

# Urychlená oxidace vzorků kosmetického a potravinářského průmyslu

Bc. Jana Hudečková

---

Diplomová práce  
2023

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Akademický rok: 2022/2023

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Jana Hudečková
Osobní číslo:	T21445
Studijní program:	N0711A130011 Biomateriály a kosmetika
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Urychlená oxidace vzorků kosmetického a potravinářského průmyslu.

### Zásady pro vypracování

Student rozpracuje na teoretické rovině okruhy postupů, jakými se sledují oxidační pochody v olejích, potravinách a kosmetických ingrediencích. Přihlédne k tomu, jaké analyty se sledují a stanovují, co konkrétně pro daný případ říká o oxidační stabilitě. Prakticky student otestuje možnosti, které dovoluje přístroj Professional Rancimat 892. Konkrétně vztah chemického složení, navážky vzorku a teploty k dosaženému indukčnímu času, vliv na přítomnost inertního materiálu sloužícího jako teplosměnné médium pro různé kosmetické, potravinářské výrobky a ingredience. Získané informace student shrne a navrhne pro budoucí používání přístroje nejvhodnější pracovní proměnné.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

**Seznam doporučené literatury:**

KAMAL-ELDIN, A., POKORNÝ J. *Analysis of lipid oxidation: preparation, properties and uses*. 3rd ed. Champaign, Ill.: AOCS Press, c2005. ISBN 18-939-9786-3.

GUNSTONE, F. D. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*. Hoboken: Wiley-Blackwell. c2011. ISBN 978-1-4443-3268-1

BROWN H. J., KLEIMAN R. A CUMMIN M. *Oxidative Stability of Botanical Oils in Color Cosmetics*, *Cosmetics & Toiletries magazine*, 2002, 117, 1. 59–64.

Application Bulletin 204/2 e – Oxidation stability of oils and fats – Rancimat method, Metrohm AG.

Stability Application Note R-021 – Oxidation stability of cosmetics and personal care products, Metrohm AG.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.**  
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.**  
ředitel ústavu

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

**Prohlašuji,**

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zaměřuje na postupy, kterými se sleduje oxidační stabilita v olejích, potravinách a u kosmetických přípravků. V teoretické části je popsána oxidační stabilita, proč je důležité ji sledovat a jak ji lze ovlivnit. Následně jsou shrnuty nejčastější metody stanovení oxidace u vybraných analytů. Praktická část práce se věnuje možnostem využití přístroje Professional Rancimat 892, který pracuje metodou zrychlených podmínek oxidace. Konkrétně jsou sledovány vztahy chemického složení, navážky vzorku a různých teplot při vystavení oxidačnímu procesu. Součástí byla také u vybraných vzorků příprava methylesterů a stanovení složení mastných kyselin pomocí plynové chromatografie.

Klíčová slova: Rancimat, oxidační stabilita, mastné kyseliny, plynová chromatografie, dekorativní kosmetika, oleje, skořápkové plody.

## **ABSTRACT**

This thesis focuses on the procedures used to monitor oxidative stability in oils, foods and cosmetic ingredients. The theoretical part describes oxidative stability and the importance of its monitoring, and studies what influences oxidative stability and how it can be improved. In conclusion, it summarizes the most common methods for the determination of oxidation for selected analytes. The practical part of the thesis focuses mainly discusses the possibilities of using the Professional Rancimat 892, which works on the method of accelerated oxidation conditions. In particular, the relationships of chemical composition, sample weight and different temperatures during exposure to the oxidation process are monitored. This also included the preparation of methyl esters and determination of fatty acid composition by gas chromatography for selected samples.

Keywords: Rancimat, oxidative stability, fatty acids, gas chromatography, decorative cosmetics, oils, nuts.

Chtěla bych tímto poděkovat hlavně vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ondřeji Rudolfovi Ph.D. za pomoc, rady a trpělivost při psaní teoretické části a také při měření praktické části práce. Dále bych chtěla poděkovat laborantkám, a to především laborantce Markétě Kudláčkové za její ochotu a pomoc v laboratořích. Velké díky patří i pedagogům se kterými jsem měla možnost se setkat během magisterského studia. V neposlední řadě bych také ráda poděkovala rodině a kamarádkám Verči Šatné a Ditě Moricové, které mi poskytly podporu nejen během psaní práce, ale také během téměř celého studia na FT UTB.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 OXIDACE A OXIDAČNÍ STABILITA LIPIDŮ</b> .....	<b>11</b>
1.1 OXIDAČNÍ PRODUKTY .....	11
1.2 HODNOCENÍ OXIDAČNÍ STABILITY .....	14
1.3 STANOVENÍ OXIDAČNÍ STABILITY .....	15
1.3.1 Metoda přírůstku hmotnosti a Schaalův test .....	15
1.3.2 Metoda aktivního kyslíku (Active Oxygen Method = AOM).....	15
1.3.3 Index oxidační stability (Oxidative Stability Instrument = OSI a Rancimat) .....	16
1.3.4 Kyslíková bomba .....	20
1.3.5 Oxipres .....	21
1.4 DALŠÍ METODY VYUŽÍVANÉ K POSOUZENÍ OXIDAČNÍ STABILITY .....	22
1.4.1 Ultrafialová spektrofotometrie, Nukleární Magnetická Rezonance (NMR) a Elektronová paramagnetická rezonanční (EPR) spektroskopie.....	22
1.4.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	23
<b>2 ANALYTY</b> .....	<b>25</b>
2.1 KOSMETIKA.....	25
2.2 POTRAVINY .....	25
2.3 OLEJE .....	26
<b>3 ANTIOXIDANTY A PROOXIDANTY</b> .....	<b>29</b>
3.1 ANTIOXIDANTY .....	29
3.2 PROOXIDANTY.....	32
<b>4 SOUČASNÝ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY</b> .....	<b>33</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>34</b>
<b>5 CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>35</b>
<b>6 MATERIÁL A PŘÍSTROJE</b> .....	<b>36</b>
6.1 MATERIÁL A CHEMIKÁLIE .....	36
6.2 LABORATORNÍ POMŮCKY A PŘÍSTROJE .....	37
<b>7 METODIKA</b> .....	<b>38</b>
7.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	38
7.2 STANOVENÍ SLOŽENÍ MASTNÝCH KYSELIN .....	39
7.2.1 Příprava methylesterů – zásaditě katalyzovaná esterifikace tuků/olejů .....	39
7.2.2 Stanovení mastných kyselin pomocí plynové chromatografie.....	40
7.3 STANOVENÍ OXIDACE VZORKŮ POMOCÍ PŘÍSTROJE RANCIMAT .....	41

<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>43</b>
8.1	SLOŽENÍ MASTNÝCH KYSELIN U VYBRANÝCH VZORKŮ .....	43
8.1.1	Přehled zastoupení mastných kyselin vybraných vzorků.....	53
8.2	STANOVENÍ OXIDACE POMOCÍ PŘÍSTROJE RANCIMAT .....	54
8.2.1	Výsledky oxidační stability – KOSMETIKA .....	54
8.2.2	Výsledky oxidační stability – OLEJE .....	55
8.2.3	Výsledky oxidační stability – POTRAVINY .....	60
8.3	CELKOVÝ PŘEHLED NAMĚŘENÉ OXIDAČNÍ STABILITY VZORKŮ .....	66
	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>68</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>70</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>78</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>80</b>
	<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>81</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>82</b>



## ÚVOD

Lipidy jsou jednou z hlavních složek potravy, dále také důležitou strukturní a funkční složkou buněk v biologických systémech. Tato rozmanitá skupina látek je však náchylná k oxidaci různými cestami. Oxidace lipidů je tak jednou z hlavních reakcí a jejich oxidační stabilita závisí na řadě vnitřních a vnějších faktorů (složení mastných kyselin, obsah minoritních látek nebo antioxidantů či podmínkách skladování nebo výroby). Oxidace má škodlivé účinky na polynenasycené mastné kyseliny a další lipidové substráty, což způsobuje významné ztráty v kvalitě našich potravin, na lidském zdraví a blahobytu.

V potravinách a kosmetických přípravcích se tyto změny na první pohled projevují vznikem nežádoucího aroma nebo změnou barvy, které signalizují ztrátu živin či bioaktivních látek. Následně se pak mohou tvořit i látky toxické. Jelikož jsou v posledních letech čím dál více populární především kosmetické přípravky s označením „přírodní“ nebo „bio“ či „vegan“, které obsahují přírodní ingredience, zejména rostlinné oleje získávané extrakcí nebo lisováním za studena, které mohou vést ke krátké expiraci. Je proto nutné dbát na kontrolu oxidační stability či zajistit její možné zvýšení.

