



Paweł Łukaszczyk¹, Daria Olszewska

¹Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki

Wydział Techniki Morskiej i Transportu

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

al. Piastów 41, 71-065 Szczecin, e-mail: plukaszczyk@zut.edu.pl

WPŁYW CZASU UŻYTKOWANIA NA TEMPERATURĘ ZAPŁONU WYBRANYCH OLEJÓW SPOŻYWCZYCH

Streszczenie. Artykuł przedstawia wpływ czasu smażenia na temperaturę zapłonu wybranych tłuszczów spożywczych. Temperatura zapłonu cieczy palnej jest istotnym kryterium w ocenie zagrożeń pożarowych. W przemyśle spożywczym stosowane są tłuszcze pochodzenia roślinnego oraz zwierzęcego, które uznane są za ciecze palne. Temperatura, w której oleje spożywcze wydzielają ilość par wystarczającą do zapłonu waha się w granicach 270–330°C w zależności od rodzaju oleju i zastosowanej metody badawczej. Długotrwałe ogrzewanie może prowadzić do degradacji cząsteczek tłuszczów, co w konsekwencji obniża temperaturę zapłonu. W pracy przedstawiono wpływ 40-godzinnego smażenia frytek na właściwości pożarowe olejów spożywczych. Zbadano temperaturę zapłonu najczęściej stosowanych olejów spożywczych: rzepakowego, ryżowego i słonecznikowego. Badania wykazały spadek temperatury zapłonu o około 19°C w przypadku badania za pomocą tygła otwartego i prawie 26°C dla badania przy pomocy tygła zamkniętego. Zaobserwowano zwiększającą się emisję substancji drażniących (takich jak akroleina) w miarę upływu czasu ogrzewania. Zmiany fizykochemiczne wywołane obróbką cieplną tłuszczów pociągają za sobą zwiększoną emisję substancji lotnych, w tym trujących, oraz zauważalną zmianę barwy, która może być wykorzystana do oceny przydatności tłuszczu.

Słowa kluczowe: oleje roślinne, smażenie, temperatura zapłonu, aparat Marcussona, aparat Martensa Pensky'ego.

INFLUENCE OF TIME OF USE ON THE FLASH POINT OF SELECTED VEGETABLE OILS

Abstract. The article presents the influence of the frying time on flash point of selected fats. Flash point of flammable liquid is an important criterion in the evaluation of fire

hazards. Vegetable and animal fats which are considered flammable liquids are used in the food industry. The temperature at which cooking oil emit the amount of vapor sufficient for ignition varies within the range of 270–330°C depending on the type of oil and the test method used. Prolonged heating leads to degradation of the fat molecules and in consequence reduces the temperature of ignition. This work presents the influence of 40-hours of frying on the flash point of cooking oils. The flash point of commonly used edible oils: canola, rice and sunflower was examined. Studies have shown about 19°C decrease of the ignition temperature using a open-cup and about 26°C for a closed-cup. A significant increase in the concentrations of irritants (such as acrolein) has been observed over time of heating. Thermal treatment of fat involve increased emission of toxic volatile substances, and noticeable color change, which can be used to assess the suitability of fat.

Keywords: vegetable oils, frying, flash point, Marcusson apparatus, Martens Pensky apparatus.

