

WĘGIEL AKTYWNY JAKO ADSORBENTW PROCESIE RAFINACJI OLEJÓW ROŚLINNYCH

Teresa Płatek

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego,
Oddział Technologii Mięsa i Tłuszczu, Dział Przetwórstwa Tłuszczów
04-190 Warszawa, ul. Jubilerska 4
teresa.platek@ipmt.waw.pl

Streszczenie

Przedstawiono charakterystykę różnych rodzajów węgla aktywnego, omówiono wskaźniki fizykochemiczne decydujące o jego aktywności w procesie rafinacji olejów i tłuszczów.

Zaprezentowano wyniki badań laboratoryjnych nad skutecznością usuwania policyklicznych węglowodorów aromatycznych z olejów: kokosowego, rzepakowego i słonecznikowego przez mieszaniny adsorbentów, zawierające węgiel aktywny.

Słowa kluczowe: oleje roślinne, rafinacja, adsorbenty, węgiel aktywny

ACTIVATED CARBON AS THE ADSORBENT IN REFINING PROCESS OF VEGETABLE OILS

Summary

Characteristics of different kinds of activated carbon were presented. Physicochemical indicators which determine carbon's activity in refining process oils and fats were discussed.

The results of experiments on the effectiveness of polycyclic aromatic hydrocarbons removal from rapeseed, coconut and sunflower oils using mixtures of adsorbents containing activated carbon were shown.

Key words: vegetable oils, refining, adsorbents, activated carbon

WSTĘP

Węgiel aktywny jest amorficznym ciałem stałym, a jego charakterystyczną cechą stanowią nadzwyczaj duże pole powierzchni wewnętrznej oraz duża objętość porów. Z tych wyjątkowych właściwości wynika bardzo wysoka aktywność sorpcyjna węgla i związana z nią wszechstronność jego stosowania. Wszechstronne wykorzystywanie węgla związane jest głównie z faktem, iż w procesie jego produkcji można kontrolować rozmiar i rozmieszczenie porów w matrycy węglowej oraz wpływać na właściwości również poprzez dobór surowca i metody aktywacji. Jako przykłady różnorodności stosowania węgla wymienić można np. oczyszczanie wody pitnej, rafinację produktów spożywczych, kontrolę spalin benzynowych pojazdów silnikowych, adsorbowanie radioaktywnych substancji w elektrowniach atomowych.

I CZĘŚĆ LITERATUROWA

HISTORIA STOSOWANIA WĘGLA AKTYWNEGO

Najstarszym adsorbentem węglowym, znanym w czasach historycznych, jest węgiel drzewny. Jego pierwsze zastosowania, o których wspominają źródła pisane, przypadają na ok. 1550 r. p. n. e. Egipcjanie wykorzystywali węgiel do celów medycznych (choroby układu pokarmowego, oczyszczanie trudno gojących się ran) oraz do oczyszczania różnych substancji, w tym wody przeznaczonej do sporządzania leków. W podobny sposób i w tym samym czasie stosowano węgiel w Indiach [Patterson 1996]. Hippokrates (460 ÷ 370 r. p. n. e.) zalecał zasypywanie węglem drzewnym trudno gojących się ran w celu usuwania przykrego zapachu. Zapoczątkował również szerokie wykorzystanie węgla w medycynie, w tym do leczenia blednicy, epilepsji i wąglika. W czasach nowożytnych wykorzystanie węgla do celów medycznych propagował Pliniusz Starszy [Dąbrowski 2001].

Na przełomie XVIII i XIX w. wraz z rozwojem nauk o zjawiskach powierzchniowych, zainteresowanie fizyków i chemików wzbudziły właściwości adsorpcyjne węgla. Zaobserwowano szczególną zdolność tego adsorbentu do odbarwiania różnych cieczy. Pierwsze próby zastosowania węgla jako czynnika bielącego miały miejsce w 1794 r. w Anglii do otrzymywania syropu cukrowego. W dużej skali przemysłowej wykorzystano węgiel do celów spożywczych po raz pierwszy w 1820 r. w rafinerii cukru. Adsorbent, otrzymany ze zwęglonych odtłuszczonych kości, posłużył do odbarwienia syropu. Taki sam adsorbent został wykorzystany w r. 1855 przez Polla do bielenia olejów. W 1899 r. Bornemann po raz pierwszy do odbarwiania olejów użył węgla drzewnego [Patterson 1996].

Do przełomu wieków XIX i XX produkowano dla potrzeb medycznych i przemysłowych dwa rodzaje węgla, używanego jako medium oczyszczające, mianowicie: węgiel drzewny i węgiel kostny. Do ich otrzymania stosowano suchą destylację, odpowiednio drewna i kości zwierzęcych. W pierwszych latach ub. wieku rozpoczęto przemysłową produkcję trzeciego rodzaju adsorbentu, tj. węgla aktywnego. Szybki rozwój tej produkcji umożliwił wynalazek, opatentowany przez Rafaela von Ostrejko w latach 1900 ÷ 1901 w Rosji [patenty: 5911 oraz 5948], Wielkiej Brytanii [British Patents: 14224 oraz 18040], Niemczech [German Patent 136792] oraz nieco później w USA. Rafael von Ostrejko przedstawił się w tych dokumentach jako wynalazca „pochodzący z Kowna poddany cara Rosji, zamieszkały w Krakowie, Austria”. W opisie wynalazku w języku polskim zapisano: (cytat *in extenso*): „sposób ten polega na tem, że wilgotne i rozdrobnione substancje, zawierające węgiel, poddają się bardzo szybkiej destylacji przy temperaturze czerwoności, przy jednoczesnem działaniu odpowiednich związków chemicznych, zawierających tlen, które działając przy wysokiej temperaturze, powoli działają swoim tlenem na substancje, zawierające węgiel i na produkty, pochodzące z ich rozkładu” [Anonim 1902]. Z kolei polskie tłumaczenie opisu wynalazku w dodatkowym patencie rosyjskim (nr 5948) brzmi następująco: „modyfikacja sposobu otrzymywania węgla odbarwiającego, polegająca na tem, że drzewo (trociny), proszek z węgla kamiennego lub przemytego torfu i t. p. w stanie wilgotnem mieszamy ze sproszkowaną kredą, kaolinem, błotem defekacyjnym, krzemionką lub t. p. i otrzymane ciasto poddajemy szybkiej destylacji suchej w retortach. Wytworzony tą drogą węgiel może być użyty nawet bez traktowania go kwasem solnym, chociaż pod działaniem kwasu i po przemyciu następnem wodą siła odbarwiająca węgla jeszcze znacznie wzrasta” [Bielecki, Jabłczyński 1902].

