

MAŁGORZATA TAŃSKA¹, DANIELA ROTKIEWICZ¹, ANNA URBALEWICZ²

¹Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

²Zakład Chemicznych i Fizycznych Właściwości Żywności
Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN w Olsztynie

CHARAKTERYSTYKA TŁUSZCZÓW POSMAŻALNICZYCH W ASPEKTCIE PRZYDATNOŚCI DO PRODUKCJI BIODIESLA

CHARACTERISTICS OF POST-FRYING FATS IN TERMS OF USEFULNESS FOR BIODIESEL PRODUCTION

Streszczenie. W pracy ustalono jakość 13 tłuszczów posmażalniczych z punktów gastronomicznych w aspekcie ich przydatności do produkcji biodiesla. Były to dwie próbki tłuszczów rekomendowanych jako rzepakowe oraz 11 próbek tłuszczów rekomendowanych jako palmowe, głównie po smażeniu frytek. W tłuszczach określono skład kwasów tłuszczowych oraz zawartość związków oddziałujących na przebieg transestryfikacji i cechy biodiesla, tj. wolnych kwasów tłuszczowych, pierwotnych i wtórnych produktów utleniania, związków polarnych oraz wody. Wykazano, że większość tłuszczów zawiera > 0,5% FFA, w tym jeden tłuszcz > 3,0% FFA, czyli mieszczą się one w limitach ustalonych przez różnych autorów/producentów dla surowca poddanego transestryfikacji z zastosowaniem katalizy alkalicznej. Większość tłuszczów zawierała > 20% związków polarnych oraz prawie wszystkie tłuszcze zawierały dużo wtórnych produktów utleniania. Uzyskane wyniki wskazują na potrzebę oczyszczania większości tłuszczów posmażalniczych przed ich przetwarzaniem na biodiesel.

Słowa kluczowe: tłuszcze posmażalnicze, wolne kwasy tłuszczowe, produkty utleniania, związki polarne

Wstęp

Tłuszcze są surowcem szeroko wykorzystywanym w przemyśle spożywczym, zarówno jako składnik pożywienia, jak i czynnik obróbki technologicznej. Smażenie, dzięki prostocie i szybkości, jak i nadawaniu produktowi pożądanych cech sensorycznych (aromat, złocista „skórka”, chrupkość), stało się obecnie jednym z najpopularniej-

szych sposobów przygotowywania potraw, a żywność smażona stanowi około 20% konsumowanych produktów (LEDÓCHOWSKA i HAZUKA 2006).

Ważnym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu smażenia i jakość produktu jest rodzaj użytego tłuszczu. Powinien on się charakteryzować małą liczbą kwasową i nadtlenkową, małą zawartością metali i wody oraz punktem dymienia powyżej 170°C (BULUT i YILMAZ 2010). Tłuszcze do smażenia powinny mieć dużą zawartość kwasu oleinowego, a zmniejszoną (< 15%) – kwasów wielonienasyconych, w tym poniżej 1,5% kwasu linolenowego (LEDÓCHOWSKA i IN. 2007, BULUT i YILMAZ 2010). Zdaniem wielu specjalistów najbardziej uniwersalny do smażenia w każdych warunkach jest tłuszcz palmowy. W handlu występuje albo w postaci czystej, albo w formie mieszanek z innymi tłuszczami (także zwierzęcymi) i nazywany jest wtedy fryturą. Popularnymi tłuszczami do smażenia, zwłaszcza w gospodarstwach domowych, są także smalec, olej rzepakowy i oliwa z oliwek (BILIŃSKI 2011).

Długotrwałe używanie tłuszczu do smażenia prowadzi do ubytku nienasyconych kwasów tłuszczowych, a także zwiększania gęstości, lepkości, zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, związków polarnych i polimerów (CHOE i MIN 2007). Niektóre z tych związków są groźne dla ludzkiego zdrowia. Utylizacja tłuszczów posmażalniczych stwarza wiele problemów, ale ma znaczenie z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. Jednym ze sposobów ich zagospodarowania może być produkcja biodiesla (estrów metylowych kwasów tłuszczowych). Przebieg reakcji transestryfikacji tych tłuszczów oraz wydajność i jakość estrów zależą od zawartości produktów przemian termooksydacyjnych (WALISIEWICZ-NIEDBALSKA i IN. 2005). Celem pracy było dokonanie charakterystyki jakościowej różnych tłuszczów posmażalniczych oraz ocena możliwości ich wykorzystania do produkcji biodiesla.

Material i metody

Materiał do badań stanowiło 13 próbek tłuszczów posmażalniczych z olsztyńskich barów i restauracji, w tym: 11 olejów palmowych oraz dwa oleje rzepakowe. Materiałem porównawczym były próbki świeżego oleju rzepakowego oraz palmowego (tab. 1).