Oxidační stabilita je tak stále více aktuální a patří mezi nedílnou součást hodnocení kvality produktů a výrobků v mnoha odvětvích. V důsledku toho byly vyvinuty různé postupy a metody při pokusech o hodnocení oxidační stability především v potravinových složkách a ve finálních potravinářských produktech.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 OXIDACE A OXIDAČNÍ STABILITA LIPIDŮ

Oxidace lipidů patří mezi nejzákladnější reakce v chemii potravin a její stupeň oxidace má několik důležitých důsledků pro kvalitu a požitelnost potravin či jiných výrobků. Rychlost této oxidace závisí na několika faktorech. Mezi tyto faktory patří například množství polynenasycených mastných kyselin, které jsou oxidovány rychleji než mastné kyseliny mononenasycené, zatímco nasycené mastné kyseliny patří mezi téměř stabilní. Dále se pak rychlost oxidace zvyšuje s rostoucí teplotou, tlakem kyslíku a ozářením. Oxidace je katalyzována těžkými kovy a inhibována antioxidanty. Voda a různé nelipidové složky potravin mohou také proces značně ovlivnit.

Jak již bylo zmíněno výše, oxidace různých lipidových složek v potravinách se odráží na kvalitě, může tak snižovat nutriční hodnotu a způsobovat žluknutí. Zatímco hydrolytické žluknutí uvolňuje volné mastné kyseliny, oxidativní žluknutí produkuje mastné kyseliny s kratším řetězcem, aldehydy nebo ketony, což produkuje nežádoucí pachy a příchutě. Oxidační stabilita je proto standardním parametrem kontroly kvality při výrobě v potravinářském průmyslu nebo pro vstupní kontrolu surovin ve zpracovatelských zařízeních, a také slouží k charakterizaci odolnosti olejů a tuků při určování její trvanlivosti [1, s. 9, 18], [2], [4], [5], [6, s. 2–7], [8], [10], [21, s. 1, 2, 3].

### 1.1 Oxidační produkty

Proces oxidace lipidů se v počátečních fázích vyvíjí pomalu, ale v pozdějších fázích probíhá velmi rychle. V procesu oxidace lipidů se obvykle používá termín indukční perioda (indukční čas), jedná se o dobu, kdy dochází k vysokému nárůstu oxidace. Teoreticky je definována jako čas potřebný k dosažení kontinuálního oxidačního cyklu v procesu oxidace tuku. V praxi se indukční čas měří jako doba potřebná k rozvoji náhlé a rychlé změny rychlosti oxidačního procesu, a je stanovena citlivými analytickými metodami.

Bylo tedy vyvinuto několik metod k identifikaci tohoto indukčního času. Většina metod používaných ke stanovení je založena především na stanovení oxidovaných sloučenin, jako je peroxidové číslo (PČ), thiobarbiturové (TBA) a anisidinové číslo, množství trienů, konjugovaných dienů nebo analýza těkavých oxidačních produktů. Tyto tradiční analytické parametry se často používají také jako indikátory kvality tuků a olejů. Hodnotu PČ nebo TBA lze stanovit najednou a posoudit tak oxidační stav konkrétní potraviny nebo

složky potravin. Tento přístup poskytuje pouze informace o oxidačním stavu oleje a potravinářského produktu v době analýzy, ne však informace o změnách oxidačního stavu vzorku v minulosti nebo v budoucnu, tj. v průběhu jeho další trvanlivosti.

Aby bylo možné zvolit vhodnou analytickou metodu, je důležité pochopit složitost oxidační reakce lipidů a jejich produktů. Reakce oxidace lipidů sestává z následujících kroků:

- tvorba volných lipidových radikálů,
- iniciace oxidačního procesu,
- tvorba hydroperoxidů jako primárních reakčních produktů,
- tvorba sekundárních oxidačních produktů,
- (tvorba produktů terciární oxidace) [1, s. 7].

### **Tvorba volných radikálů a produktů primární oxidace lipidů**

Oxidace je iniciována tvorbou volných radikálů, a to i v případě enzymaticky katalyzované oxidace lipidů. Relativně vysokou aktivační energii, nutnou pro vznik prvních lipidových volných radikálů, může dodat tepelná energie, přirozená reaktivita či singletový kyslík. Nenasycené mastné kyseliny, zejména di- a trinenasycené kyseliny, se snáze přeměňují na volné radikály než nasycené mastné kyseliny, jelikož atom vodíku je snadněji odtrhnut z molekuly, pokud je na sousedním atomu uhlíku umístěna dvojná vazba.

Struktura lipidových hydroperoxidů závisí na struktuře původní mastné kyseliny, takže vzniká směs izomerních hydroperoxidů. Tuky a oleje obsahují mnoho různých triacylglycerolů a každá mastná kyselina vázaná v triacylglycerolu je oxidována za vzniku několika izomerních hydroperoxidů. Hydroperoxydy přítomné v potravinových lipidech jsou nenasycené a mohou být oxidovány podobnými mechanismy na dihydroperoxydy nebo hydroperoxydy obsahující další cyklickou peroxykupinu [1, s. 8, 9].

### **Rozklad hydroxyperoxidů na produkty sekundární oxidace**

Hydroperoxydy, zejména polynenasycené mastné kyseliny, jsou velmi nestabilní. Rychlost jejich degradace je katalyzována stopami těžkých kovů, kovovými ionty a také některými komplexy či nedisociovanými solemi za vzniku tří typů degradačních produktů:

- Monomerní degradační produkty hydroperoxidů, které vznikají různými reakcemi hydroperoxidů. Epoxidy (deriváty oxiranu) vznikají interakcí hydroperoxidů s dvojnou vazbou, hydroperoxydy se přeměňují redukcí hydroperoxylové skupiny na hydroxylové deriváty nebo dehydratací na ketony. Mohou se vyskytovat i cyklické monomerní deriváty.
- Nízkomolekulární sloučeniny, vznikající štěpením hydroperoxidového řetězce, nejčastěji na atomu uhlíku sousedícím s hydroperoxylovou skupinou. Při těchto reakcích vznikají aldehydy, ketony, alkoholy a uhlovodíky, které jsou zodpovědné za sensorické změny v tucích a olejích.
- Vysokomolekulární kombinované produkty vznikající při polymeraci radikálových degradačních produktů hydroperoxidů nebo kopolymeraci radikálových rozkladných produktů s jinými složkami potravin.

### **Další reakce produktů sekundární oxidace (tvorba terciálních produktů)**

Produkty sekundární oxidace lipidů jsou také částečně nestabilní. Zvláště aldehydy, které jsou velmi reaktivní a snadno se oxidují na peroxokyseliny, ty se dále rozkládají na směs dalších produktů. Nenasycené aldehydy, alkoholy nebo ketony se oxidují na hydroperoxydy a jejich štěpením vznikají sloučeniny s kratší délkou řetězce. Konečnými produkty jsou pak kyselina mravenčí a další nízkomolekulární mastné kyseliny, které se mohou stanovovat technikami, jako je Rancimat nebo index oxidační stability (OSI) [1, s. 10, 14, 17, 18], [7].

Tabulka 1 Metody pro stanovení oxidačních produktů

Název	Norma	Sledování
Peroxidové číslo (jodometrické stanovení)	ČSN EN ISO 3960 (588765)	Tvorba hydroperoxidů
Peroxidové číslo (potenciometrické stanovení)	ČSN EN ISO 27107 (588778)	
Anisidinové číslo	ČSN EN ISO 6885 (588777)	Vznik aldehydů
Thiobarbiturové číslo	–	

## 1.2 Hodnocení oxidační stability

Jelikož je oxidační stabilita nedílnou součástí hodnocení kvality produktů a výrobků, byly v tomto důsledku vyvinuty postupy a metody pro její samotné hodnocení. Toto hodnocení však naráží na dva hlavní problémy. Prvním problémem je složitost reakcí zapojených do oxidace lipidů a široká škála produkovaných jednotlivých oxidačních sloučenin, které způsobují velké potíže při hodnocení oxidačního stavu. Druhým problémem je, že oxidační stabilita stanovená v potravinách v laboratoři nemusí v praxi vypovídat o trvanlivosti potraviny.

Potraviny a kosmetické přípravky obecně vyžadují dlouhou dobu trvanlivosti, v důsledku toho je oxidační stabilita během skladování velmi důležitá. Jelikož klasické testy skladovatelnosti by mohly trvat až 12 měsíců (z hlediska výroby nepraktické a neekonomické), je tedy potřeba získat informace o oxidačním stavu lipidů za mnohem kratší dobu. V ideálním případě by takové zrychlené testy měly umožnit předpověď oxidační stability produktu jako funkci času.

Pro předpověď týkající se trvanlivosti je nutné podrobit tuk/olej nebo potravinářský produkt kontinuálnímu zrychlenému oxidačnímu testu po přiměřeně krátkou dobu. Pro stanovení rozsahu oxidace vzorku je třeba zvolit vhodný koncový bod. Proces oxidace lze urychlit několika způsoby. Nejběžnější metody vystavují vzorek zvýšené teplotě a zvýšenému tlaku kyslíku. Byly také vyvinuty další metody založené na iniciaci oxidačního procesu kontaminací kovem, ty se ale používají méně. Nové metody založené na generování volných radikálů byly vyvinuty nedávno a nabízejí zajímavé možnosti. Tyto testy mají tu výhodu, že je lze použít při nižší teplotě, která se více podobá oxidaci za normálních podmínek skladování. V praxi se ale stále nejčastěji používají zkoušky zrychlené oxidace založené na zvýšené teplotě a spotřebě kyslíku, např. test přírůstku hmotnosti nebo Schaalův test, metoda

aktivního kyslíku (AOM), index oxidační stability (OSI a Rancimat) nebo kyslíková bomba. Tyto metody se tradičně používají ve vědeckých i komerčních laboratořích zabývajících se lipidy a oxidační stabilitou a dále budou blíže popsány v následující kapitole [1, s. 216, 217], [3], [8], [9].