W kolejnych latach Ostrejko opatentował metody udoskonalania technologii produkcji aktywowanego węgla, m. in. w USA. Na podstawie tych patentów rozpoczęto przemysłową produkcję adsorbentu. W Europie pierwszy produkt handlowy o nazwie Eponite wyprodukowano w 1909 r. z węgla drzewnego w Zakładach Chemicznych w Raciborzu. W ciągu kolejnych dwóch lat wdrożono do produkcji dwa następne gatunki węgla aktywnego o nazwach Purit i Norit, dla których podstawowym surowcem był torf [materiały informacyjne Elbar 2011]. W r. 1911 powstał także zakład destylacji drewna w Hajnówce, produkujący również węgiel aktywny, początkowo wyłącznie z surowców drzewnych [Dąbrowski 2001]. W USA produkcję węgla aktywnego o nazwie Filtchar rozpoczęła w r. 1913 firma Westwaco Corp., wykorzystując do tego celu produkt odpadowy z procesu otrzymywania papieru [Baker i in. 2003].

Bardzo ważnym wydarzeniem historycznym, które zapoczątkowało gwałtowny wzrost produkcji węgla aktywnego był wybuch pierwszej wojny światowej i związana z tym konieczność poszukiwania skutecznego środka ochrony dróg oddechowych, oczu i skóry twarzy przed działaniem bojowych środków trujących. 2 maja 1915 r. Niemcy przeprowadzili atak gazowy pod Bolimowem, który doprowadził do śmierci prawie wszystkich żołnierzy dwóch rosyjskich pułków piechoty. W r. 1915 Nikołaj Dimitrijewicz Ziełiński, profesor chemii na Uniwersytecie Moskiewskim, opracował pierwszą maskę przeciwgazową z pochłaniaczem węglowym. W następnym roku maska ta została zaakceptowana przez państwa ententy jako stały element uzbrojenia armii [Wojewoda 2011]. Do dziś stanowi najbardziej popularny na świecie typ maski przeciwgazowej.

Wraz z rozwojem nauki i techniki w dziedzinie adsorpcji gazów i cieczy, zwiększały się możliwości stosowania węgla aktywnego. Ocenia się, że światowe zużycie wszystkich rodzajów węgla aktywnego wynosiło w 2007 r. 650 tys. Mg [Roskill report 2008].

Węgiel aktywny, z uwagi na swoje właściwości, takie jak: szczególnie wysoka aktywność adsorpcyjna, bardzo rozwinięta, łatwa do modyfikacji powierzchni, a także wysoka stabilność chemiczna, wytrzymałość mechaniczna oraz dostępność, znajduje różnorodne zastosowanie w coraz to nowych dziedzinach, a jego produkcja wzrasta corocznie przeciętnie o 7%. Największe zużycie węgla występuje w Japonii oraz USA i wynosi odpowiednio 0,5 oraz 0,4 kg/osobę. Średnia zużycie tego adsorbentu w Europie wynosi 0,2 kg/osobę, a w krajach rozwijających się – około 0,03 kg/osobę [Usmani i in. 2000].

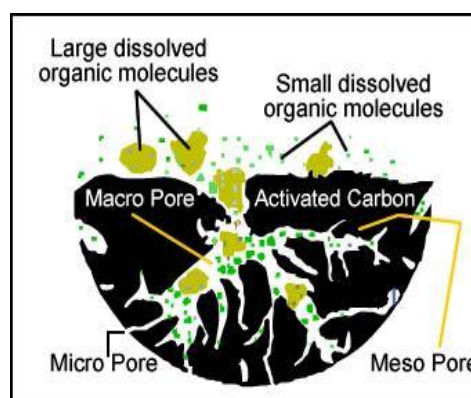
SPOSÓB OTRZYMYWANIA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WĘGLA AKTYWNEGO

Węgiel aktywny otrzymywany jest z różnorodnych surowców, przede wszystkim z węgla drzewnego, torfu, węgla brunatnego, węgla bitumicznego, pestek owoców (głównie oliwek), skorup orzechów (przede wszystkim kokosowego). Prowadzone są prace nad szerszym wykorzystaniem biomasy oraz rolniczych produktów ubocznych i odpadowych, jako naturalnych, odnawialnych surowców do otrzymywania węgla aktywnego. Podejmuje się próby wykorzystania do tego celu m. in. biomasy roślinnej (np. rośliny o nazwie solanka - *Salsola vermiculata* i wilczomlecz – *Euphorbia rigida*), pyłu bambusowego, plew i słomy ryżowej, włókna jutowego, palmowego i kokosowego, łupiny orzecha kokosowego, odziarnionych kaczanów kukurydzy, trocin rattanowych, nasion dzikiej róży (*Rosa canina*). Wykorzystuje się również odpady przemysłowe, m. in. tworzywa polimerowe (np. opakowania PET), opony, osady ściekowe [Rafatallah i in. 2010].

Proces produkcji węgla aktywnego obejmuje suszenie i karbonizację surowca, następnie jego aktywację, która zachodzi na drodze fizycznej lub chemicznej. W procesie aktywacji fizycznej surowiec poddawany jest działaniu strumienia pary, dwutlenku węgla, powietrza lub ich mieszaniny w temperaturze $700 \div 1100$ °C. W wyniku tego procesu węgiel ulega częściowej gazyfikacji i jednocześnie powstaje porowaty szkielet węglowy o bardzo dużej aktywności sorpcyjnej. W przypadku aktywacji chemicznej niespopielony surowiec węglowy miesza się wstępnie ze związkami odwadniającymi lub utleniającymi i ogrzewa do temperatury $400 \div 800$ °C. Czynniki utleniające, np. chlorek cynku, kwasy fosforowy i siarkowy są po procesie odzyskiwane. Aktywację przeprowadza się w piecach obrotowych lub półkowych, szybowych lub fluidyzacyjnych, a także w reaktorach fluidyzacyjnych.