1. Wstęp

Oleje spożywcze są szeroko stosowane w gastronomii oraz przemyśle spożywczym jako składnik potraw, ale także do obróbki termicznej pokarmu. Oleje roślinne stosowane są do głębokiego smażenia ryb, frytek, pączków i wielu innych. Proces smażenia odbywa się w temperaturze rzędu 180°C i ma na celu doprowadzenie składników pokarmowych do formy łatwiej przyswajalnej. Niestety, w trakcie smażenia wydzielają się szkodliwe dla zdrowia substancje, a z uwagi na palność tłuszczów, istnieje możliwość zapoczątkowania przez nie pożaru. Pozostawiona bez nadzoru patelnia lub frytkownica może rozgrzać się nadmiernie aż do temperatury zapłonu. W przypadku pojawienia się płomieni, wiele osób reaguje instynktownie, próbując ugasić naczynie wodą. Ponieważ olej roślinny posiada mniejszą gęstość od wody (olej rzepakowy: gęstość 880–916 kg/m³ [1], temperatura wrzenia ~355°C [2]) oraz znacznie wyższą temperaturę wrzenia, użyta do gaszenia woda wpływa pod powierzchnię oleju gdzie ulega gwałtownemu odparowaniu. W konsekwencji płonący olej zostaje wyrzucony w powietrze, gdzie ulega rozpyleniu, a procesy spalania intensyfikują się. Wyrzut płonącego oleju przyjmując formę wybuchu (rys. 1) i może rozprzestrzenić pożar na całą kuchnię oraz pozostałą część obiektu. Olej roślinny jest estrem gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych. W swojej strukturze zawiera przynajmniej jeden kwas nienasycony, któremu zawdzięcza swoją płynną konsystencję [3]. Jako substancje palne, oleje wykorzystywane są do produkcji biodiesla oraz jako paliwo do pieców CO [4]. Świeży olej spożywczy posiada temperaturę zapłonu powyżej 320°C. Jako związek organiczny pochodzenia roślinnego, tłuszcz podatny jest na różne procesy degradacji. Mogą to być procesy gnilne zachodzące przy udziale mikroorganizmów, ale również pro-

cesy wywołane oddziaływaniem światła słonecznego, dostępem tlenu lub wody, czy też wysokiej temperatury [5]. W przypadku długotrwałego smażenia na tym samym oleju mamy do czynienia z reakcjami chemicznymi zachodzącymi z udziałem tlenu z powietrza oraz wody ze smażonych potraw. Wysoka temperatura przyspiesza te procesy, jak również powoduje degradację termiczną oleju, w konsekwencji czego, temperatura zapłonu takiego oleju zaczyna spadać.



Rys. 1. Wybuch spowodowany waniem wody do płonącego oleju roślinnego [6]

Poza zagrożeniem pożarowym, przepalony i gorący olej stwarza też zagrożenie dla zdrowia. Z uwagi na wysoką temperaturę smażenia (około 180°C) gorący olej może doprowadzić do oparzeń 2° i 3° o znacznej powierzchni, wymagających leczenia szpitalnego [7]. W podwyższonej temperaturze podczas smażenia powstaje akroleina [8], która powoduje silne podrażnienia błon śluzowych, oczu, a także górnych dróg oddechowych. Jest to niezwykle szkodliwa substancja, która już przy niewielkim stężeniu może powodować zgon (przykładowo wartość LD50 czyli dawka, która powoduje śmierć połowy badanej grupy zwierząt wynosi dla królika 7 mg/kg), dlatego była wykorzystana podczas I wojny światowej jako gaz bojowy [9, 10].

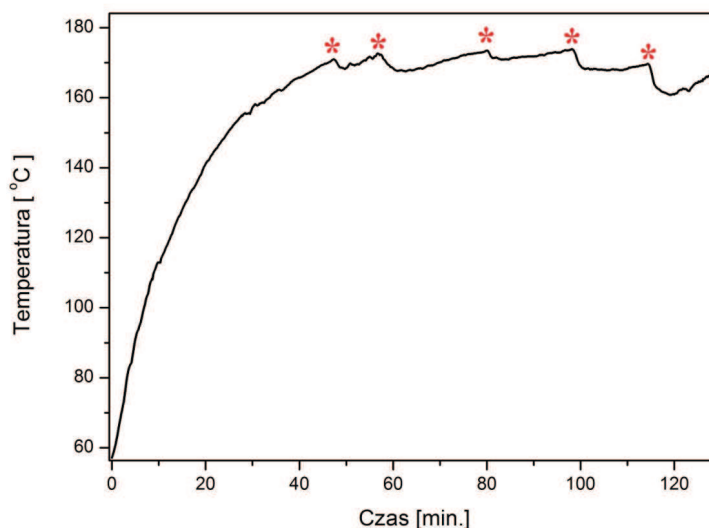
2. Część eksperymentalna

2.1 Sprzęt i użyte materiały

2.1.1 Obróbka termiczna olejów

Do badań użyto 3 olejów roślinnych: rzepakowego „Wyborny”, słonecznikowego „Fabiola” oraz ryżowego „Olitalia”. Każdy olej roślinny w ilości $1,5\text{ dm}^3$ został umieszczony w 2-litrowych emaliowanych garnkach, które ogrzewane były elektrycznie do temperatury $\sim 180^{\circ}\text{C}$ (rekomendowana temperatura smażenia). Po osiągnięciu zadanej temperatury, smażone były surowe ziemniaki pocięte w paski (frytki). Smażenie prowadzono przez łączny czas 40 godzin. Temperatura podczas smażenia była kontrolowana i rejestrowana za pomocą termopary typu K. Na rys. 2 przedstawiono przebieg temperatury pod-

czas smażenia, gdzie widoczne jest chwilowe obniżenie temperatury spowodowane wrzuceniem ziemniaków.