### 1.3 Stanovení oxidační stability

#### 1.3.1 Metoda přírůstku hmotnosti a Schaalův test

Princip metody spočívá v měření přírůstku hmotnosti vzorku oleje v časových intervalech. V sušárně při teplotě 60 °C se vzorek v průběhu času postupně oxiduje. V důsledku toho se hmotnost vzorku zvyšuje zabudováním atomů kyslíku do molekul lipidů. Tento přírůstek hmotnosti je poté ukazatelem stupně oxidace. Tato metoda není ale tak citlivá a její výsledek může být sporný, jelikož vyžaduje velmi vysoký stupeň oxidace.

Schaalův test je založen na zahřátí vzorku oleje v sušárně na relativně nízkou teplotu pohybující se kolem 50–60 °C. Vzorek je zde ponechán a ve stanovených časových intervalech se část vzorku odebere a hodnotí. Vyhodnocují se senzorycké vlastnosti (chuť a pach), nebo se stanovuje peroxidové číslo (PČ). Ačkoliv tato metoda dobře koreluje se skutečnými předpověďmi doby trvanlivosti, je časově i pracovní náročná [1, s. 217].

#### 1.3.2 Metoda aktivního kyslíku (Active Oxygen Method = AOM)

Metoda aktivního kyslíku byla první zrychlená technika, která byla zavedena k získání informací o oxidační stabilitě olejů a tuků. Poprvé byla představena v roce 1933. Po mnoho let byl test AOM nejpoužívanějším testem ve výzkumu oxidace lipidů. Parametrem pro sledování oxidace lipidů v testu AOM je množství peroxidů vytvořených v oleji. Metoda má mnoho nevýhod, pokud jde o provoz a aplikaci, proto bývá v současné době často nahrazována jinými zrychlenými testy.

V oficiálním testu AOM (AOCS Cd 12-57) definovaný průtok vzduchu probublává přes vzorek tuku/oleje, který je udržovaný při teplotě 97,8 °C. V pravidelných časových intervalech se z baňky odebírají vzorky oleje pro stanovení hodnoty PČ. Hodnoty peroxidového čísla jsou pak vyneseny do grafu v závislosti na čase působení vzduchu. Následně je sestavena indukční perioda. Čas potřebný k dosažení PČ 100 mEq/kg tuku se uvádí jako čas AOM. Protože oxidace lipidů je dynamický proces, musí být PČ stanoveno

v pravidelných časových intervalech. Odhad doby potřebné k dosažení PČ 100 mEq/kg by měl být založen na dvou měřeních PČ v rozmezí 75 až 175 mEq/kg.

Test AOM je poměrně časově a pracovně náročný test. Vyžaduje alespoň dvě titrace PČ na jeden vzorek oleje. I když je metoda AOM použita správně, stále má několik základních nedostatků. Velkým nedostatkem je stanovení konečného bodu, kdy se vzorky oleje odebírají v několikahodinových intervalech, zatímco proces oxidace lipidů je kontinuální. Peroxidy jsou první a nejméně stabilní oxidační produkty a snadno se rozloží na stabilnější sekundární oxidační produkty. Z toho důvodu je metoda AOM založena na poměrně nestabilním parametru. Další nedostatek se objevuje během rychlé oxidační fáze, při které je reakce závislá na dodávce kyslíku, kdy i nepatrné změny v množství přidávaného kyslíku mohou mít za následek špatnou reprodukovatelnost mezi duplicitními vzorky. V důsledku toho byly vyvinuty alternativní metody, které nahradily test AOM [1, s. 218, 219], [10, s. 151], [11].

### **1.3.3 Index oxidační stability (Oxidative Stability Instrument = OSI a Rancimat)**

Bylo vyvinuto několik alternativ pro test metody aktivního kyslíku. První zprávy o základní myšlence principu indexu oxidační stability (OSI) pocházejí z roku 1970. Hypotéza předpokládala, že při oxidaci lipidů se budou tvořit těkavé kyseliny, které lze sledovat měřením vodivosti. Postupně byla tato metoda důkladně ověřena, což vedlo k převedení těchto myšlenek do komerčních přístrojů. První automatizovanou verzí byl Swift test, po kterém následoval Brinkmann 617 Rancimat (Brinkmann Instruments, Westbury, NY), který byl k dispozici počátkem roku 1980. Tento přístroj byl schopen zpracovávat šest vzorků současně. Koncový bod musel být určen ručně nakreslením tečen ke křivce vodivosti, aby se identifikoval inflexní bod. Postupem času prošly tyto přístroje několika změnami, aby se zjednodušila jejich obsluha. Původní přístroj Rancimat 617 byl nahrazen přístrojem Rancimat 679 (Metrohm, Ltd., Switzerland), který byl schopen automaticky určit koncové body. V roce 1983 vyvinula společnost Archer Daniels Midland (ADM) počítačem podporovaný přístroj, který byl rovněž schopen automaticky určit koncový bod. Společnost Omnion, Inc. (Rockland, MA) nyní vyrábí komerční verzi tohoto přístroje na základě licenční smlouvy s ADM.

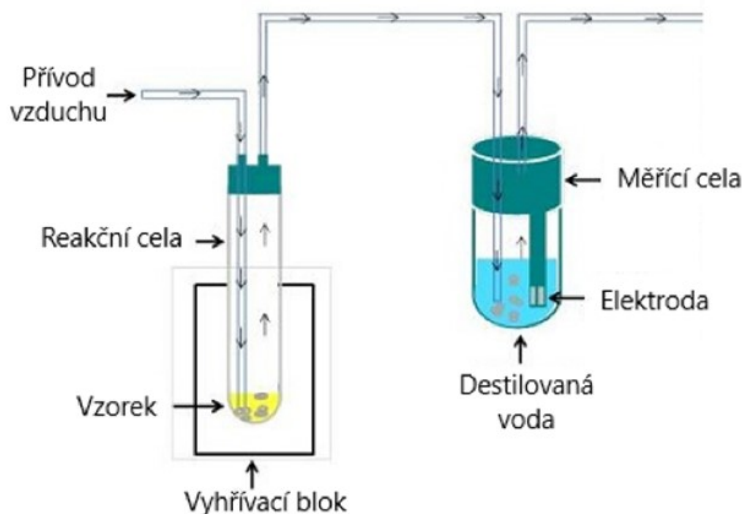




Obrázek 1 Model Rancimatu 743 [12]

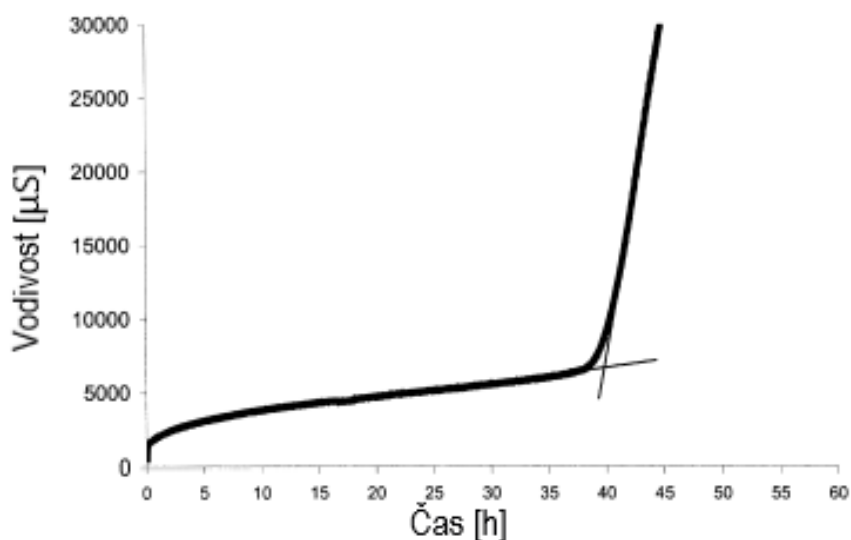
Obrázek 2 Model Rancimatu  
Professional Biodiesel 893 [13]

Základní princip, který spočívá za Rancimatem a OSI je stejný (ISO 6886 a americká národní norma AOCS Cd 12b-92). Tyto přístroje se liší jen nepatrně designem a komfortem ovládání. OSI funguje pomocí proudu vzduchu procházejícího vzorkem tuku nebo oleje, který je uložen v termostatovaném hliníkovém topném bloku. Priváděný vzduch je regulován jehlovým ventilem, který řídí průtok. Po průchodu olejem je vzduch veden do detekční cely, která obsahuje deionizovanou vodu.



