sons Inc., New York 1996.
- [2] Buczek B., Chwiałkowski W., Zastosowanie węgla aktywnego utlenionego nadtlaniem wodoru do oczyszczania zużytego oleju smaźalniczego, Mat. V Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Częstochowa - Białowieża 2006, 277-285.
- [3] Buczek B., Chwiałkowski W., Wpływ natury powierzchni węgla aktywnego na jego zdolność do oczyszczania oleju posmaźalniczego, Mat. IV Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Częstochowa-Ustroń 2004, 437-448.
- [4] Chwiałkowski W., Buczek B., Oczyszczanie oleju posmaźalniczego na wygrzewanym w atmosferze azotu węglu aktywnym, Mat. VI Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Częstochowa-Kazimierz Dolny 2008, 256-264.
- [5] Chwiałkowski W., Buczek B., Oczyszczanie oleju posmaźalniczego za pomocą węgla aktywnych, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2009, 12, 1, 25-34.
- [6] Mulflur W.J., Munson J.R., Treatment of cooking oils and fats, United States Patent No. 4,681,768; 21.07.1987.
- [7] Buczek B., Chwiałkowski W., Oczyszczanie zużytego oleju smaźalniczego przez adsorpcję na węglu aktywnym o zróżnicowanym charakterze powierzchni, Przem. Chem. 2010, 89/9, 1245-1250.
- [8] Dubinin M.M., Adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbent, Carbon 1987, 25, 593.
- [9] Dollimore D., Heal G.R., An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data, J. Appl. Chem. 1964, 14, 109.

- [10] Lowell S., Shields J.E., Powder Surface Area and Porosity, Chapman and Hall, London 1991.
- [11] Boehm H.P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon 2002, 40, 145-149.
- [12] Buczek B., Chwiałkowski W., Charakterystyka powierzchni modyfikowanego węgla aktywnego wybranymi metodami, ZN UEK nr 767, Kraków 2008, 5-18.
- [13] PN-A-86934:1995 Spektrofotometryczne oznaczanie barwy ogólnej.
- [14] PN-EN ISO 3961:2006 Oznaczanie liczby jodowej.
- [15] PN-EN-ISO 660:2005/Ap1:2007 Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
- [16] PN-EN-ISO 3960:2005 Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [17] PN-EN-ISO 6885:2007 Oznaczanie liczby anizydynowej.
- [18] PN-EN ISO 5508:1996 Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [19] PN-ISO 5509:2001 Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

### **Application of Mixture of Active Carbons with Various Surface Character to Purification of Used Frying Oil**

The objective of this study was to remove degradation products from rapeseed oil used for frying French fries by adsorption on mixture of active carbons with various surface character. Modified active carbons were prepared by thermal treatment of commercial active carbon at temperature of 1000°C in nitrogen atmosphere (ARW) and by hydrogen peroxide oxidation (ARP2). Changes of physicochemical and quality parameters as well as content of fatty acids were analysed. Results of purification used frying oil by mixture of active carbons and by commercial non-organic adsorbent were compared. Adsorption purification of used frying oil by active carbon ARW and ARP2 mixture improves oil's quality, effectively. Amount of colour substances, products of primary and secondary oxidation, as well as total polar compounds in used frying oil were reduced after contact with adsorbents. As a results of purification process amount of unsaturated substances increased as well.

**Keywords:** used frying oils, adsorption of oil degradation products, active carbon