Rys. 2. Przebieg temperatury podczas pierwszych 120 minut smażenia. Czerwoną gwiazdką oznaczono moment wrzucania surowych ziemniaków

Próbki do badania temperatury zapłonu podczas pierwszych 8 godzin smażenia były pobrane w odstępach 2 godzin. Kolejne próbki pobierane były w odstępach 8 godzin. Łącznie każdy z olejów przepracował 40 godzin.

2.1.2 Pomiar temperatury zapłonu

Do pomiaru temperatury zapłonu zastosowano dwa aparaty: Marcussona oraz Martensa Pensky'ego. Pierwsze urządzenie składało się z porcelanowego tygla ogrzewanego elektrycznie, palnika pilotowego i układu do pomiaru temperatury. Konstrukcja urządzenia pozwalała na zbadanie temperatury zapłonu oleju w warunkach odzwierciedlających otwartą frytkownicę. W tym przypadku następowała swobodna wymiana masy z atmosferą. Przyrząd Martensa Pensky'ego różnił się dodatkową pokrywą, która niwelowała swobodne mieszanie się oparów z powietrzem. Pokrywa wyposażona jest w mechanizm otwierający i zbliżający palnik pilotowy do otworów. Układ do pomiaru temperatury składał się z termopary typu K podłączonej do rejestratora danych APAR AR205. Wielkość pilotowego płomienia propanowo-butanowego regulowana była za pomocą regulatora małych przepływów.

2.2 Wyniki

2.2.1 Temperatura zapłonu

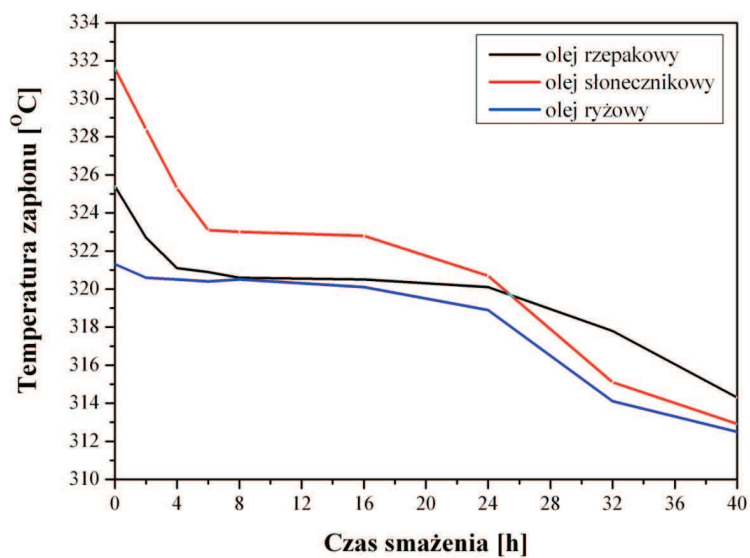
Badanie temperatury zapłonu trzech olejów roślinnych pracujących przez 40 godzin wykazało spadek jej wartości dla każdego z olejów. Zarejestrowane temperatury zapłonu różniły się znacząco w zależności od użytego aparatu. Dla świeżego oleju rzepakowego różnica w temperaturze zapłonu wynosiła $\sim 68^{\circ}\text{C}$. Każda z próbek badana była trzykrotnie w celu ustalenia średniej. W tabelach 1 i 2 przedstawiono kolejno wyniki badań dla tygła otwartego oraz dla tygła zamkniętego. Przedstawione temperatury zapłonu są wartościami średnimi z 3 pomiarów z uwzględnieniem ciśnienia (p) panującego w trakcie badania. Poprawka temperaturowa (ΔT) obliczana była według następującego wzoru:

$$\Delta T = 0,25 \cdot (101,3 - p)$$

Tab. 1. Temperatury zapłonu oleju rzepakowego, słonecznikowego i ryżowego otrzymane przy pomocy tygła otwartego