Obrázek 3 Schéma přístroje Rancimat (upraveno) [14]

OSI využívá tvorbu těkavých oxidačních produktů jako ukazatel pro detekci indukčního času v procesu oxidace lipidů. Vzduch obsahující těkavé organické kyseliny z oxidace oleje zvyšuje vodivost vody v detekční cele. Zpočátku, bylo nutné ručně integrovat indukční čas na křivce vodivosti. V současné době je měření vodivosti propojeno s počítačovým softwarovým programem, který umožňuje automatizovaný výběr indukčního času na křivce vodivosti.



Obrázek 4 Schéma průběhu OSI (upraveno) [1]

Na obrázku 4 můžeme vidět, že na začátku oxidačního experimentu je vodivost vody v detekční cele velmi nízká. Zahřátím oleje a současný průchod vzduchu urychlí oxidační

proces. Zpočátku se budou tvořit peroxidy, které jsou ale nestabilní a rozpadají se na sekundární oxidační produkty. Tyto sekundární oxidační produkty jsou různé v závislosti na typu oleje. Mnoho z těchto sekundárních produktů má relativně nízkou těkavost, nekondenzují tak do detekční cely, ale zůstávají v oleji. Aldehydy se dále oxidují na mastné kyseliny s krátkým řetězcem. Tyto kyseliny s krátkým řetězcem jsou těkavé a budou tak kondenzovat ve vodě detekční cely, čímž se zvýší její vodivost. V důsledku toho má vodivost vody přímý vztah ke stupni oxidace oleje. V době indukce vodivostní křivky je ve vodě přítomno několik kyselin. Analýza vodné frakce na obsah kyselin s krátkým řetězcem ukázala, že se tvoří různé těkavé kyseliny (kyselina mravenčí, octová a propionová) v různém množství v závislosti na distribuci mastných kyselin v oleji. Pro všechny typy lipidů je nejdůležitější kyselinou vznikající při oxidaci aldehydů kyselina mravenčí, která má na vodivost mnohem větší vliv než kyselina octová. Podíl ostatních kyselin na vodivosti je ještě menší a lze ho zanedbat.

Doba indukce uváděná OSI závisí na několika provozních parametrech. Nejdůležitějším parametrem ovlivňujícím dobu indukce je jednoznačně provozní teplota, protože oxidace lipidů je velmi rychlá chemická reakce, která je závislá na teplotě. Při vyšších teplotách bude oxidace lipidů probíhat rychleji, což vede ke kratšímu indukčnímu času. Teplota topného bloku v přístroji Rancimat se může pohybovat mezi 50 a 160 °C. Obecně se ale oxidační stabilita olejů a tuků stanovuje při 100 nebo 110 °C. Zrychlené testy nasycených tuků se často provádějí při teplotách 120–130 °C, aby se zkrátila doba analýzy. Na druhou stranu, lipidy citlivé na oxidaci se často analyzují při nižších teplotách, a to v rozmezí 60–80 °C. Obecně by doba oxidace neměla být kratší než 0,5 hodiny, v ideálním případě by měla být alespoň 2 hodiny, aby se minimalizovaly odchylky mezi analýzami. Dále byla zkoumána navážka vzorku oleje (2,5 nebo 5 g), která také značně ovlivnila indukční čas oxidační stability. Kdy malá navážka vzorku 2,5 g bude oxidovat s mnohem větší variabilitou než větší velikost vzorku.

### Výhody testu OSI v porovnání s testem AOM

Metody založené na OSI mají ve srovnání s testem AOM několik výhod, které lze shrnout následovně:

- Test AOM poskytuje pouze jednu hodnotu vyjadřující oxidační stabilitu, kterou je třeba odhadnout mezi dvěma měřeními. Naproti tomu OSI poskytuje kontinuální data, což umožňuje přesnější detekci indukčního času.
- Koncový bod testu AOM se měří během počáteční oxidační fáze, která silně závisí na dostupnosti kyslíku. V OSI je konečný bod stanoven na konci indukční periody a je méně citlivý na proudění vzduchu.
- Metoda AOM je založena na analýze nestabilních primárních oxidačních produktů, zatímco metoda OSI je založena na stabilních oxidačních produktech. To má vážný vliv na reprodukovatelnost obou testů.
- Při testu AOM může být překročen indukční čas, což vyžaduje opětovnou analýzu vzorku. V případě OSI nemůže být indukční čas nikdy překročen, protože data jsou získávána nepřetržitě.
- Test AOM je pracný a časově náročný, zatímco metoda OSI je plně automatizovaná.
- Metoda AOM je velmi citlivá při provozu za vysokých teplot, OSI je méně citlivá při provozu za zvýšených teplot.
- Koncový bod detekce AOM je založen na ručně stanoveném koncovém bodu, zatímco zařízení pro oxidační stabilitu má přístrojovou detekci koncového bodu.

Obecně řečeno, existuje jednoznačně několik rozdílů ve prospěch OSI ve srovnání s metodou AOM. V současnosti se OSI staly cennými a spolehlivými metodami pro hodnocení stability olejů a tuků [1, s. 219–226,], [7], [12], [15, s. 1], [56].

#### 1.3.4 Kyslíková bomba

Další často používanou metodou pro hodnocení oxidační stability potravinářských produktů je metoda kyslíkové bomby. Zpočátku byla metoda kyslíkové bomby vyvinuta v ropném průmyslu. Následně byla tato metoda přenesena do potravinářského a krmivářského průmyslu, kde našla uplatnění jako užitečná metoda pro hodnocení stability

olejů a finálních potravinářských produktů obsahujících lipidy. Metoda kyslíkové bomby se často používá k hodnocení oxidační stability potravinářských produktů, jako jsou bramborové lupínky, krekry, sušenky a ořechy, nebo se využívá při hodnocení krmných produktů (obilí či krmivo pro zvířata). Hlavní výhodou této metody je, že lze analyzovat konečné potravinářské produkty, protože na rozdíl od většiny metod oxidační stability není omezena na čisté oleje a tuky.

Aparát kyslíkové bomby se skládá z nerezové nádoby (bomby) spojené se záznamníkem tlaku. Vzorek analyzovaného produktu se naváží do skleněné nádoby a vloží se do bomby, která je částečně uzavřena. Následně se systém propláchně čistým kyslíkem. To se provádí za účelem nahrazení vzduchu v nádobě výhradně čistým kyslíkem. Po propláchnutí se bomba těsně uzavře a tlak kyslíku se zvýší až na 0,5 MPa, aby se urychlil oxidační proces a zkrátila se doba analýzy. Bomba se zahřívá umístěním do olejové lázně nebo topného bloku. V závislosti na produktu, který má být analyzován, se teplota lázně pohybuje mezi 80 °C (pro produkty bohaté na polynenasycené mastné kyseliny, jako je například lněný olej) anebo do 100 °C (pro obiloviny, cereálie a sušenky). Tlak v horním prostoru bomby je nepřetržitě monitorován pomocí tlakového senzoru. Pro snadnější interpretaci je vypočítáno množství kyslíku pohlceného produktem a vyneseno do grafu v závislosti na čase. Jak produkt oxiduje, kyslík z horního prostoru je začleněn do lipidových molekul, což vede ke snížení tlaku kyslíku uvnitř bomby. V počátečních fázích je produkt často stabilní vůči oxidaci a tlak zůstává konstantní, po určité době se ale kyslík snadno spotřebuje a začlení do produktu. To se označuje jako indukční bod v grafu tlaku v závislosti na čase. Produkty s rychlým a velkým příjmem kyslíku budou náchylnější k oxidační degradaci. Náchylnost k oxidaci produktů v přístroji kyslíkové bomby je založena především na jejich celkovém obsahu tuku [1, s. 226, 227].

### 1.3.5 Oxipres

Přístroj Oxipres, pracuje na mírně odlišném principu urychlení oxidace než v případě přístroje Rancimat. Principem tedy je, že tuky a oleje neproublávají během oxidace proudem vzduchu. Přístroj určuje oxidační odolnost oleje a tuku ve všech druzích surovin, polotovarů a hotových výrobků, jako jsou potraviny, krmiva pro zvířata, kosmetika a bionafta. S Oxipresem je možné zkoumat heterogenní produkty. Proto není nutné extrahovat tuk a olej z produktů před analýzou. Vzorek lze umístit do reakční nádoby bez jakékoli přípravy. Přístroj je tedy spíše modifikací kyslíkové bombové metody, která je založena na oxidaci kyslíkem. Experimenty ukazují, že výsledky z Oxipresu lze

korelovat s organoleptickými testy. Test se provádí za zvýšeného tlaku, kde se proces urychluje. Spotřeba kyslíku má za následek pokles tlaku v tlakové nádobě během testu. Lze připojit až 3 moduly (6 vzorků) do jedné baterie [7], [8], [9], [16].