Jakość tłuszczów oceniono na podstawie: liczby kwasowej (LK) według PN-EN ISO 660 (2005), nadtlenkowej (LOO) według PN-EN ISO 3960 (2005) i anizydynowej (LA) według PN-EN ISO 6885 (2007), zawartości związków sprzężonych, tj. sprzężonych kwasów dienowych (C₂) i trienowych (C₃) według AOCS OFFICIAL METHOD Cd 7-58 (1973), zawartości związków polarnych według PN-EN ISO 8420 (2004) oraz składu kwasów tłuszczowych według PN-EN ISO 5508 (1996). Procentową zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) obliczono według wzoru: %FFA = LK × f, gdzie wartości współczynnika f dla oleju rzepakowego i tłuszczu palmowego wynoszą odpowiednio 0,503 i 0,456 (NIEWIADOMSKI 1993). Skład kwasów tłuszczowych oznaczono metodą chromatografii gazowej z użyciem chromatografu gazowego Fisons 8000. Estrы metylowe przygotowano według metody opisanej przez ZADERNOWSKIEGO i SOSULSKIEGO (1978). Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech równoległych powtórzeniach.

Tabela 1. Charakterystyka materiału badawczego
Table 1. Characteristics of the research material

Symbol	Rodzaj oleju/tłuszczu Kind of oil/fat
R0	Olej rzepakowy świeży, rafinaty Fresh rapeseed oil, refined
R1	Tłuszcz rzepakowy po smazeniu frytek Rapeseed fat after frying of French fries
R2	Tłuszcz rzepakowy po smazeniu ryb Rapeseed fat after frying of fish
P0	Olej palmowy, świeży Palm oil, fresh
P1	Tłuszcz palmowy po smazeniu nieokreślonych bliżej produktów Palm fat after frying of unspecified products
P2	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P3	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P4	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P5	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P6	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P7	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P8	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P9	Tłuszcz palmowy po smazeniu frytek* Palm fat after frying of French fries*
P10	Tłuszcz palmowy po smazeniu mięsa drobiowego Palm fat after frying of poultry meat
P11	Tłuszcz palmowy po smazeniu pączków Palm fat after frying of doughnuts

*Tłuszcze pochodzące z różnych źródeł.

*Fats from different sources.

Wyniki i dyskusja

Skład kwasów tłuszczowych

Dominującymi kwasami tłuszczowymi w świeżym rafinowanym oleju rzepakowym (RO) były kwasy: oleinowy, linolowy oraz linolenowy występujące w typowej dla tego oleju proporcji (TAŃSKA i ROTKIEWICZ 2003). Posmażalnicze oleje rzepakowe (R1, R2) w stosunku do oleju świeżego charakteryzowały się większym udziałem kwasów nasyconych i mniejszym kwasów jednonienasyconych (tab. 2). W tłuszczu posmażalniczym R1 stwierdzono dwukrotnie większy udział kwasu palmitynowego oraz dwukrotnie mniejszy kwasu linolenowego niż w oleju świeżym (tab. 2). Może to sugerować użycie do smażenia frytek oleju rzepakowego z dodatkiem smalcu lub margaryny, czyli tłuszczów bogatszych w kwasy tłuszczowe nasycone. Wprowadzanie dodatku tłuszczów stałych praktykowane jest w celu ograniczenia pienienia tłuszczu podczas smażenia produktów wysokoskrobiowych. Tłuszcz posmażalniczy R2 różnił się od świeżego oleju rzepakowego zwiększonym udziałem kwasu stearynowego i linolowego oraz zmniejszonym oleinowego i linolenowego (tab. 2), co po części mogło wynikać z rodzaju smażonego produktu (ryby) oraz innej charakterystyki wyjściowej tego tłuszczu w porównaniu do oleju świeżego.

Tabela 2. Skład kwasów tłuszczowych olejów świeżych i tłuszczów posmażalniczych (%)
Table 2. Fatty acid composition in fresh oils and post-frying fats (%)