Czas smażenia [h]	Temperatura zapłonu [$^{\circ}\text{C}$]		
	Olej rzepakowy	Olej słonecznikowy	Olej ryżowy
0	325,4	331,6	321,3
2	322,7	328,4	320,6
4	321,1	325,3	320,5
6	320,9	323,1	320,4
8	320,6	323,0	320,5
16	320,5	322,8	320,1
24	320,1	320,7	318,9
32	317,8	315,1	314,1
40	314,3	312,9	312,5

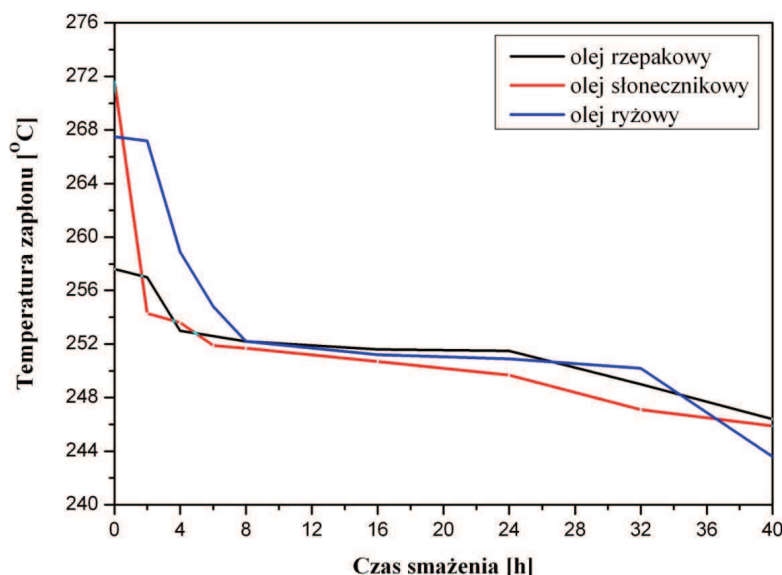
Na rys. 3 przedstawiono graficznie zmiany temperatury zapłonu olejów badanych przy pomocy tygła otwartego, na rys. 4 temperatury uzyskane przy pomocy tygła zamkniętego.



Rys. 3. Zmiany temperatury zapłonu w zależności od czasu smażenia dla tygla otwartego

Tab. 2. Temperatury zapłonu oleju rzepakowego, słonecznikowego i ryżowego otrzymane przy pomocy tygla zamkniętego

Czas smażenia [h]	Temperatura zapłonu [°C]		
	Olej rzepakowy	Olej słonecznikowy	Olej ryżowy
0	257,6	271,6	267,5
2	257,0	254,3	267,2
4	253,0	253,6	258,9
6	252,6	251,9	254,8
8	252,2	251,7	252,2
16	251,6	250,7	251,2
24	251,5	249,7	250,9
32	249,0	247,1	250,2
40	246,4	245,9	243,6



Rys. 4. Zmiany temperatury zapłonu w zależności od czasu smażenia dla tygla zamkniętego

Na powyższych wykresach (rys. 3 i 4) widoczne jest obniżanie się temperatury zapłonu olejów wraz z czasem smażenia. Największy spadek temperatury zapłonu uzyskuje się po czasie smażenia 6 i 32 godzin. Łącznie po czterdziestu godzinach smażenia temperatury zapłonu uzyskane metodą Marcussona spadły kolejno o 11,1, 18,7 i 8,8°C dla oleju rzepakowego, słonecznikowego i ryżowego. W przypadku metody Martensa Pensky'ego uzyskane temperatury zapłonu obniżyły się w stosunku do temperatury początkowej o: 11,2°C dla oleju rzepakowego; 25,7°C dla oleju słonecznikowego; 23,9°C dla oleju ryżowego. Zaobserwowane obniżenie temperatury zapłonu wynika z prawdopodobnie z hydrolizy tłuszczu na glicerynę (temperatura zapłonu 177°C [11]) i kwasy tłuszczowe (temperatura zapłonu kwasu oleinowego 189°C [12]). Ponieważ obie substancje posiadają niższą temperaturę zapłonu w stosunku do wyjściowego tłuszczu, wzrost ich zawartości w mieszaninie obniży jej temperaturę zapłonu.