Obrázek 5 Moduly přístroje Oxipres [16]

## 1.4 Další metody využívané k posouzení oxidační stability

### 1.4.1 Ultrafialová spektrofotometrie, Nukleární Magnetická Rezonance (NMR) a Elektronová paramagnetická rezonanční (EPR) spektroskopie

Spektrofotometrické metody patří mezi nejstarší techniky analýzy oxidovaných lipidů. Tyto metody byly vyvinuty před několika desetiletími a od té doby byly široce používány bez podstatných změn. Spektrofotometrické metody mají výhody v tom, že jsou jednoduché, snadno reprodukovatelné a rychlé, přístrojové vybavení je relativně levné a různé faktory ovlivňující výsledky byly důkladně prostudovány a jsou dobře známy. Hlavní nevýhodou je, že nejsou dostatečně specifické, takže je někdy nutná jejich kombinace s předběžnou chromatografickou separací. Nicméně mohou být použity pro rychlou kontrolu stupně oxidace lipidů, stejně jako pro studium změn během oxidace za přesně definovaných podmínek.

Sloučeniny vykazující absorpční maximum v ultrafialové (UV) oblasti obvykle obsahují jednu nebo několik konjugovaných dvojných vazeb  $C=C$ ,  $C=O$  nebo  $C=N$ . Poloha absorpčního maxima se při zvýšení počtu konjugovaných dvojných vazeb posouvá k vyšším vlnovým délkám. V pokročilých stádiích oxidace lipidů může být absorpční maximum posunuto i do viditelné oblasti. Tuky a oleje neabsorbují UV záření o vlnových délkách

vyšších než  $\sim 210$  nm. Při autooxidaci se tvoří volné lipidové radikály a původní pentadienové systémy dvojných vazeb jsou posunuty na dva izomerní deriváty obsahující dvě konjugované dvojně vazby. Konjugované dienové sloučeniny rozpuštěné v isooktanu absorbují UV záření s maximem při 233 nm. Konjugované trienové systémy vykazují maximální absorbanci při 262 nm. S dalším nárůstem konjugovaných dvojných vazeb se maximum posouvá k ještě delším vlnovým délkám ( $\sim 30$  nm/dvojná vazba). Výhodou přímé UV absorpce je, že reakce probíhá při teplotě okolí.

Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR) je předním nástrojem pro identifikaci struktury organických molekul a všestrannou analytickou technikou. NMR má v chemii lipidů široké využití od sofistikovaného objasňování struktury až po rutinní kontrolu kvality. Tato všestrannost pramení z několika výhod NMR spektroskopie. Jedním z nich je rychlá a jednoduchá příprava vzorku. Navíc je NMR spektroskopie nedestruktivní a lze získat jak kvalitativní, tak kvantitativní data. NMR spektroskopie je vhodná pro analýzu čistých sloučenin i směsí. Nevýhodou je naopak to, že je nákladná [1, s. 72, 89, 90, 91], [5], [17].

Elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie (EPR), také nazývaná elektronová spinová rezonance (ESR) je všestranná, nedestruktivní analytická technika. Patří do odvětví magnetické rezonanční spektroskopie, která využívá mikrovlnné záření k sondování druhů s nepárovými elektrony, jako jsou radikály, radikálové kationty a triplety v přítomnosti externě aplikovaného statického magnetického pole. V mnoha ohledech jsou fyzikální vlastnosti základní teorie a metod EPR analogické s nukleární magnetickou rezonancí (NMR). Nejviditelnější rozdíl je v tom, že přímé zkoumání vlastností elektronového spinu v EPR je protikladem k jaderným spinům v NMR. Přestože je EPR spektroskopie omezena na látky s nepárovými elektronovými spiny, má řadu aplikací, od studia kinetiky a mechanismů vysoce reaktivních radikálových meziproduktů až po získávání informací o interakcích mezi paramagnetickými kovovými shluky v biologických enzymech. Umožňuje tak i detekci a kvantifikaci radikálů vznikajících při autooxidaci lipidů [18], [19], [20].

#### 1.4.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Během každého chemického procesu se teplo buď absorbuje, nebo uvolňuje. Proto lze průběh chemických procesů sledovat změnou teploty vzorku. Termální analýza (TA) kompromituje skupinu metod založených na měření fyzikálních a chemických vlastností

látky nebo směsi reagujících látek v závislosti na teplotě nebo čase. Využívají se dvě hlavní termoanalytické techniky, a to: diferenciální termická analýza (DTA) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).

V důsledku neustálého vývoje technik DSC se citlivost a přesnost přístrojů využívající tuto metodu neustále zvyšuje. DSC se tak stává velmi konkurenceschopnou metodou. Potřebné malé množství vzorku, krátká doba analýzy, přímé postupy hodnocení kinetických parametrů a vysoká opakovatelnost výsledků patří mezi velké výhody technik DSC. Náklady ale bývají příliš vysoké, ve srovnání s jinými konvenčními zrychlenými testy, přesto jsou ale stále využívány jako alternativy k jiným konvenčním metodám, které se v současnosti používají ke stanovení oxidační stability olejů [1, s. 159, 195], [6, s. 2–7].



## 2 ANALYTY

### 2.1 Kosmetika

V posledních letech se stále častěji preferuje přírodní kosmetika. Přestože tento pojem není legislativně definován, spotřebitelé vyžadují, aby tato kosmetika obsahovala co nejméně konzervantů, parfemace a syntetických složek jako jsou parabeny, silikony a tenzidy, které jsou v kosmetickém průmyslu používány ke zlepšení senzorických i funkčních vlastností přípravků. Co se týče parfemace, jsou využívány esenciální oleje nebo výluhy z rostlin. Esenciální oleje v přírodní kosmetice pak mohou zároveň působit i jako přírodní konzervanty. Případně se parfemace dá nahradit i výtažky z ovoce (jahody, borůvky...). Mnoho přírodní kosmetiky, ale i dalších kvalitních kosmetických produktů obsahuje vysoký podíl rostlinných olejů a tuků. Například bambucké a kakaové máslo je součástí mnoha produktů péče o rty a tělo. Rtěnky a balzámy na rty bývají složeny převážně z přírodních olejů, jako jsou oleje ze semen, palmový olej nebo kokosový olej. Tyto přírodní oleje a tuky jsou však schopny v průběhu času oxidovat, což negativně ovlivňuje trvanlivost a tím i kvalitu výrobků, na rozdíl od výrobků na bázi parafínu, které se naopak vyznačují delší trvanlivostí. Například lipidy, jejichž základem jsou mastné kyseliny a mastné alkoholy, vytvářejí na pokožce přirozený film, a ve formě vosků mají ochrannou funkci. Mezi kosmeticky významné lipidy patří tuky, vosky, glycerofosfolipidy, sfingolipidy a izoprenoidy. Dále jsou kosmeticky významné nasycené mastné kyseliny jako je kyselina laurová, kyselina myristová, kyselina palmitová a kyselina stearová nebo kyselina  $\gamma$ -linolenová (GLA) [4], [21, s. 5], [22], [23], [24].

### 2.2 Potraviny

Potraviny se skládají ze sacharidů, tuků, bílkovin a mnoha dalších látek (např. vitamíny). Jejich oxidační stabilita je tedy převážně založena na různém poměru nasycených mastných kyselin (MK). Například brambůrky obsahující kolem 3 až 4 g nasycených MK na 100 g, nebo čokoláda, která může obsahovat přibližně 18 až 24 g nasycených MK na 100 g. Obecně tedy potraviny obsahují oxidační produkty lipidů, alespoň v nepatrném množství. Tyto oxidační produkty vznikají katalytickým působením enzymů nebo působením singletového kyslíku v živých organizmech, například v olejnatých semenech a živočišných

tkáních používaných k výrobě tuků a olejů. Lipidy se dále oxidují při skladování nebo při tepelné přípravě potravin [1, s. 7], [25], [26].

Potraviny a biologické tkáně obsahují nejen lipidy, ale také mnoho dalších složek, které mohou reagovat s volnými radikály lipidů, hydroperoxydy, aldehydy, epoxidy a dalšími reaktivními oxidačními produkty. Přirozené minoritní složky tuků a olejů, jako jsou steroly, tokoferoly nebo jiné fenolové deriváty, snadno reagují s volnými radikály lipidů nebo s hydroperoxydy, takže oxysteroly nebo produkty oxidace tokoferolů se vždy nacházejí v oxidovaných lipidech. Polyfenoly, jako jsou flavonoidy a antokyany, se často vyskytují v potravinách rostlinného původu. Reagují s volnými radikály lipidů nebo s hydroperoxydy podobně jako antioxidanty. Fosfolipidy jsou v rafinovaných olejích přítomny pouze ve stopovém množství (důsledek procesu rafinace), ale v mnoha potravinách rostlinného nebo živočišného původu je jejich obsah mnohem vyšší. Protože jsou bohaté na polynenasycené mastné kyseliny, jsou oxidovány za vzniku produktů analogických produktům triacylglycerolů. Volné radikály, hydroperoxydy a aldehydy reagují s dusíkatými funkčními skupinami fosfolipidových molekul za vzniku hnědě zbarvených produktů. Aminokyseliny, peptidy a proteiny přítomné v potravinách reagují s lipidovými hydroperoxydy, epoxidy, hydroxyketony a aldehydy. Jejich reakční produkty ale nelze stanovit běžnými analytickými metodami [1, s. 10], [2], [21, s. 2, 3], [25], [27, s. 1], [28], [29].