Węgiel aktywny charakteryzuje się bardzo dużą powierzchnią w przeliczeniu na jednostkę masy, wynoszącą $500 \div 2500$ m²/g. Powierzchnia ta wynika z wewnętrznej struktury porowatej. Aktywność adsorpcyjną węgla aktywnego określają 3 rodzaje porów [IUPAC 1975]:

- makropory: szerokości ≥ 50 nm ($0,05$ μ m)
- mikropory: szerokości $\leq 2,0$ nm ($0,002$ μ m)
- mezopory: $2,0$ nm < szerokość < 50 nm



Rysunek 1. Diagram węgla aktywnego / Diagramme of active carbon.,

[Sushrut Chemicals, 2011].

Makro-, mezo- i mikropory węgla aktywnego przedstawiono na Rys.1 [Sushrut Chemicals, 2011]. Makropory stanowią otwory do wnikięcia zanieczyszczonych cząsteczek do struktury węgla, mezopory służą do transportowania, a mikropory do adsorbowania cząsteczek. Dyfundujące cząsteczki zostają usunięte w porach węgla aktywnego, przyklejając się do powierzchni wewnętrznych. Struktura porów powoduje, że cząsteczki o mniejszej średnicy dyfundują głębiej i zostają zaadsorbowane na większej powierzchni niż cząsteczki o większych rozmiarach.

W zależności od przeznaczenia węgla aktywnego, stosuje się różne kryteria jego oceny.

Mecklenberg w 1924 r. określił uniwersalne wskaźniki fizykochemiczne decydujące o jakości tego adsorbentu [Andersen 1953]. Do najważniejszych należą:

- masa nasypowa, g/m³
- uziarnienie, mm
- powierzchnia właściwa, m²/g
- sumaryczna objętość porów, cm³/g
- liczba jodowa (adsorpcja jodu), mg/g
- zdolność dechloracji, cm
- wytrzymałość mechaniczna, %.

Często oznaczane są również: zawartość wody, zawartość popiołu, wartość pH, liczba metylenowa (adsorpcja błękitu metylenowego), wskaźnik odbarwienia melasy, chłonność dynamiczna par benzenu, adsorpcja tetrachlorku węgla lub butanu, izotermi adsorpcji różnych rozpuszczalników, analiza sitowa, twardość. Badania specjalne obejmują m. in. oznaczenia: powierzchni właściwej, powierzchni wewnętrznej metodą Brunauer'a-Emmert'a-Teller'a (BET), zawartości związków rozpuszczalnych w wodzie oraz rozpuszczalnych w kwasach, czystości chemicznej (m. in. zawartości fenolu, chlorowcopochodnych węglowodorów).

Węgiel aktywny występuje w kilku formach, najczęściej następujących:

- pylistej,
- granulowanej,
- ekstrudowanej,
- sferycznej,
- impregnowanej.

WĘGIEL AKTYWNY W PROCESIE RAFINACJI OLEJÓW ROŚLINNYCH

Węgiel aktywny stosowany jest do odbarwiania olejów roślinnych od pierwszych lat ubiegłego wieku. W procesie tym używany jest węgiel aktywny pylisty. Tę postać adsorbentu węglowego wyróżnia szczególnie duża zdolność adsorbowania różnych barwników z fazy ciekłej.

W procesie odbarwiania olejów z użyciem węgla aktywnego można wyróżnić dwa rodzaje adsorpcji:

- fizyczną, powierzchniową, w której między substancją zaadsorbowaną (adsorbatem) i adsorbentem działają siły van der Waalsa, obserwowaną przy temperaturze poniżej 60°C,

- chemiczną (chemisorpcję, adsorpcję aktywowaną), przebiegającą na granicy faz związku adsorbentu i adsorbentu, występującą w temperaturze około 100 °C.

W opisie procesu odbarwiania za pomocą węgla aktywnego znajduje zastosowanie równanie, zw. izotermą Freundlicha. Opisuje ono adsorpcję na adsorbentach mikroporowatych:

$$\frac{x}{m} = K c^n$$

gdzie:

x – jest masą substancji zaadsorbowanej (adsorbentu),
 m – masą adsorbentu,
 c – stężeniem substancji pozostałej w roztworze,
 K, n – stałymi.

W procesie rafinacji węgiel aktywny stosowany jest zawsze jako dodatek do podstawowego adsorbentu, tj. do ziemi bielącej. Jest to związane przede wszystkim z wysoką ceną tego adsorbentu oraz z jego wysoką olejochłonnością. Olejochłonność niektórych rodzajów węgla wynosi nawet 100%, co oznacza, że straty oleju w zużytym adsorbencie w przybliżeniu równe są jego masie. Ponadto, jego użycie prowadzi do spowolnienia procesu filtracji. Stosowanie węgla wiąże się więc z pogorszeniem ekonomiki procesu oraz z niekorzystnym wpływem na środowisko naturalne. Należy podkreślić, że w latach trzydziestych ubiegłego wieku propagowano w procesie produkcji olejów stosowanie węgla aktywnego jako jedyne adsorbentu lub także węgla z dodatkiem kilku procent ziemi bielącej. Wymieniano następujące korzyści ze stosowania węgla: usuwanie zanieczyszczeń koloidalnych ze wszystkich rodzajów olejów i związane z tym obniżanie strat rafinacyjnych, niemal całkowite usunięcie czerwonych barwników, stabilizowanie kwasowości olejów w całym procesie produkcyjnym, zapobieganie rewersji barwy i zapachu w produktach końcowych, usuwanie „zakwitów” w przypadku skażenia olejami mineralnymi lub innymi substancjami [Wrench 1931].

Węgiel aktywny znajduje zastosowanie do rafinacji olejów o bardzo wysokim stężeniu barwników. Pochłania on wówczas znacznie większe ilości barwników przeliczając na jednostkę masy niż ziemia bieląca. Natomiast przy małych stężeniach barwników, ich ilość zaadsorbowana przez jednostkę masy węgla aktywnego jest znacznie niższa od ilości pochłanianej przez aktywne ziemię bielącą. Węgiel skutecznie pochłania również śladowe

ilości mydeł oraz osady białkowe i fosfolipidowe. Jednak obecnie, w celu usunięcia barwników, węgiel stosowany jest bardzo rzadko, co wynika z ww. wad tego adsorbentu oraz z faktu, iż produkowane obecnie ziemie bielące charakteryzują się bardzo wysoką zdolnością odbarwiająca, wynoszącą około 90%. Współczesne ziemie bielące wykazują również bardzo dużą skuteczność pochłaniania innych szkodliwych lub niepożądanych substancji z olejów i tłuszczów.