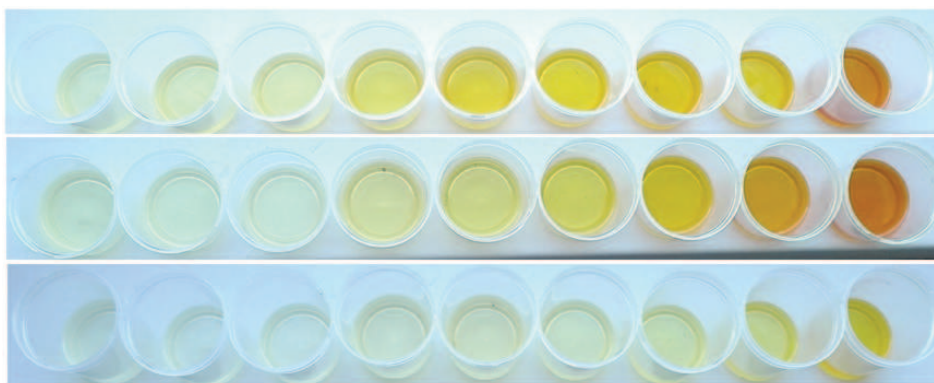
2.2.2 Zmiana barwy i pienienie

W trakcie badania można było zaobserwować nasilające się pienienie oleju podczas smażenia. Na rys. 5 przedstawiono fotografię olejów na początku smażenia, po 10 oraz 30 godzinach smażenia. Intensywne pienienie pod koniec badań (po 30 godzinach) mogło doprowadzić do wykipienia, a w konsekwencji, do zapłonu oleju od elementów grzejnych. W trakcie badań wyczuwalny był gryzący zapach charakterystyczny dla akroleiny. W miarę upływu czasu atmosfera stawała się coraz bardziej drażniąca oczy i błony śluzowe.



Rys. 5. Tworzenie się piany podczas smażenia. Od lewej kolejno: olej ryżowy, słonecznikowy i rzepakowy. Zdjęcia przedstawiają od góry: smażenie na świeżym oleju oraz po 10 i 30 godzinach pracy

Wraz z czasem smażenia zmieniała się barwa pobieranych próbek (rys. 6) co wynikało z rozkładu termicznego oleju i ziemniaków.



Rys. 6. Zmiana barwy olejów podczas smażenia. Od góry olej ryżowy, słonecznikowy i rzepakowy. Próbkę od lewej pobrane podczas smażenia kolejno 0, 2, 4, 6, 8, 16, 24, 32 i 40 godzin

Zmiana barwy oleju widoczna na rys. 6 może posłużyć do oceny jego przydatności, jednak wymagane są dokładne badania z użyciem spektrometrów. Należy jednak mieć na uwadze, że barwa silnie zależy od rodzaju oleju, sposobu jego obróbki (np. rafinowanie) oraz produktów żywnościowych które poddawane są procesowi smażenia. Podobnie pienienie oleju (rys. 5) znacząco zależy od rodzaju oleju i sposobu jego wytwarzania oraz smażonej żywności. Duży wpływ na barwę i pienienie ma stosowana temperatura smażenia. Im wyższa temperatura smażenia, tym szybciej zachodzą procesy rozkładu powodujące zmianę barwy oraz intensywniej zachodzi pienienie.