### 2.3 Oleje

Za poslední roky se na trhu objevila řada olejů lisovaných za studena z různých druhů semen a plodů. Tyto oleje mají většinou specifické vlastnosti. Často obsahují cenné bioaktivní látky s velkým přínosem pro zdraví (obsahují esenciální mastné kyseliny a vitamíny). Používají se jak pro vnitřní, tak i vnější ošetření, často jsou využívány i pro léčebné účely nebo k posílení imunity.

Rostlinné oleje se získávají z olejin. Tyto rostliny obsahují ve svých plodech či semenech nebo jiných částech olej. Mezi semena s vyšším obsahem olejů (kolem 25 až 30 %) řadíme vlašské ořechy, pekanové ořechy, para ořechy, kešu ořechy, kokosové ořechy, arašídny, pistácie, mandle či jádra meruněk. Zařadit zde můžeme i olivy, nebo slunečnicová semena, která se také vyznačují vysokým obsahem olejů. Naopak maliník, rakytník či rybíz patří mezi plody obsahující menší množství olejů (pod 25 %).

Kvalita oleje a jeho parametry závisí především na odrůdě a způsobu, nebo podmínkách pěstování (geografická poloha, klimatické podmínky, technologie sběru), dále pak na zpracování (úprava semene) a skladování. Olej ze semen můžeme získat lisováním anebo extrakcí rozpouštědlem. První varianta využívá lisování pomocí hydraulických (diskontinuální lisování) nebo šnekových lisů, ty jsou ve variantách předlisů (5–16 MPa) a dolisů (až 40 MPa). Předlisů se využívá především u surovin bohatých na olej (např. v ořechách, kde se množství oleje pohybuje v průměru mezi 45–75 %, s výtěžností mezi 40–60 %), či při výrobě oleje nejvyšší kvality – oleje lisované za studena, kdy se při procesu pracuje za nižších teplot a jsou tak zachovávány látky na ni citlivé (např. tokoferoly). Dolisy pak slouží pro získání zbytkového oleje ve vyliscích pod 5 %. Druhou variantou je extrakce pomocí rozpouštědel, kdy se nejčastěji využívá hexanu nebo superkritického CO<sub>2</sub>. Tato varianta dosahuje nevyššího výnosu oleje a lze ji použít i v kombinaci s lisováním (vylisky). Obecně mají ale tyto oleje nízkou kvalitu a je třeba dbát na odstranění použitého rozpouštědla, čistotu a stabilizaci. Na druhou stranu mají delší dobu spotřeby než oleje lisované za studena, které bývají většinou distribuovány bez dalších úprav (výjimkou je rafinace – odstranění nežádoucích látek, např. fosfolipidy, volné MK, barviva/pigmenty...) a jejich spotřeba by měla být do 6 měsíců [5], [22], [28, s. 1, 98–154], [29], [30], [31, s. 1, 2].

V závislosti na druhu semene a rostliny, ze které pocházejí, se získané oleje liší složením a svými vlastnostmi na potravinářské oleje nebo kosmetické oleje. Rostlinné tuky a oleje jsou směsí lipidů, které jsou z velké části tvořeny triglyceridy (oficiálně známých jako triacylglyceroly, podle IUPAC), ve kterých je jedna molekula glycerolu esterifikována třemi mastnými kyselinami. Tyto mastné kyseliny mohou mít různé délky řetězce a jejich složení závisí na surovině, ze které pocházejí. Mastné kyseliny, které obsahují dvojně vazby, se nazývají nenasycené mastné kyseliny. Čím více dvojných vazeb má mastná kyselina, tím snadněji může být oxidována. Tyto nenasycené glyceridy jsou také známé jako estery esenciálních mastných kyselin. Mezi nejběžnější estery mastných kyselin nacházejících se v přírodních olejích patří kyselina olejová s dvojnou vazbou na devátém atomu uhlíku. Je relativně odolná vůči oxidaci, ve srovnání s polynenasycenými mastnými kyselinami. Kyselina linolová je mastná kyselina obsahující dvě dvojně vazby a řadí se do třídy omega-6 mastných kyselin. Dá se snadno oxidovat. Kyselina linolenová je omega-3 mastná kyselina a obsahuje tři dvojně vazby. Oxiduje se snadněji než kyselina linolová. Omega-3 a omega-6 mastné kyseliny jsou esenciální mastné kyseliny, tj. musí být přijímány potravou, protože si je tělo neumí samo vyrobit.

Zbylá část lipidů představuje vosky, steroly, lecitin, fosfatidy, uhlovodíky a vitamíny. Ovocné oleje se vyznačují zdraví prospěšným poměrem nasycených mastných kyselin (SFA) a polynenasycených mastných kyselin (PUFA) dále pak vysokým obsahem omega kyselin, fenolových sloučenin, karotenoidů, sacharidů, terpenoidů, vitaminů A, B, D a E. V nižším obsahu jsou v olejích zastoupeny i minerální látky jako jsou například bróm, vápník, železo, měď, zinek a draslík [5], [6, s. 1, 2], [21, s. 2], [22].

### 3 ANTIOXIDANTY A PROOXIDANTY

#### 3.1 Antioxidanty

Antioxidanty jsou definovány jako látky, které jsou schopny zpomalit nebo zabránit rozvoji žluknutí nebo jiného znehodnocení materiálu v důsledku oxidace. Obecně lze říci, že antioxidanty oddalují/zpomalují vývoj změn chuti/vůně tím, že prodlužují indukční dobu oxidace. Přidání antioxidantů po tomto období bývá neúčinné, protože jsou již přítomny nízkomolekulární látky. Antioxidanty mohou inhibovat nebo zpomalit oxidaci dvěma způsoby: buď vychytáváním volných radikálů – reaktivní formy kyslíku (ROS), v tomto případě je sloučenina označována jako „primární antioxidant“, nebo mechanismem, který nezahrnuje přímé vychytávání volných radikálů, v tomto případě je sloučenina „sekundární antioxidant“. Primární antioxidanty zahrnují fenolické sloučeniny, jako je například vitamin E ( $\alpha$ -tokoferol). Tyto složky jsou spotřebovány během indukční periody. Sekundární antioxidanty působí prostřednictvím různých mechanismů, včetně komplexace kovových iontů, vychytávání kyslíku nebo přeměny hydroperoxidů na neradikálové formy. Za normálních okolností sekundární antioxidanty vykazují antioxidační aktivitu pouze tehdy, když je přítomna druhá složka. To lze pozorovat u sloučenin, jako je kyselina citrónová, která bývá účinná pouze v přítomnosti kovových iontů a redukčních činidel, jako je kyselina askorbová. Kromě syntetických antioxidantů, mezi které řadíme: Galláty, Buthylhydroxyanisol (BHA), Buthylhydroxytoluen (BHT), jsou na trhu dostupné i přírodně identické a přírodní antioxidanty, které bývají stále častěji více preferovány a jsou získávány z kořenů, semen či ovoce a zeleniny. Mezi ty nejnámější přírodní a přírodně identické antioxidanty patří:

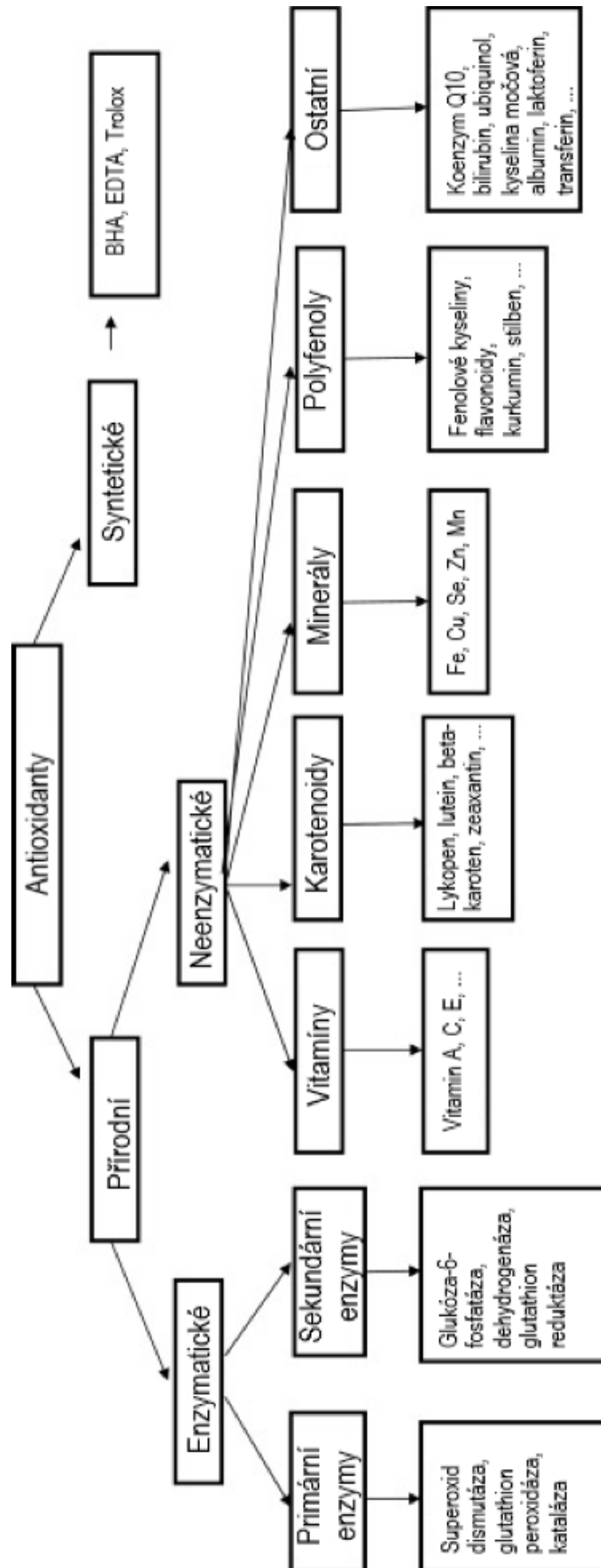
- Vitamin C (kyselina askorbová) je hlavní hydrofilní antioxidant a silný inhibitor peroxidace lipidů. Dokáže vychytávat reaktivní oxid dusíku, superoxidový radikálový anion, hydroxylový radikál a singletový kyslík a podporuje regeneraci alfa-tokoferolu.
- Vitamin E (tokoferol) se skládá ze čtyř izoformů tokoferolů a čtyř izoformů tokotrienolů. Alfa tokoferol je nejhojnější a nejúčinnější, zastavuje peroxidaci lipidů a poté chrání lipidovou strukturu buněčných membrán.
- Flavonoidy jsou přírodní složky pocházející z potravy (ovoce, zelenina a bylinky), kterým je v posledních desetiletích věnována velká pozornost. Jsou