Jednak w dalszym ciągu węgiel aktywny pozostaje niezastąpionym adsorbentem do usuwania substancji, które stanowią zagrożenie zdrowia konsumentów olejów oraz tłuszczów i produktów spożywczych z ich udziałem. Substancjami tymi są tzw. trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Na otwartej liście Konwencji Sztokholmskiej z 2001 r. znajduje się 12 najbardziej niebezpiecznych TZO. Należą do nich następujące związki: dioksyny, furany, polichlorowane bifenyle (PCBs), heksachlorobenzen (HCB) oraz 9 pestycydów (aldryna, chlordan, dieldryna, DDT, endryna, heptachlor, lindan, mireks i toksafen). WWA występują w kilkusetkrotności w mieszaninach. Najczęściej oznaczanym oraz najlepiej poznanym ciężkim WWA jest benzo[*a*]piren (BaP), do chwili obecnej powszechnie uznawany za wskaźnik obecności WWA w środowisku i w żywności. Komitet Naukowy ds. Żywności WE opracował wykaz 15 WWA, uznanych za genotoksyczne i karcinogenne dla ludzi. Są to następujące węglowodory: benz[*a*]antracen, chryzen, 5-metylochryzen, cyklopenta[*cd*]piren, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*j*]fluoranten, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*a*]piren, indeno[1,2,3-*cd*]piren, dibenz[*a,h*]antracen, benzo[*g,h,i*]perylene, dibenzo[*a,e*]piren, dibenzo[*a,h*]piren, dibenzo[*a,i*]piren, dibenzo[*a,l*]piren.

Rozporządzenia Komisji WE nr 208/2005 z dnia 4 lutego 2005 r. (OJ 34/3) oraz nr 1881/2006 z dnia 19.12.2006 r. (OJ 364/5) ustalają maksymalny dopuszczalny poziom benzo[*a*]piranu w olejach i tłuszczach przeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi lub stosowania jako składnik w produktach spożywczych, wynoszący 2 µg/kg.

Węgiel aktywny wykazuje zdolność pochłaniania TZO i WWA. W Tabeli 1 przedstawiono wykaz substancji łatwo i trudno usuwalnych przez ten adsorbent.

Tabela 1. Związki chemiczne łatwo oraz trudno usuwalne przez węgiel aktywny.

Chemical compounds easy and hard to removal by activated carbon.

(Kowal, Świdarska-Bróz 2009)

Łatwo usuwalne	Trudno usuwalne
Rozpuszczalniki aromatyczne: benzen, toluen, nitrobenzeny Chlorowane związki aromatyczne: PCB, chlorobenzeny Fenol i chlorofenole Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Pestycydy i herbicydy Chlorowane niearomatyczne związki organiczne: tetrachlorek węgla, chloroalkilowe etery, heksachlorobutadien Węglowodory o dużej masie cząsteczkowej: barwniki, aminy, związki humusowe	Alkohole Ketony, kwasy i aldehydy o małej masie cząsteczkowej Cukry i skrobia Związki o bardzo dużej masie cząsteczkowej lub koloidy Związki alifatyczne o małej masie cząsteczkowej

II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Część doświadczalna obejmowała następujące zadania:

1. Wykonanie w skali laboratoryjnej badań nad skutecznością usuwania BaP za pomocą różnych ziem bielących oraz ich mieszanin z węglem aktywnym
2. Przeprowadzenie badań, w warunkach produkcyjnych, nad technologiczną przydatnością nowych adsorbentów do rafinacji olejów roślinnych.

1 BADANIA LABORATORYJNE

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Surowcem do badań były odszlamowane i odkwaszone oleje: rzepakowy (od dwóch producentów), słonecznikowy i kokosowy. Poddano je procesom odbarwiania sposobem opisanym w procedurze Cc 8f-91 American Oil Chemists' Society. Dla oleju rzepakowego i słonecznikowego stosowano krajową ziemię bielącą (J), a także dwie ziemie renomowanych producentów zachodnioeuropejskich (T oraz E), pojedynczo oraz z 10% dodatkiem węgla aktywnego: CWZ 22, AKPA 22 i AKPA 30. Stałe parametry procesu przedstawiały się następująco:

- masa próbki oleju: 200 g
- temperatura: 100 °C
- ciśnienie: 20 mm Hg

- mieszanie:	300 obr./min
- dodatek adsorbentu lub mieszaniny adsorbentów:	0,5 lub 1 % (m/m)
- czas kontaktu oleju z adsorbentami:	30 min
- warunki filtracji:	bibuła filtracyjna: Filtrak 388, w filtrze próżniowym, temperatura: 70°C, ciśnienie: 20 mm Hg.

Wyjątek stanowił olej kokosowy, dla którego, z uwagi na bardzo wysoką zawartość BaP, zastosowano specjalny rodzaj ziemi bielącej oraz inne warunki kontaktu olej:adsorbent. Stosowano w tym przypadku ziemię bielącą (pochodzącą od znanego azjatyckiego producenta adsorbentów) w ilości 0,4% w czasie 4 min, a następnie 40 min kontakt z badanymi próbkami węgla aktywnego, dodanymi do oleju w ilości 0,4%.

Poszczególne warianty badań wykonywano w 2 powtórzeniach.

Zawartość BaP w próbkach olejów oznaczano techniką HPLC z detekcją fluorymetryczną. Powyższa metoda została opracowana w Dziale Monitoringu Żywności i Ochrony Środowiska IPMiT. Wykorzystuje ona preparatywną chromatografię wykluczenia sterycznego (SEC) do jednoetapowego przygotowania próbki, z pominięciem etapu zmydlenia. Jako standard wewnętrzny do analizy jakościowej zastosowano benzo[*b*]chryzen. Metoda została walidowana na materiałach odniesienia, pochodzących z National Institute of Standards & Technology – USA, Community Bureau of References – LU oraz Central Laboratory – UK [Węgrzyn i in 2006, Głód i in. 2007].