Tłuszcz Fat	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{16:1}	C _{17:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:2iz}	C _{18:3}	C _{18:3iz}	C _{20:0}	C _{20:1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tłuszcze rzepakowe – Rapeseed fats													
R0	0,00 ±0,00	0,08 ±0,01	5,75 ±0,08	0,27 ±0,01	0,11 ±0,02	2,00 ±0,04	63,60 ±0,30	18,20 ±0,27	0,00 ±0,00	7,58 ±0,03	0,00 ±0,00	0,69 ±0,01	1,73 ±0,01
R1	0,13 ±0,00	0,28 ±0,00	11,00 ±0,01	0,31 ±0,00	0,08 ±0,00	2,58 ±0,00	57,70 ±0,03	21,50 ±0,04	0,48 ±0,00	3,64 ±0,00	0,35 ±0,00	0,51 ±0,00	1,32 ±0,00
R2	0,00 ±0,00	0,66 ±0,00	7,56 ±0,01	1,01 ±0,00	0,16 ±0,00	2,31 ±0,00	58,20 ±0,08	20,43 ±0,11	0,44 ±0,00	6,21 ±0,01	0,13 ±0,00	0,53 ±0,00	1,69 ±0,00
Tłuszcze palmowe – Palm fats													
P0	0,26 ±0,01	1,25 ±0,01	50,98 ±0,07	0,18 ±0,01	0,11 ±0,00	4,70 ±0,06	33,77 ±0,10	8,04 ±0,01	0,00 ±0,00	0,16 ±0,00	0,00 ±0,00	0,41 ±0,01	0,15 ±0,01
P1	0,31 ±0,00	1,15 ±0,01	51,01 ±0,03	0,17 ±0,03	0,10 ±0,00	5,10 ±0,03	35,49 ±0,10	4,57 ±0,01	0,27 ±0,01	0,10 ±0,00	0,00 ±0,00	0,12 ±0,01	0,36 ±0,01
P2	0,29 ±0,01	1,20 ±0,01	47,75 ±0,08	0,15 ±0,01	0,10 ±0,00	4,70 ±0,01	36,74 ±0,08	7,23 ±0,03	0,27 ±0,01	0,12 ±0,00	0,00 ±0,00	0,35 ±0,01	0,23 ±0,00
P3	0,00 ±0,00	0,78 ±0,03	23,20 ±0,01	4,98 ±0,01	0,20 ±0,01	5,90 ±0,02	42,66 ±0,01	18,79 ±0,04	0,10 ±0,00	2,11 ±0,01	0,00 ±0,00	0,10 ±0,00	0,45 ±0,01
P4	0,21 ±0,01	1,39 ±0,01	57,68 ±0,06	0,18 ±0,00	0,10 ±0,00	4,71 ±0,01	31,68 ±0,03	2,80 ±0,01	0,00 ±0,00	0,00 ±0,00	0,00 ±0,00	0,31 ±0,01	0,21 ±0,01

Tabela 2 – cd. / Table 2 – cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P5	0,15 ±0,01	1,00 ±0,01	42,71 ±0,04	0,22 ±0,02	0,10 ±0,00	5,01 ±0,01	42,89 ±0,01	7,36 ±0,03	0,00 ±0,00	0,11 ±0,01	0,00 ±0,00	0,21 ±0,01	0,00 ±0,00
P6	0,23 ±0,01	1,09 ±0,01	46,90 ±0,03	0,16 ±0,01	0,19 ±0,01	3,93 ±0,03	38,86 ±0,06	6,67 ±0,04	0,06 ±0,01	0,78 ±0,01	0,23 ±0,01	0,37 ±0,01	0,34 ±0,01
P7	0,10 ±0,00	0,79 ±0,01	34,42 ±0,02	0,21 ±0,01	0,10 ±0,01	3,58 ±0,03	45,84 ±0,03	11,78 ±0,03	0,36 ±0,01	1,60 ±0,03	0,00 ±0,00	0,41 ±0,01	0,55 ±0,02
P8	0,25 ±0,00	1,26 ±0,02	53,87 ±0,03	0,25 ±0,01	0,11 ±0,01	4,64 ±0,01	33,78 ±0,05	4,19 ±0,03	0,25 ±0,01	0,10 ±0,00	0,00 ±0,00	0,32 ±0,02	0,40 ±0,01
P9	0,32 ±0,02	1,05 ±0,03	35,20 ±0,28	0,62 ±0,06	0,00 ±0,00	4,97 ±0,03	44,49 ±0,49	11,29 ±0,15	0,00 ±0,00	2,08 ±0,15	0,00 ±0,00	0,00 ±0,00	0,00 ±0,00
P10	0,00 ±0,00	0,67 ±0,01	23,47 ±0,12	3,98 ±0,13	0,15 ±0,01	6,37 ±0,03	41,59 ±0,29	21,46 ±0,09	0,16 ±0,01	1,80 ±0,08	0,00 ±0,00	0,00 ±0,00	0,40 ±0,01
P11	0,00 ±0,00	1,17 ±0,07	49,60 ±0,61	0,19 ±0,01	0,09 ±0,01	4,61 ±0,05	37,30 ±0,72	6,53 ±0,07	0,00 ±0,00	0,20 ±0,01	0,00 ±0,00	0,33 ±0,04	0,00 ±0,00