3. Wnioski

W trakcie badań można było zaobserwować obniżenie temperatury zapłonu dla każdego z wybranych olejów roślinnych. Największe zmiany odnotowano po 6 i 32 godzinach (rys. 3, 4). Temperatura zapłonu po czasie 40 godzin spadła o 11,1°C dla oleju rzepakowego, 18,7°C dla oleju słonecznikowego oraz o 8,8°C w przypadku oleju ryżowego. Natomiast temperatura zapłonu mierzona przy pomocy tygla zamkniętego spadła o 11,2°C dla oleju rzepakowego, 25,7°C dla oleju słonecznikowego i 23,9°C dla oleju ryżowego. Jak widać na zaprezentowanych danych, temperatura zapłonu po długim czasie smażenia może znacząco się obniżyć. Dalsze smażenie nie było prowadzone ze względu na wydzielającą się akroleinę, jednak, obserwując trend wykresu, można wnioskować postępujące obniżenie temperatury. Zmiana temperatury zapłonu może wynikać z hydrolizy tłuszczu pod wpływem podwyższonej temperatury, która prowadzi do powstawania nienasyconych kwasów tłuszczowych i gliceryny. Obie substancje posiadają temperaturę zapłonu niższą od estrów z których powstają (gliceryna 177°C [11], kwas oleinowy 189°C [12]). Dodatkowo szereg procesów degradacyjnych może prowadzić do powstania związków małowcząsteczkowych o znacznie niższej temperaturze zapłonu. W temperaturze rzędu 150°C zachodzą procesy utleniania tłuszczów, które w konsekwencji prowadzą do zmiany temperatury zapłonu [13]. Procesy rozkładu nabierają na intensywności w temperaturze ~190°C, kiedy można zaobserwować intensywne dymienie. Jest to charakterystyczna dla danego oleju temperatura dymienia [14]. W trakcie badań zaobserwowano znaczący wzrost spienienia oleju podczas smażenia, co może doprowadzić do wykipienia. Rozlany olej może ulec zapłonowi od elementów grzejnych i zapoczątkować pożar. W trakcie smażenia następowała zmiana barwy oleju, na podstawie której można wstępnie ocenić przydatność oleju, jednak dalsze badania są wymagane, ponieważ zależy ona silnie od rodzaju oleju i smażonej potrawy. Jak wykazano w pracy, długotrwałe użytkowanie olejów spożywczych w celu smażenia negatywnie wpływa na

bezpieczeństwo pożarowe, z powodu obniżenia temperatury zapłonu oraz negatywnie wpływa na zdrowie, z uwagi na tworzenie się szkodliwych substancji.

Literatura

- [1] Józwiak D., Szlęk A., *Ocena oleju rzepakowego jako paliwa kotlewoego*, Energetyka 6/2006, 449–451.
- [2] Buda-Ortins K., *Auto-Ignition of Cooking Oils*, B.S. Student University of Maryland Department of Fire Protection Engineering 5/19/2010.
- [3] McMurry J., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2015.
- [4] U. S. Department of energy, Energy efficiency & renewable energy, Vehicle technologies program, *Straight vegetable oil as a diesel fuel?* 2010, http://biodiesel.org/docs/default-source/ffs-engine_manufacturers/clean-cities-fact-sheet-straight-vegetable-oil-as-a-diesel-fuel-.pdf [dostęp: 21 maja 2016].
- [5] Kmieciak D., Korczak J., *Tłuszcze smażalnicy – jakość, degradacja termiczna i ochrona*, Nauka Przyroda Technologie 4(2) 2010, 1–11.
- [6] www.youtube.pl *Explosive Oil Fire at 2500fps - The Slow Mo Guys* [dostęp 20 maja 2016].
- [7] Kurnatowski W., *Ciężkie oparzenia - charakterystyka i wskazania terapeutyczne*, Zakażenia 2/2003 88–91.
- [8] Umanol K., Shibamoto T., *Analysis of Acrolein from Heated Cooking Oils and Beef Fat*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 35(6), 1987, 909–912, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf00078a014>
- [9] U. S. Department Of Health And Human Services, *Occupational safety and health guideline for acrolein*, 1992, <http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0011-rev.pdf> [dostęp: 22 maja 2016].
- [10] Weddell J. M., *War Wounds And Air Raid Casualties: The Treatment Of Wounds In War*, The British Medical Journal 1(4084), 1939, 785–787, DOI: <http://dx.doi.org/10.1136/bmj.1.4084.785>
- [11] PubChem Open Chemistry Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol> [dostęp: 22 maja 2016].
- [12] PubChem Open Chemistry Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/445639> [dostęp: 22 maja 2016].
- [13] Kowalski B., *Thermal-oxidative decomposition of edible oils and fats. DSC studies*, Thermochemica Acta 184, 1991, 49–57, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80134-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(91)80134-5)

-
- [14] U. S. Fire Administration, Coffee Break Training - Fire protection Series, *Commercial Cooking: Cooking Oil Characteristics*, No. FP-2015-20, https://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/coffee-break/cb_fp_2015_20.pdf [dostęp: 20 maja 2016]