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabelach 2 i 3 przedstawiono wyniki badań nad adsorpcyjnym usuwaniem BaP z olejów rzepakowego i słonecznikowego za pomocą aktywowanych ziem bielących oraz ich mieszanin z węglem aktywnym.

Tabela 2. Skuteczność pochłaniania (BaP) z oleju rzepakowego przez różne adsorbenty

The effectiveness of BaP removal from rapeseed oil using various adsorbents

Olej rzepakowy – próbka nr 1 <i>Rapeseed oil – sample No 1</i>	Zawartość BaP, µg/kg <i>BaP content</i>
- przed procesem odbarwiania <i>before bleaching process</i>	3,1 ± 0,4
- po procesie odbarwiania za pomocą ziemi bielącej: <i>after bleaching process using bleaching earth:</i> J J + węgiel aktywny CWZ-22 (90:10%) <i>J + activated carbon CWZ-22</i>	3,0 ± 0,3 < 0,5
Olej rzepakowy - próbka nr 2 <i>Rapeseed oil - sample No 2</i>	
- przed procesem odbarwiania <i>before bleaching process</i>	2,1 ± 0,2
- po procesie odbarwiania za pomocą ziemi bielącej: <i>after bleaching process using bleaching earth:</i> T E E + węgiel aktywny CWZ-22 (90:10 %) <i>E + activated carbon CWZ-22</i>	2,0 ± 0,2 2,1 ± 0,3 < 0,5
Olej rzepakowy - próbka nr 3 <i>Rapeseed oil - sample No 3</i>	
- przed procesem odbarwiania <i>before bleaching process</i>	1,2 ± 0,2
- po procesie odbarwiania za pomocą mieszanki adsorbentów: T + węgiel aktywny AKPA-22 (90:10%): <i>- after bleaching process using adsorbent mixture:</i> <i>T + activated carbon AKPA-22 (90:10%):</i> - dodatek mieszanki adsorbentów / <i>dose of adsorbent</i> <i>mixture: 0,5%</i> 1,0%	< 0,3 < 0,3
- po procesie odbarwiania za pomocą mieszanki adsorbentów: T + węgiel aktywny AKPA-30 (90:10 %): <i>- after bleaching process using adsorbent mixture:</i> <i>T + activated carbon AKPA-30 (90:10 %):</i> - dodatek mieszanki adsorbentów / <i>dose of adsorbent</i> <i>mixture: 0,5%</i> 1,0%	< 0,3 < 0,3

Wyniki przedstawione w tabelach 2 i 3 wskazują na dużą skuteczność badanych próbek węgla aktywnego w pochłanianiu BaP. Natomiast w przypadku stosowania aktywowanych ziem bielących bez dodatku węgla, zawartość BaP w oleju odbarwionym nie różni się od stężenia tego węglowodoru w oleju wyjściowym.

W procesach bielenia oleju kokosowego (tabela 4) zastosowano mieszanki ziemi bielącej z trzema rodzajami węgla aktywnego. Najbardziej aktywnym adsorbentem

w pochłanianiu BaP okazała się mieszanina ziemi bielącej z węglem CWZ-30. Ten rodzaj węgla stosowany jest również do celów farmaceutycznych.

Tabela 3. Skuteczność pochłaniania BaP z oleju słonecznikowego przez badane adsorbenty /

The effectiveness of BaP removal from sunflower oil using various adsorbents

Olej słonecznikowy <i>Sunflower oil</i>	Zawartość BaP, µg/kg <i>BaP content</i>
- przed procesem odbarwiania <i>before bleaching process</i>	2,1 ± 0,3
- po procesie odbarwiania za pomocą mieszaniny adsorbentów: T + węgiel aktywny AKPA-22 (90:10 %): <i>- after bleaching process using adsorbent mixture: T + activated carbon AKPA-22 (90:10 %):</i> - dodatek mieszaniny adsorbentów / <i>dose of adsorbent mixture:</i> 0,5% 1,0%	< 0,3 < 0,3
- po procesie odbarwiania za pomocą mieszaniny adsorbentów: T + węgiel aktywny AKPA-30 (90:10%): <i>- after bleaching process using adsorbent mixture: T + activated carbon AKPA-30 (90:10%):</i> - dodatek mieszaniny adsorbentów / <i>dose of adsorbent mixture:</i> 0,5% 1,0%	< 0,3 < 0,3

Tabela 4. Skuteczność pochłaniania BaP z oleju kokosowego przez badane adsorbenty

/.The effectiveness of BaP removal from coconut oil using various adsorbents

Olej kokosowy <i>Coconut oil</i>	Zawartość BaP, µg/kg <i>BaP content</i>
- przed procesem odbarwiania <i>- before bleaching process</i>	40,6 ± 8,1
- po procesie odbarwiania z użyciem węgla aktywnego/ <i>after bleaching process using activated carbon:</i> CWZ-30 SA 4 CWZ-22	0,1 ± 0,0 2,7 ± 0,2 0,4 ± 0,03

2. BADANIA PRZYDATNOŚCI TECHNOLOGICZNEJ DOŚWIADCZALNYCH ADSORBENTÓW DO PROCESU RAFINACJI FIZYCZNEJ OLEJU RZEPAKOWEGO

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Przedstawione poniżej wyniki badań nad przydatnością nowych adsorbentów do procesu fizycznej rafinacji olejów roślinnych są efektem współpracy pomiędzy krajowym producentem adsorbentów dla potrzeb zakładów tłuszczowych oraz IPMiT. Zakładano, że efektem współpracy będzie uruchomienie produkcji nowych adsorbentów o poprawionych

właściwościach adsorpcyjnych i filtracyjnych. Powinny one zapewnić uzyskiwanie oleju odbarwionego, spełniającego aktualne wymagania dotyczące bezpieczeństwa żywności (w tym szczególnie zawartości BaP) oraz preferencje konsumentów. Ponadto, winny one być łatwo usuwalne z oleju na drodze filtracji, po zakończeniu procesu.