W świeżym oleju palmowym dominowały kwasy: palmitynowy (50%) i oleinowy (34%). Proporcje tych kwasów są charakterystyczne raczej dla stearyny palmowej, a nie dla oleju palmowego, w którym udział kwasu palmitynowego kształtuje się na poziomie 43%, a oleinowego na poziomie 40% (DEFENSE 1985). Skład kwasów tłuszczowych posmażalniczych tłuszczów palmowych był dość zróżnicowany (tab. 2). Szczególnie zróżnicowany w porównaniu ze świeżym olejem palmowym był skład kwasowy tłuszczów P3, P7, P9 i P10, zawierających zdecydowanie mniej kwasu stearynowego oraz więcej kwasów oleinowego, linolowego i linolenowego (tab. 2). Może to sugerować, że tłuszcze te były mieszaninami oleju palmowego z rzepakowym. Prawdopodobieństwo tej sugestii zdaje się potwierdzać fakt, że osiem spośród 11 posmażalniczych tłuszczów palmowych uzyskano po smażeniu jednego rodzaju produktu: frytek (tab. 1).

Udział kwasów tłuszczowych jednonienasyconych w tłuszczach posmażalniczych rzepakowych kształtował się na poziomie 60%, natomiast w palmowych mieścił się w zakresie 34-48%. Udział kwasów wielonienasyconych w tłuszczach rzepakowych stanowił około 27%, a w palmowych 5-23% (tab. 2). Udział kwasów nienasyconych w tłuszczach decyduje o lepkości wyprodukowanego z nich biodiesla. Większy udział estrów kwasów nienasyconych oznacza mniejszą lepkość biodiesla i pozwala na jego stosowanie przy niższych temperaturach powietrza. Z drugiej strony im więcej jest estrów wielonienasyconych łatwiej ulegających polimeryzacji, tym większa skłonność do powstawania osadów węglowych na elementach silnika (PIŁARSKI 2009).

Stopień hydrolizy i zawartość wolnych kwasów tłuszczowych

Wyróżnikiem określającym stopień hydrolizy tłuszczu jest liczba kwasowa. Według PN-A-86901 (1997) liczba kwasowa tłuszczów kuchennych nie powinna być większa niż 1 mg KOH w 1 g tłuszczu. Zarówno świeży olej rzepakowy, jak i świeży olej palmowy spełniały te wymagania (tab. 3).

Tabela 3. Liczba kwasowa i zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) w olejach świeżych i tłuszczach posmażalniczych

Table 3. Acid value and content of free fatty acids (FFA) in fresh oils and post-frying fats

Tłuszcz Fat	Liczba kwasowa (mg KOH w 1 g) Acid value (mg KOH per 1 g)	Zawartość FFA Content of FFA (%)
Tłuszcze rzepakowe – Rapeseed fats		
R0	0,33 ±0,16	0,17
R1	2,10 ±0,01	1,06
R2	0,77 ±0,00	0,39
Tłuszcze palmowe – Palm fats		
P0	0,11 ±0,00	0,05
P1	2,75 ±0,06	1,25
P2	2,67 ±0,02	1,22
P3	1,57 ±0,16	0,72
P4	2,84 ±0,11	1,30
P5	5,04 ±0,03	2,30
P6	3,48 ±0,01	1,59
P7	8,13 ±0,26	3,71
P8	3,15 ±0,24	1,44
P9	2,71 ±0,07	1,24
P10	1,06 ±0,08	0,48
P11	6,38 ±0,04	2,91

We wszystkich tłuszczach posmażalniczych stwierdzono wzrost wartości LK, wyraźnie większy w tłuszczach palmowych. Posmażalnicze tłuszcze rzepakowe charakteryzowały się wartością LK w zakresie 0,77-2,10 mg KOH w 1 g, natomiast palmowe – w zakresie 1,06-8,13 mg KOH w 1 g (tab. 3). Według FELIZARDA i IN. (2006) tłuszcze do produkcji biodiesla nie powinny mieć większej wartości LK niż 1 mg KOH w 1 g.

Liczba kwasowa, w przeliczeniu na zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (FFA), jest ważnym parametrem determinującym użycie tłuszczu do produkcji biodiesla. Jak podają ZHANG i IN. (2003) oraz ÖZBAY i IN. (2008), zawartość FFA większa niż 0,5% może wywołać niepożądane reakcje zmydlania w trakcie procesu transestryfikacji zasadowej. Z kolei podczas katalizy kwaśnej FFA reagują z alkoholem, tworząc estry i wodę, która hamuje transestryfikację glicerydów (CANAKCI 2007). WALISIEWICZ-NIEDBALSKA i IN. (2005) podają, że zwiększona liczba kwasowa oleju prowadzi m.in. do uzyskania frakcji glicerynowej o mniejszej zawartości gliceryny, natomiast według doświadczeń firmy Vogel und Noot GmbH (KOTOWSKI 2004), tłuszcz stosowany do produkcji biodiesla może zawierać do 3% FFA. W świetle powyższego tylko tłuszcz posmażalniczy P7 (tab. 3) nie nadawałby się do produkcji biodiesla z użyciem kataliza-

tora zasadowego. Taki tłuszcz wymagałby wcześniejszego odkwaszania bądź prowadzenia procesu z użyciem katalizatora kwaśnego. W przypadku tłuszczów o większej niż 10% zawartości FFA preferowana jest kataliza kwaśna, ale wymaga ona większego dodatku metanolu (nawet 200%), wyższego ciśnienia (170-180 kPa) i aparatury ze stali nierdzewnej (WANG i IN. 2007).