složeny z flavonolů, flavanolů, antokyanů, isoflavonoidů, flavononů a flavonů. Nejhojnějším flavonolem je kvercetin, který zabraňuje oxidačnímu stresu a buněčné smrti vychytáváním ROS, chelatací kovových iontů a zhasením singletového kyslíku. Nejhojnějším flavanolem je katechin přítomný v červeném vínu.

- Beta-karoten a další příbuzné karotenoidy spolu s minerály například manganem. Připojuje se zde i glutathion (rozpuštěný ve vodě, přirozeně se vyskytující v rostlinách, u zvířat a houbách), koenzym Q10, kyselina lipová, fenoly, polyfenoly, fytoestrogeny a mnoho dalších [21, s. 2, 3], [32], [33], [34], [35], [36], [57].

Tabulka 2 Přehled nejčastějších antioxidantů a jejich výskyt

Antioxidant	Výskyt
Vitamín C	citron, pomeranč, jahody, listová zelenina
Vitamín E	mandle, arašídy, slunečnicová semínka
Karotenoidy včetně beta-karotenu a lycopenu	meruňky, broskve, mrkev, mango, špenát, rajčata
Selen	para ořechy, ječmen, hnědá rýže
Zinek	sezamová a dýňová semínka, kešu, čočka
Fenolové sloučeniny	Kvercetin – jablka, cibule Katechiny – zelený čaj Resveratrol – arašídy Antokyany – borůvky, jahody



Obrázek 6 Schéma antioxidantů (upraveno) [35]

### 3.2 Prooxidanty

Prooxidanty jsou definovány jako chemické látky, které vyvolávají oxidační stres tvorbou ROS nebo inhibicí antioxidačního systému. Lze je rozdělit do několika kategorií: léky, redoxně aktivní kovy, pesticidy, fyzické cvičení, duševní úzkost, patofyziologické stavy, faktory prostředí (látky znečišťující ovzduší a ionizující i neionizující záření) přípravky na dezinfekci vody, částečně lze zařadit i antioxidanty. U antioxidantů bylo překvapivě zaznamenáno prooxidační chování, které může být způsobeno faktory zahrnující přítomnost kovových iontů, koncentraci antioxidantů v prostředí matrice a jeho redoxní potenciál. Tyto vyjmenované faktory pak mohou ovlivnit funkci antioxidantu a přeměnit jej tak na prooxidant. Například vitamin C je silný antioxidant, ale v závislosti na dávce může působit jako prooxidant. Může mít antioxidační účinek v případě nízké dávky (30 až 100 mg/kg tělesné hmotnosti) a prooxidační účinek v případě vysoké dávky (1000 mg/kg tělesné hmotnosti). K prooxidačnímu účinku vitaminu C dochází také tehdy, když se kombinuje se železem, redukuje kationty  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  nebo s mědí redukující jej z kationtu  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{Cu}^{3+}$  [35], [37].



## 4 SOUČASNÝ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY

Ačkoliv je oxidace lipidů zkoumána již od počátku 20. století, neposkytuje stále úplné informace o složení oxidovaných lipidů. Jedním z důležitých faktorů, který přispívá k těmto mezerám v našich neznalostech o oxidaci lipidů, souvisí s nedostatkem v analytické metodice. Tradiční analytické metody jsou stále více nahrazovány moderními sofistikovanými instrumentálními metodami. Tyto metody ale stále představují výzvu, pokud jde o jejich podrobný popis mechanismu oxidace lipidů a také jejich vlivu na stabilitu biologických tkání/komponentů a mimo jiné i na lidské zdraví. Nedostatky jsou do značné míry spojeny se složitostí paralelních a po sobě jdoucích, ale zároveň překrývajících se reakcí řízených volnými radikály a s nestabilitou široké škály produktů. Analytické metody vhodné pro oxidované lipidy byly v posledním desetiletí často přezkoumávány, ale především z hlediska stanovení jednotlivých tříd oxidovaných lipidů, jako jsou peroxidy, aldehydy, polární lipidy nebo polymery [1, s. 3].

V současnosti je i obtížné stanovit oxidační stabilitu kosmetických přípravků, které obsahují složité složení, nebo velké množství parfemace či barev. Z nynějších trendů je však stále více podporována přírodní, bio a vegan kosmetika, která neobsahuje složité složení. Zakládá se převážně na rostlinných ingrediencích, které se ale vyznačují nižší oxidační stabilitou a jsou tak náchylnější k dřívější expiraci. Je tedy častější snaha o vylepšení těchto kosmetických přípravků, například o přídavky antioxidantů. K tomu lze právě využít přístroj Professional Rancimat 892, pracující na principu zrychlených podmínek oxidace, který zajistí rychlé proměření vzorků a určí tak jejich oxidační stabilitu [57].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CÍLE PRÁCE

Cílem této práce bylo shrnout a navrhnout co nejvhodnější pracovní proměnné pro budoucí používání přístroje Professional Rancimat 892. Práce tedy poukazuje na stanovení oxidace u vybraných vzorků kosmetického a potravinářského průmyslu. Testovanými vzorky byly: bio jojobový olej, karnaubský vosk, včelí vosk, jelení lůj, balzám na rty, rtěnky, oleje (meruňkový, šípkový, malinový, švestkový, slunečnicový, řepkový, kokosový), kyselina olejová, máslo, sádlo, ořechy (mandle, vlašské ořechy, para ořechy, arašídy) a solené brambůrky.

## 6 MATERIÁL A PŘÍSTROJE

### 6.1 Materiál a chemikálie

- Bio jojobový olej (FICHEMA, Fichema s.r.o.), šarže PAN-PGO 210604
- Karnaubský vosk (Kosmetické suroviny), šarže 011/2020
- Včelí vosk (FICHEMA)
- Jelení lůj Originál (Regina, Detecha) – INCI: Adeps Bovis, Paraffin, Petrolatum, Paraffinum Liquidum, Parfum, Limonene, Linalool, Buthylphenyl Methylpropional, Hydroxycitronellal, Amyl Cinnamal, Coumarin, Alpha-Isomethyl Ionone, Benzyl Alcohol, Eugenol, Citral
- Balzám na rty regenerační (Astrid, Astrid cosmetics) – INCI: Helianthus Annuus Seed Oil, Petrolatum, Synthetic Wax, Cetyl Palmitate, Lanolin, Cera Alba, Theobroma Cacao Seed Butter, Palmitic Acid, Stearic Acid, Aroma, Tocopherol, Tocopheryl Acetate
- Meruňkový, Švestkový, Malinový a Šípkový olej (Renovality, PharmaFit Czech s.r.o.)
- Slunečnicový olej (BELL ZVOLEN a Giana)
- Řepkový olej (RAPSO)
- Kokosový olej (Nobilis Tilia, Nobilis Tilia s.r.o.)
- Kyselina olejová 90% (Sigma-Aldrich)
- Máslo jihočeské (Madeta)
- Sádlo vepřové škvařené (Clever)
- Rtěnky (ARTDECO), 478/15P a 25A/22V
- Mandle natural 200 g (Alesto)
- Ořechy – vlašské ořechy (sběr roku 2022)
- Arašidy neloupané (Dr. ENSA, Encinger SK s.r.o.), E14220008B
- Para ořechy (Zdravoslav; David Sázal, Příkazy), země původu Bolívie
- Brambůrky solené (Bohemia)