Badaniami objęto wyprodukowane w skali przemysłowej z Zakładach Chemicznych „Siarkopol” w Tarnobrzegu doświadczalne adsorbenty w postaci ziemi bielącej Jeltar 100 o poprawionej aktywności w stosunku do standardowego produktu handlowego o takiej samej nazwie oraz ziemi Jeltar 100 z dodatkami poprawiającymi jej jakość: perlitem i węglem aktywnym. Adsorbenty te przedstawiono w tabeli 5 oraz tabeli 6. Próbkki adsorbentów C i D różniły się parametrami procesu rozdrabniania węgla aktywnego.

Charakterystykę fizykochemiczną adsorbentów określono na podstawie normy PN-A-86937(1997). W sposób przedstawiony w p. 1 określano właściwości adsorpcyjne badanych próbek w doświadczalnych procesach odbarwiania wzorcowego oleju rzepakowego, przeprowadzonych w skali laboratoryjnej.

Adsorbenty te zostały użyte w linii technologicznej zakładu produkującego rafinowany olej rzepakowy, w którym stosowana jest metoda fizycznej rafinacji. W zakładzie tym olej surowy otrzymano z nasion rzepaku metodą tłoczenia. Olej surowy odszlamowywano za pomocą kwasu cytrynowego, ługu sodowego (regulator pH), kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) oraz wody. Odszlamowany olej poddawano doświadczalnemu procesowi odbarwiania, w którym rodzaj adsorbentu był jedynym zmiennym parametrem.

Tabela 5. Doświadczalne adsorbenty stosowane w procesie rafinacji fizycznej oleju rzepakowego / *Experimental adsorbents used in physical refining of rapeseed oil.*

Symbol adsorbentu <i>Code of adsorbent</i>	Opis <i>Description</i>
A	Ziemia bieląca Jeltar 100 – ulepszony wariant produktu handlowego <i>activated bleaching earth Jeltar 100 – improved version of commercial product</i>
B	Jeltar 100 + 5% perlitu KL.O <i>bleaching earth Jeltar 100 + 5% perlite KL.O</i>
C	Jeltar 100 + 10% perlitu KL.O + 5 % węgla aktywnego CWZ-22, 45 Hz <i>bleaching earth Jeltar 100 + 5% perlite KL.O +5% activated carbon CWZ-22, 45 Hz</i>
D	Jeltar 100 + 10 % perlitu KL.O + 5% węgla aktywnego CWZ-22, 65 Hz <i>bleaching earth Jeltar 100 + 5% perlite KL.O +5% activated carbon CWZ-22, 65 Hz</i>

Tabela 6. Wybrane wskaźniki jakościowe doświadczalnych adsorbentów / *Selected quality indicators of experimental adsorbents.*

L. p.	Wskaźniki <i>Indicators</i>	A	B	C	D
1.	Granulacja: zawartość ziaren $\phi \leq 45 \mu\text{m}$ <i>Content of particle size $\leq 45 \mu\text{m}$</i>	81,30	79,10	85,40	88,50
2.	Zdolność odbarwiająca, % <i>Decolourizing ability, %</i>	91,4±0,2	90,8±0,2	86,9±0,4	90,2±0,3
3.	Zdolność pochłaniania fosfolipidów, % <i>Phospholipids adsorbing ability, %</i>	98,5±0,0	98,5±0,0	98,5±0,0	98,5±0,0
4.	Czas filtracji 200 g oleju bielonego, min <i>Filtration time of 200 ml bleached oil, min</i>	72,0±4,2	16,0±0,1	5,4 ±0,8	6,0±0,0

Pozostałe parametry procesu przedstawiały się następująco: temperatura: 100°C; czas kontaktu z adsorbentem: 20 min.; dodatek adsorbentu: 0,8%; ciśnienie ok. 65 mm Hg; mieszanie: ok. 120 obr./min. Po procesie odbarwiania adsorbent wydzielano z oleju w ramowych prasach filtracyjnych.

Próbki olejów do badań pobierano z linii produkcyjnej przed oraz po kontakcie z adsorbentami, tj.:

- przed bieleniem - oleje odszlamowane: oleje po kontakcie z kwasami jw. oraz rozdzieleniu oleju odszlamowanego i szlamów fosfolipidowych w wirówkach Westfalia i Alfa Laval – próbki pobrano z czterech trzytonowych szarż produkcyjnych, po osuszeniu oleju,
- po bieleniu - po procesie przeprowadzonym w ww. warunkach – próbki pobrane z czterech trzytonowych szarż produkcyjnych po usunięciu adsorbentu i osuszeniu oleju.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wskaźniki jakościowe badanych próbek ziem bielących (tabela 7) były zgodne w wymaganiami technicznymi określonymi przez producenta dla ziemi bielącej, przeznaczonej do procesu odbarwiania tłuszczów jadalnych. Wymagania te w zakresie zdolności adsorpcyjnych określają tylko zdolność odbarwiająca w stosunku do barwników ogółem. Powinna ona wynosić co najmniej 80%. Zdolność odbarwiająca wszystkich badanych próbek adsorbentów kształtowała się na znacznie korzystniejszym poziomie. Z wyjątkiem ziemi bielącej A, wszystkie pozostałe wykazywały również zdolność tworzenia odpowiedniej struktury placka filtracyjnego, co przejawiało się krótkim czasem filtracji oleju odbarwionego. Szczególnie korzystnie wyróżniały się pod tym względem adsorbenty C i D.

W tabelach 7 i 8 przedstawiono wyniki uzyskane w procesie odbarwiania w warunkach przemysłowych. Stanowią one potwierdzenie bardzo dużej aktywności tych adsorbentów, uzyskanej w standardowych testach odbarwiania w skali laboratoryjnej. We wszystkich próbkach olejów odbarwionych stwierdzono skuteczne usunięcie barwników oraz fosfolipidów jako fosfor. Zawartości feofityny *a* oraz fosforu w żadnej próbce nie przekroczyły zalecanych poziomów dla olejów rafinowanych, tj. odpowiednio 0,05 mg/kg oraz 1 mg/kg.