Zgodnie z wynikami badań FELIZARDA i IN. (2006) wydajność procesu estryfikacji tłuszczów o różnej zawartości FFA jest na podobnym poziomie, ale trudniejsza jest separacja fazy estrowej i mniejsza czystość biodiesla z tłuszczów zawierających więcej FFA. WALISIEWICZ-NIEDBALSKA i IN. (2005) potwierdzają brak wpływu zawartości FFA na wydajność estrów metylowych, ale wskazują na zróżnicowanie czystości frakcji glicerynowej. Z kolei CANAKCI (2007) podaje, że większa zawartość FFA obniża poziom konwersji kwasów tłuszczowych do estrów.

Stopień utlenienia

Stopień utlenienia tłuszczu oceniono, wyznaczając liczbę nadtlenną i anizydynową oraz zawartość sprzężonych kwasów dienowych i trienowych (tab. 4).

Tabela 4. Liczba nadtlenna i anizydynowa oraz zawartość sprzężonych kwasów dienowych i trienowych w olejach świeżych i tłuszczach posmażalniczych

Table 4. Peroxide and anisidine values and content of dienes and trienes in fresh oils and post-frying fats

Tłuszcz Fat	Liczba nadtlenna (mEq O ₂ w 1 kg) Peroxide value (mEq O ₂ per 1 kg)	Liczba anizydynowa Anisidine value	Zawartość sprzężonych kwasów Content of acids	
			dienowych dienes (%)	trienowych trienes (%)
1	2	3	4	5
Tłuszcze rzepakowe – Rapeseed fats				
R0	0,65 ±0,08	5,52 ±0,00	0,02 ±0,01	0,00 ±0,00
R1	6,05 ±0,14	72,73 ±0,48	1,53 ±0,01	0,04 ±0,00
R2	7,92 ±0,09	48,13 ±1,22	0,84 ±0,01	0,02 ±0,00
Tłuszcze palmowe – Palm fats				
P0	0,83 ±0,02	13,65 ±1,88	0,00 ±0,00	0,01 ±0,00
P1	11,28 ±0,29	72,86 ±0,20	1,36 ±0,01	0,01 ±0,00
P2	13,70 ±0,14	87,90 ±1,79	1,51 ±0,00	0,02 ±0,00
P3	12,41 ±0,29	7,38 ±0,12	0,50 ±0,00	0,02 ±0,00
P4	5,39 ±0,36	70,72 ±0,48	1,62 ±0,01	0,01 ±0,00
P5	5,57 ±0,04	61,25 ±1,66	1,49 ±0,00	0,02 ±0,00
P6	5,99 ±0,04	71,84 ±1,85	1,38 ±0,01	0,02 ±0,00
P7	6,67 ±0,06	58,85 ±2,99	1,58 ±0,01	0,04 ±0,00

Tabela 4 – cd. / Table 4 – cont.

1	2	3	4	5
P8	7,08 ±0,11	69,90 ±1,14	1,38 ±0,01	0,01 ±0,00
P9	2,22 ±0,03	59,92 ±0,41	0,20 ±0,00	0,01 ±0,00
P10	0,51 ±0,01	19,29 ±2,07	0,30 ±0,01	0,04 ±0,00
P11	2,06 ±0,18	21,91 ±0,36	0,44 ±0,00	0,02 ±0,00

Liczba nadtlenkowa, charakteryzująca ilość pierwotnych produktów utleniania, była w olejach świeżych na niskim poziomie, poniżej 1 mEq O₂ w 1 kg (tab. 4). W tłuszczach posmażalniczych wartość LOO była zróżnicowana i mieściła się w granicach od 0,51 do 13,70 mEq O₂ w 1 kg (tab. 4). Zastanawiająca wydaje się bardzo mała wartość LOO (0,50 mEq O₂ w 1 kg) tłuszczu po smażeniu mięsa drobiowego (P10). Biorąc pod uwagę fakt małej wartości LA tego tłuszczu (tab. 4) oraz małej zawartości związków polarnych (tab. 5), można sądzić, że część nadtlenków zaadsorbowała się na smażonym produkcie. Inną przyczyną spowolnienia utlenienia mógł być maltol, związek o właściwościach antyutleniających, tworzący się w trakcie przyrumieniania mięsa drobiowego (RZEPECKA-STOJKO i IN. 2004).