Badane adsorbenty okazały się również skuteczne w usuwaniu pierwotnych i wtórnych produktów utleniania. Oleje po kontakcie z adsorbentami B, C i D wykazywały liczbę nadtlenkową 0,0, a średnia zawartość nadtlenków w oleju odbarwionym ziemią A wynosiła zaledwie 0,12 milirównoważnika aktywnego tlenu/kg. Liczba anizydynowa po procesach bielenia obniżała się od 24 % (adsorbent B) do 42 % (adsorbent D). W wyniku kontaktu z adsorbentami zmieniła się również zawartość sprzężonych polienów. Stwierdzono obniżenie zawartości sprzężonych dienów oraz wzrost ilości sprzężonych trienów.

Tabela 7. Charakterystyka oleju rzepakowego przed i po procesie odbarwiania doświadczalnymi adsorbentami A oraz B w warunkach produkcyjnych (średnia \pm SD), $n=4$ / *Characteristic of rapeseed oil before and after bleaching process with experimental adsorbents A and B in industrial conditions (mean \pm SD), $n=4$.*

Wskaźniki jakościowe Quality indicators	Adsorbent A		Adsorbent B	
	Olej odszlamowany <i>Degummed oil</i>	Olej odbarwiony <i>Bleached oil</i>	Olej odszlamowany <i>Degummed oil</i>	Olej odbarwiony <i>Bleached oil</i>
Barwa ogólna <i>Total colour</i>	1091 \pm 222	73,5 \pm 19,6	1261 \pm 155	167,5 \pm 35,2
$A_{1\text{cm}}^{1:10}$ przy $\lambda = 442$ nm	0,7868 \pm 0,1246	0,0730 \pm 0,0187	0,9205 \pm 0,1057	0,1660 \pm 0,0035
$A_{1\text{cm}}^{1:1}$ przy $\lambda = 668$ nm	0,3042 \pm 0,1114	0,0012 \pm 0,0005	0,3407 \pm 0,0643	0,0022 \pm 0,0008
Zawartość feofityny <i>a</i> , mg/kg <i>Pheophytin a</i> <i>content</i>	21,45 \pm 6,76	0,032 \pm 0,008	24,40 \pm 5,70	0,028 \pm 0,01
Zawartość fosforu, mg/kg <i>Phosphorus content</i>	1,58 \pm 0,71	< 0,5	1,13 \pm 0,20	0,55 \pm 0,32
Liczba kwasowa, mg KOH/g <i>Acid value</i>	2,23 \pm 0,22	2,28 \pm 0,17	2,26 \pm 0,24	2,18 \pm 0,18
Liczba nadtlenkowa, milirównoważniki aktywnego tlenu/kg <i>Peroxide value, meq. of</i> <i>act. oxygen/kg</i>	1,41 \pm 0,25	0,12 \pm 0,26	2,49 \pm 0,43	0,00
Liczba anizydynowa <i>Anisidine value</i>	2,30 \pm 0,70	1,69 \pm 0,31	1,81 \pm 0,29	1,37 \pm 0,18

Wskaźnik Totox <i>Totox value</i>	5,01 ± 1,04	2,02 ± 0,98	6,80 ± 1,14	1,37 ± 0,18
Zawartość sprzężonych dienów, % <i>Conjugated dienes content</i>	0,1366 ± 0,0161	0,1041 ± 0,0065	0,1274 ± 0,0254	0,1153 ± 0,0056
Zawartość sprzężonych trienów, % <i>Conjugated trienes content</i>	0,0008 ± 0,0003	0,0047 ± 0,0005	0,0007 ± 0,0005	0,0012 ± 0,0007
Zawartość metali, mg/kg: <i>Metals content</i>				
- żelaza <i>iron</i>	0,67 ± 0,12	0,24 ± 0,02	0,75 ± 0,14	0,31 ± 0,04
- ołowiu <i>lead</i>	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
- arsenu <i>arsenic</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Zawartość BaP, µg/kg <i>BaP content</i>	3,0 ± 0,3	3,1 ± 0,2	3,0 ± 0,2	2,8 ± 0,2

Tabela 8. Charakterystyka oleju rzepakowego przed i po procesie odbarwiania doświadczalnymi adsorbentami C oraz D w warunkach produkcyjnych (średnia ± SD) n=4 / *Characteristic of rapeseed oil before and after bleaching process with experimental adsorbents C and D in industrial conditions (mean ± SD), n=4.*

Wskaźniki jakościowe <i>Quality indicators</i>	Adsorbent C		Adsorbent D	
	Olej odszlamowany <i>Degummed oil</i>	Olej odbarwiony <i>Bleached oil</i>	Olej odszlamowany <i>Degummed oil</i>	Olej odbarwiony <i>Bleached oil</i>
Barwa ogólna <i>Total colour</i>	1123 ± 172	119,0 ± 23,6	1091 ± 53	144,5 ± 24,9
$A_{1\text{cm}}^{1:10}$ przy $\lambda = 442 \text{ nm}$	0,8133±0,1599	0,1187±0,0241	0,7972 ± 0,030	0,1430±0,055
$A_{1\text{cm}}^{1:1}$ przy $\lambda = 668 \text{ nm}$	0,3100±0,0185	0,0012±0,0005	0,2937±0,0284	0,0020±0,0008
Zawartość feofityny a, mg/kg <i>Pheophytin a content</i>	21,08 ± 1,28	0,04 ± 0,01	20,75 ± 1,96	0,026 ± 0,002
Zawartość fosforu, mg/kg <i>Phosphorus content</i>	1,00 ± 0,21	< 0,5	1,61 ± 0,53	0,52 ± 0,25
Liczba kwasowa, mg KOH/g <i>Acid value</i>	2,20 ± 0,18	2,31 ± 0,11	2,18 ± 0,50	2,33 ± 0,13
Liczba nadtlenkowa, milorównoważniki aktywnego tlenu/kg <i>Peroxide value, meq. of act. oxygen/kg</i>	1,94 ± 0,80	0,00	2,81 ± 0,51	0,00
Liczba anizydynowa <i>Anisidine value</i>	2,10 ± 0,39	1,23 ± 0,05	2,17 ± 0,27	1,26 ± 0,10
Wskaźnik Totox	5,99 ± 1,98	1,23 ± 0,05	7,79 ± 0,95	1,26 ± 0,10

<i>Totox value</i>				
Zawartość sprzężonych dienów, % <i>Conjugated dienes content</i>	0,1421 ± 0,0152	0,1348 ± 0,0058	0,1472 ± 0,0184	0,1296 ± 0,0078
Zawartość sprzężonych trienów, % <i>Conjugated trienes content</i>	0,0009 ± 0,0005	0,0026 ± 0,0005	0,0009 ± 0,0003	0,0051 ± 0,0004
Zawartość metali, mg/kg: <i>Metals content:</i>				
- żelaza <i>iron</i>	0,65 ± 0,13	0,18 ± 0,03	0,60 ± 0,12	0,11 ± 0,04
- ołowiu <i>lead</i>	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
- arsenu <i>arsenic</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,07	< 0,07
Zawartość BaP, µg/kg <i>BaP content</i>	2,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	2,8 ± 0,2	1,2 ± 0,1

Doświadczalne adsorbenty skutecznie pochłaniały również działające prooksydatywnie związki żelaza. Szczególnie aktywnym okazał się adsorbent D.