Tabela 5. Zawartość związków polarnych i wody w olejach świeżych i tłuszczach posmażalniczych

Table 5. Polar compounds and water contents in fresh oils and post-frying fats

Tłuszcz Fat	Zawartość związków polarnych Content of polar compounds (%)	Zawartość wody Content of water (%)
1	2	3
Tłuszcze rzepakowe – Rapeseed fats		
R0	6,77 ±3,58	0,77 ±0,03
R1	20,17 ±1,05	0,00 ±0,00
R2	9,61 ±1,28	0,24 ±0,03
Tłuszcze palmowe – Palm fats		
P0	10,07 ±0,05	0,54 ±0,01
P1	35,90 ±0,64	0,07 ±0,01
P2	68,84 ±5,71	0,15 ±0,01
P3	10,16 ±2,59	0,67 ±0,03
P4	51,14 ±1,06	0,90 ±0,03
P5	40,89 ±0,07	0,00 ±0,00
P6	33,02 ±0,26	0,00 ±0,00
P7	37,41 ±0,07	0,11 ±0,02

Tabela 5 – cd. / Table 5 – cont.

1	2	3
P8	43,32 ±0,01	0,05 ±0,01
P9	23,71 ±0,44	0,58 ±0,04
P10	8,35 ±1,10	1,25 ±0,02
P11	40,25 ±0,14	0,33 ±0,01

Pierwotne produkty utleniania (wodoronadtlenki) są nietrwałe i w wysokich temperaturach ulegają szybko wielokierunkowym przemianom do produktów wtórnych (LEDÓCHOWSKA i HAZUKA 2006). Przemiany te m.in. mogą mieć charakter dehydratacji, cyklizacji, kombinacji, podstawiania rodników, rozpadu łańcuchów i dimeryzacji. W ich wyniku powstają monomery (ketony, epoksydy, związki hydroksylowe), oligomery (dimery z grupami peroksyłowymi, eterowymi lub połączone wiązaniami C-C i oligomery zawierające sprzężone kwasy dienowe lub trienowe, wodoronadtlenki lub jednostki epoksydowe) i związki krótkołańcuchowe (aldehydy, ketozwiązki i krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe). Rodzaj tworzących się związków będzie zależny od zawartości i proporcji kwasów nienasyconych, temperatury, dostępności światła i powietrza oraz zawartości zanieczyszczeń (KNOTHE 2007). Zawartość wtórnych produktów utlenienia najczęściej określa się poprzez oznaczanie liczby anizydynowej (LA) oraz sprzężonych kwasów dienowych i trienowych (JERZEWSKA 1991, JERZEWSKA i PLATEK 1998).

Badane tłuszcze posmażalnicze charakteryzowały się wartościami LA zawierającymi się w szerokim zakresie 7,38-87,90 (tab. 4). Świeże oleje, rzepakowy i palmowy, zawierały bardzo małe ilości sprzężonych kwasów, natomiast tłuszcze posmażalnicze w większości przypadków charakteryzowały się głównie zwiększoną zawartością C₂ (tab. 4).

Wartości LOO i LA oraz zawartość sprzężonych kwasów dienowych (C₂) i trienowych (C₃) nie są wymieniane jako wyróżniki jakościowe tłuszczów do produkcji biodiesla, ale są ważnymi wskaźnikami stopnia przemian oksydacyjnych rzutujących na trwałość biodiesla (LEDÓCHOWSKA i HAZUKA 2006, KNOTHE 2007).

Zawartość związków polarnych i wody

Wskaźnikiem należącym obecnie do najbardziej miarodajnych w ocenie stanu medium smaźalniczego jest zawartość związków polarnych (ZP), w tym polimerów (TYNEK i IN. 2007). Głównymi związkami polarnymi tłuszczu są: polimery i dimery TAG, utlenione TAG, di- i monoacyloglicerole oraz wolne kwasy tłuszczowe (LEDÓCHOWSKA i HAZUKA 2006, KNOTHE 2007). Polimery w tłuszczach posmażalniczych stanowią 41-70% związków polarnych (RUIZ-MÉNDEZ i IN. 2008).

W prezentowanej pracy zawartość ZP w tłuszczach posmażalniczych mieściła się w szerokim zakresie. Najmniej tych związków, < 10%, zawierał tłuszcz palmowy po smażeniu mięsa drobiowego (P10) i rzepakowy po smażeniu ryb (R2). Najwięcej ZP, 68,8%, zawierał jeden (P2) spośród ośmiu tłuszczów palmowych po smażeniu frytek (tab. 5).

Graniczna zawartość związków polarnych w tłuszczu stosowanym do produkcji biodiesla nie została dotąd określona. Jedyną informacją na ten temat są dane firmy Vogel und Noot, która określa maksymalną zawartość polimerów w tłuszczu posmażalniczym na poziomie 2% (KOTOWSKI 2004). Jak podają FARHOOSH i MOOSAVI (2009), zawartość ZP nie ma związku z LOO, ale koreluje z zawartością C_2 . W prezentowanej pracy zauważono podobną tendencję: tłuszcze o większej zawartości C_2 zawierały generalnie więcej ZP, przy różnej ilości nadtlenków (tab. 4 i 5). Wzrost zawartości związków polarnych w tłuszczach do produkcji biodiesla powoduje wzrost ich lepkości (BHATTACHARYA i IN. 2008), co może utrudniać przebieg przeestryfikowania w niższych temperaturach.

Zawartość wody w tłuszczach posmażalniczych kształtowała się w zakresie od ilości zerowych do 1,25% (tab. 5). Obecność wody w tłuszczu jest ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność procesu transestryfikacji. Woda powoduje hydrolizę glicero-oli, w wyniku której powstają m.in. FFA, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia ilości mydeł oraz zużycia katalizatora (WALISIEWICZ-NIEDBALSKA i IN. 2005). FELIZARDO i IN. (2006) podają, że tłuszcze do produkcji biodiesla nie powinny zawierać więcej niż 0,3% wody. W świetle powyższego pięć spośród 13 analizowanych tłuszczów posmażalniczych nie spełniało tego wymagania.

Wnioski

1. Oceniona w pracy jakość 13 tłuszczów posmażalniczych wskazuje, że tylko dwa z nich (R2, P10) mogą być bezpośrednio zastosowane do produkcji biodiesla metodą katalizy alkalicznej, trzy tłuszcze wymagają zmniejszenia zawartości produktów utleniania, pierwotnych (P3) i wtórnych (R1, P9), osiem tłuszczów zawierało zbyt dużo zanieczyszczeń.

2. W najbardziej zanieczyszczonych tłuszczach tylko zawartość wolnych kwasów spełniała wymogi stawiane surowcom do produkcji biodiesla, natomiast zawartość pierwotnych i wtórnych produktów utleniania oraz związków polarnych powinna być zmniejszona.

3. Zróżnicowana jakość, a tym samym niejednakowa przydatność krajowych tłuszczów posmażalniczych do produkcji biodiesla może stwarzać niekorzystną sytuację pomijania tego rodzaju surowca. Poprawy tego stanu rzeczy można upatrywać głównie w ustanowieniu i przestrzeganiu kryteriów jakościowych tłuszczów podczas smażenia, co zapewni wyrównaną jakość tłuszczów posmażalniczych.

Literatura

- AOCS OFFICIAL METHOD Cd 7-58. Poly-unsaturated acids. Ultraviolet spectrophotometric method. 1973. AOCS, Chicago.
- BHATTACHARYA A.B., SAJILATA M.G., TIWARI S.R., SINGHAL R.S., 2008. Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents. *Food Chem.* 110, 3: 562-570.
- BILIŃSKI P., 2011. Bezpieczne tłuszcze. *Cukiern. Piekarn.* 1: 79.