Z danych przedstawionych w omawianych tabelach wynika, że bardzo ważną rolę w skutecznym usunięciu WWA (zawartość BaP ≤ 2 µg/kg) odgrywa rodzaj adsorbentu. Ziemie bielące C i D, zawierające dodatek węgla aktywnego skutecznie pochłaniają BaP, obniżając jego zawartość z poziomu 3 µg/kg do około 1µg/kg (tabela 8). Natomiast oleje odbarwiane za pomocą adsorbentów bez dodatku węgla, tj. ziemie A oraz B zawierały BaP w ilości niezmięniającej w stosunku do olejów przed procesem (tabela 7). Wyniki te stanowią potwierdzenie danych literaturowych o konieczności stosowania w procesie adsorpcyjnej rafinacji olejów i tłuszczów mieszaniny adsorbentów, zawierającej w swym składzie 5 ÷ 20% węgla aktywnego (Patterson 1992).

PODSUMOWANIE

Doświadczalne procesy bielenia wykonane w skali laboratoryjnej oraz badania przeprowadzone w warunkach produkcyjnych rafinerii olejów jadalnych wykazały, że w celu uzyskania oleju spełniającego wymagania bezpieczeństwa żywności pod względem zawartości WWA, należy w procesie odbarwiania zastosować mieszaninę adsorbentów, składającą się z aktywowanej ziemi bielącej oraz węgla aktywnego, przy czym udział węgla w tej mieszaninie powinien wynosić co najmniej 5%.

PIŚMIENNICTWO

1. Andersen A. J. C. (1953). Refining of oils and fats for edible purposes. Pergamon Press Ltd, London, 107-110.
2. Anonim (1902). Przegląd patentowy. Ostrejko. Nowy sposób otrzymywania węgla posiadającego wielką siłę odbarwiania. Nafta, kw. I i II, 4, 582.
3. Baker F. S., Miller C. E., Repik A. J. and Tolles E. D. (2003). Carbon, activated. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol.4, John Wiley & Sons Inc., 741-762.
4. Bielecki J., Jabłczyński K. (1902). Dział Patentowy. Chemik Polski, II, 28, 667.
5. Commission Regulation (EC) No 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons. OJ L 34/3, 8.2.2005.
6. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum level for certain contaminants in foodstuffs. OJ L 364/5, 20.12.2006
7. Dąbrowski A. (2001). Adsorption – from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 1-3, 135-224.
8. Elbar - Katowice Sp z o.o., Oddział Carbon w Raciborzu, materiały informacyjne, www.carbon.arg.pl
9. Głód B. K., Węgrzyn E., Grześkiewicz S., Popławska W. (2007). Validation and estimation of uncertainty for the determination of PAHs using RP-HPLC with fluorescence detection and SEC for sample separation. Tłuszcze Jadalne, XLII, 1/2, 61-71.
10. IUPAC Physical Chemistry Division. Commission on Colloid and Surface Chemistry (1975). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II – Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Pergamon Press, Oxford 1976, 79.
11. Kowal A. L., Świdorska – Bróż M. (2009). Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
12. Ostrejko R. (1900). Sposób otrzymywania węgla do odbarwiania. Patent ros., 5911, 22/VI-900 – 30/X-901, Satkuny, gub. Kowieńska. W: Chemik Polski (1902), II, 28, 667 oraz W: Przegląd Techniczny (1902), XL, 4, 582.
13. Ostrejko R. (1900). Nowy sposób otrzymywania węgla, posiadającego wielką siłę odbarwiania. Patent ros. dodatkowy, 5948, 4/X-900 – 31/X-901, Satkuny, gub. Kowieńska. Ibid.
14. Ostrejko R. (1920). Process of producing discolorizing charcoal. US Patent 1362064.

15. Patterson H. B. W. (1992). Bleaching and purifying fats and oils. Theory and practice. AOCS Press, Champaign, Illinois, 42.
16. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 1-3, 70-80.
17. Roskill report (2008). The economics of activated carbon, <http://www.roskill.com>
18. Scientific Committee on Food (SCF) (2002). Opinion on risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons (expressed on 4 December 2002).
19. Sushrut Chemicals, Vadodara Gujarat, IN, materiały informacyjne <http://www.sushrutchemicals.com/images/diagramedimage.jpg>
20. Usmani T. H., Motan T. M., Yousufzai A. H. K. (2000). Review on the technology for production of activated carbon. *Jour. Chem. Soc. Pak.*, 22, 1, 73-77.
21. Węgrzyn E., Grześkiewicz S., Popławska W., Głód B. K. (2006). Udoskonalona metoda oznaczania ośmiu kancerogennych WWA w olejach jadalnych przy zastosowaniu RP-HPLC-FLD oraz preparatywnej SEC. *Tłuszcze Jadalne*, XLI, 1/2, 53-64.
22. Wojewoda J. (2011). Maska gazowa to rosyjski wynalazek. Fragment książki pt.: „Nad Bzurą i Rawką bez zmian – życie i śmierć w okopach 1914 -1915 r.” (w przygotowaniu do publikacji) - rozdział poświęcony użyciu broni gazowej, <http://www.dobroni.pl/rekonstrukcje,maska-przeciwgazowa-to-rosyjski-wynalazek,6477>.
23. Wrench J. (1931). Origin, properties and uses of activated carbon. *Oil & Fat Industries*, XII, 441-453.