- BULUT E., YILMAZ E., 2010. Comparison of the frying stability of sunflower and refined olive pomace oils with/without adsorbent treatment. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87, 10: 1145-1153.
- CANAKCI M., 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresour. Technol.* 98, 1: 183-190.
- CHOE E., MIN D.B., 2007. Chemistry of deep-fat frying oils. *J. Food Sci.* 72, 5: 77-86.
- DEFENSE E., 1985. Fractionation of palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62, 2: 376-385.
- FARHOOSH R., MOOSAVI S.M.R., 2009. Evaluating the performance of peroxide and conjugated diene values in monitoring quality of used frying oils. *J. Sci. Technol.* 11, 2: 173-179.
- FELIZARDO P., NEIVA CORREIA M.J., RAPOSO I., MENDES J.F., BERKEMEIER R., BORDADO J.M., 2006. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage.* 26, 5: 487-494.
- HOFFMANN M., 2002. I niezbędne, i złe. *Przegl. Gastron.* 5: 6-7, 11.
- JERZEWSKA M., 1991. Wprowadzenie metody oznaczania liczby anizydynowej i współczynnika Totox w olejach roślinnych i tłuszczach do krajowej praktyki laboratoryjnej. *Rocz. Inst. Przem. Mięsn. Tuszcz.* 26: 107-118.
- JERZEWSKA M., PŁATEK T., 1998. Wpływ zabiegów technologicznych na zawartość polienów sprzężonych w wielonienasyconych kwasach tłuszczowych oleju rzepakowego. *Tuszcz. Jadal.* 33, 3-4: 127-135.
- KNOTHE G., 2007. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process. Technol.* 88, 7: 669-677.
- KOTOWSKI W., 2004. Z przetworzonych tłuszczów. *Agroenergetyka* 3: 9.
- LEDÓCHOWSKA E., HAZUKA Z., 2006. Przemiany termooksydatywne wybranych olejów oliwkowych i oleju rzepakowego zachodzące w czasie ogrzewania i smażenia. *Tuszcz. Jadal.* 41, 3-4: 193-204.
- LEDÓCHOWSKA E., HAZUKA Z., GRABIEC-KWIATEK A., 2007. Zmiany wybranych parametrów fizykochemicznych olejów oliwkowych i oleju rzepakowego w czasie procesu smażenia w cienkiej warstwie tłuszczu. *Tuszcz. Jadal.* 42, 1-2: 120-132.
- NIEWIADOMSKI H., 1993. *Technologia tłuszczów jadalnych*. WN-T, Warszawa.
- ÖZBAY N., OKTAR N., TAPAN N.A., 2008. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion-exchange resins. *Fuel* 87, 10-11: 1789-1798.
- PILARSKI K., 2009. Charakterystyka oleju rzepakowego jako paliwa do zasilania ciągnikowych silników z zapłonem samoczynnym. *Tech. Roln. Ogrodn. Leśn.* 1: 4-6.
- PN-A-86901, 1997. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Tłuszcze kuchenne*. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO-5508, 1996. *Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej*. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO 8420, 2004. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie zawartości związków polarnych*. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO 660, 2005. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości*. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO 3960, 2005. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby nadtlenukowej*. Alfa-Wero, Warszawa.
- PN-EN ISO 6885, 2007. *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby anizydynowej*. Alfa-Wero, Warszawa.
- RUIZ-MÉNDEZ M., MARMESAT S., LIOTTA A., DOBARGANES M.C., 2008. Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *Grasas Aceites* 59, 1: 45-50.
- RZEPECKA-STOJKO A., MACIEJEWSKA-PASZEK I., KUREK A., DZIEDZIC K., WARDAS M., 2004. Wpływ ogrzewania oraz smażenia produktu wysokoskrobiowego i bogatobiałkowego na jakość wybranych olejów jadalnych. *Bromatol. Chem. Toksykol.* 28, 3: 217-223.
- TAŃSKA M., ROTKIEWICZ D., 2003. Stopień przemian lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych. *Tuszcz. Jadal.* 38, 3-4: 147-161.
- TYNEK M., BARTCZAK A., PACZKOWSKA R., 2007. Porównanie przemian termooksydacyjnych zachodzących w wybranych olejach oliwkowych, oleinie palmowej i oleju rzepakowym pod-

czas modelowego smażenia kawałków ziemniaków w głębokim tłuszczu. *Tłuszcze Jadal.* 42, 1-2: 110-119.

WALISIEWICZ-NIEDBALSKA W., LIPKOWSKI A.W., KJJEŃSKI J., 2005. Aspekty technologiczne i ekonomiczne wytwarzania biopaliwa estrowego. W: *Materiały konferencji pt. „Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej”* Częstochowa – Podlesice 2005. Red. Z. Bis. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa: 1-9.

WANG Y., OU S., LIU P., ZHANG Z., 2007. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Convers. Manage.* 48, 1: 184-188.

ZADERNOWSKI R., SOSULSKI F., 1978. Composition of total lipids in rapeseed. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55, 12: 870-872.

ZHANG Y., DUBÉ M.A., MCLEAN D.D., KATES M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89, 1: 1-16.

CHARACTERISTICS OF POST-FRYING FATS IN TERMS OF USEFULNESS FOR BIODIESEL PRODUCTION

Summary. In the work quality of 13 post-frying fats from catering points was established, in terms of their usefulness for biodiesel production. The materials were two samples recommended as rapeseed fats and 11 samples recommended as palm fats, mainly after frying of French fries. In fats the following were determined: fatty acid composition, content of compounds influencing the conduct of transesterification and characteristics of biodiesel, i.e. fatty acids, primary and secondary oxidation products, polar compounds and water. It has been demonstrated that most of the fats contain > 0.5% FFA, including one fat > 3.0% FFA, i.e. the limits fixed by the various authors/producers for the raw material destined to transesterification with alkaline catalysis. Most of the fats contain > 20% polar compounds and almost all fats contain a lot of secondary oxidation products. The results indicate that most post-frying fats should be cleaned before their processing for biodiesel.

Key words: post-frying fats, free fatty acids, oxidation products, polar compounds

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Małgorzata Tańska, Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Cieszyński 1, 10-957 Olsztyn, Poland, e-mail: m.tanska@uwm.edu.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

29.05.2012

Do cytowania – For citation:

*Tańska M., Rotkiewicz D., Urbalewicz A., 2012. Charakterystyka tłuszczów posmażalniczych w aspekcie przydatności do produkcji biodiesla. *Nauka Przym. Technol.* 6, 4, #63.*