- Cyrilovy brambůrky – solené
- Hobžovy Strážnické brambůrky – solené
- Popyethylene glycol 3000 (Sigma-Aldrich), CAS 25322-68-3
- Hydroxid draselný p.a. (89%), (Lach:ner), CAS 1310-58-3
- Methanol p.a. – obsah min 99,5% (Ing. Petr Lukeš), CAS 67-56-1
- 1M methanolický roztok hydroxidu draselného
- Hexan 99% p.a (Penta, Ing. Petr Švec), CAS 110-54-3
- Toluén p.a. – obsah min 99% (Ing. Petr Lukeš), CAS 108-88-3
- Síran sodný bezvodý – Ph. Eur. (Ing. Petr Lukeš), CAS 7757-82-6
- Petroleum benzin (Sigma-Aldrich), CAS 64742-49-0

## 6.2 Laboratorní pomůcky a přístroje

- Professional Rancimat 892, Metrohm
- Software StabNet 1.1
- Plynový chromatograf, Shimadzu GC-14
- Chromatografická stanice CSW32
- Běžné laboratorní sklo, pomůcky a zařízení laboratoře

## 7 METODIKA

Byla postupována dle laboratorních návodů předmětu Chemie a technologie lipidů II. dostupné na stránkách: [kosmetika.ft.utb.cz](http://kosmetika.ft.utb.cz)

### 7.1 Příprava vzorků

V třecí misce s tloučkem byly nadrceny mandle, vlašské ořechy, para ořechy a arašídy. Tato drť byla následně využita k extrakci i k měření pomocí Rancimatu. Každá drť těchto ořechů o navážce 30 g byla převedena do erlenmeyerových baněk spolu s přidavkem 30 ml petroletheru. Tato směs byla poté nechaná přibližně 1 hodinu na třepačce, nejprve na 150 kmitů za minutu a následně po 30 minutách se kmity zvýšily na 175 kmitů. Po uplynutí doby byla směs přefiltrována přes skládaný papírový filtr. Zbytek směsi v erlenmeyerově baňce byl vypláchnut 2 až 3 krát 10 ml petroletheru a opět přefiltrován. Vzniklý filtrát byl převeden do 100 ml varné baňky a umístěn na vakuovou odparku. Po odpaření rozpouštědla vznikl vzorek oleje daného ořechu. Každá extrakce vzorků ořechů byla prováděna souběžně čtyřikrát vedle sebe, výsledné podíly olejů se spojily a byly využity v přípravě methylesterů a při stanovení oxidační stability pomocí přístroje Rancimat.



Obrázek 7 Drcení vlašských ořechů a arašídů



Obrázek 8 Vzorky drcených arašídů a vlašských ořechů na třepače

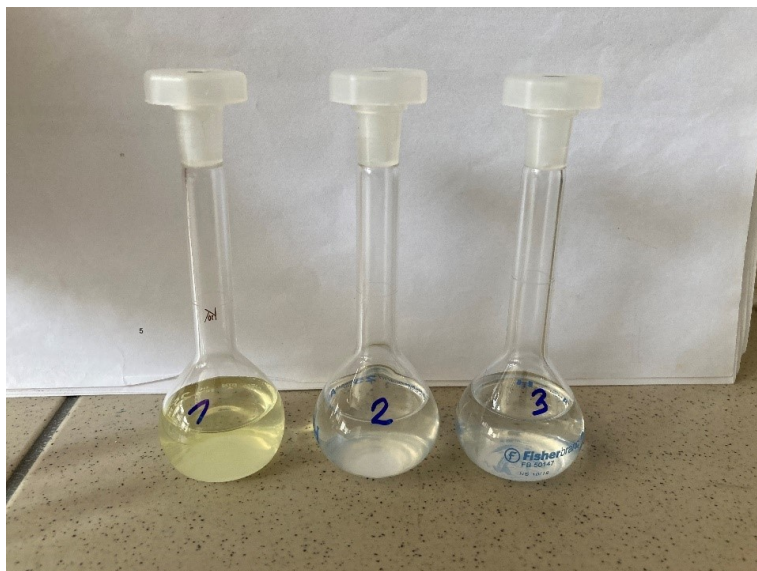
## 7.2 Stanovení složení mastných kyselin

Stanovením složení mastných kyselin získáváme přehled o nutriční či biologické hodnotě tuku, dále můžeme identifikovat druh oleje nebo tuku a posuzovat oxidační stabilitu. Při oxidaci lipidů vznikají mastné kyseliny s krátkým řetězcem sekundární oxidací nenasycených aldehydů a dalších produktů pocházejících ze štěpení hydroperoxidů. Mastné kyseliny mohou být také vytvořeny hydrolytickým štěpením triacylglycerolů, např. za podmínek hlubokého smažení [1, s. 18], [6, s. 2–7].

### 7.2.1 Příprava methylesterů – zásaditě katalyzovaná esterifikace tuků/olejů

Do 100 ml varné baňky byl s přesností 0,0001 g navážen vzorek. V případě meruňkového oleje od Renovality, slunečnicového oleje značky Bell Zvolen (BZ), jeleního loje a balzámu na rty od značky Astrid bylo odváženo 2 g vzorku. V případě olejů z ořechů (mandle, arašídů, vlašské ořechy a para ořechy) bylo odváženo pouze 0,5 g vzorku. Následně bylo ke každému vzorku přidáno 20 ml methanolu, dále pak 0,5 ml 1 M methanolickeho roztoku KOH a 0,5 ml toluenu. Do takto připravených varných baněk s reakční směsí byly přidány varné kamínky/perly, aby zabránily případnému utajenému varu. Baňky se poté upevnily pod zpětné chladiče a pomocí topného hnízda se směs v baňkách nechala po dobu 30 minut refluxovat.

Po uplynutí doby byly baňky ochlazeny na laboratorní teplotu a jejich obsah byl převeden do dělicích nálevek. Každá baňka byla promyta 10 ml hexanu<sup>1</sup>, který byl přidán opět do dělicích nálevek společně s 20 ml 20% roztoku NaCl. Celý obsah byl řádně protřepán. Následně se směs rozdělila, vodná fáze byla oddělena do druhé dělicí nálevky, kde se opět přidalo 10 ml hexanu<sup>1</sup>. Celý obsah byl znovu protřepán a rozdělen na vodnou a hexanovou fázi. Poté se oba hexanové podíly z první a druhé dělicí nálevky spojily a promyly 20 ml 20% roztokem NaCl. Opět zde došlo k rozdělení fází, přičemž hexanová fáze byla dále vysušena filtrací přes bezvodý síran sodný. Po esterifikaci byly vzorky převedeny do 10 ml odměrných baněk a byly tak připraveny na kvalitativní a kvantitativní stanovení mastných kyselin pomocí plynové chromatografie.



Obrázek 9 Vzorky připravených methylesterů (1 – meruňkový olej, 2 – slunečnicový olej BZ, 3 – jelení lůj)

### 7.2.2 Stanovení mastných kyselin pomocí plynové chromatografie

Před samotnou analýzou bylo třeba připravené vzorky methylesterů naředit. Do připravených vialek byl tedy dávkován vzorek a hexan<sup>1</sup> v objemovém poměru 3 : 7.

Analýza následně probíhala na chromatografu Shimadzu GC 14A s plamenově ionizačním detektorem (FID) a polární kolonou Agilent DB-Wax o délce 25 m, vnitřním průměru 0,2 mm a tloušťce filmu 0,2  $\mu\text{m}$ . Teplota detektoru byla nastavena na 230 °C a teplota nástřiku na 225 °C.

---

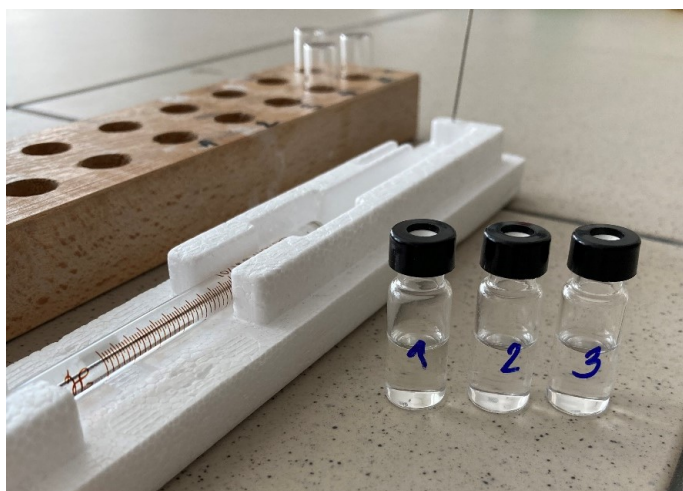
<sup>1</sup> u olejů z ořechů byl hexan nahrazen petroletherem



Dále byl nastaven teplotní profil v termostatu kolony, kdy:

- počáteční teplota 110;
- čas při 110 °C → 3,0;
- gradient teploty ze 110 °C na 220 °C → 15;
- finální teplota 220;
- čas setrvání při 220 °C → 10.

Vzorky byly dávkovány o objemu 2 µl pomocí mikrostříkačky přes septum do injektoru.

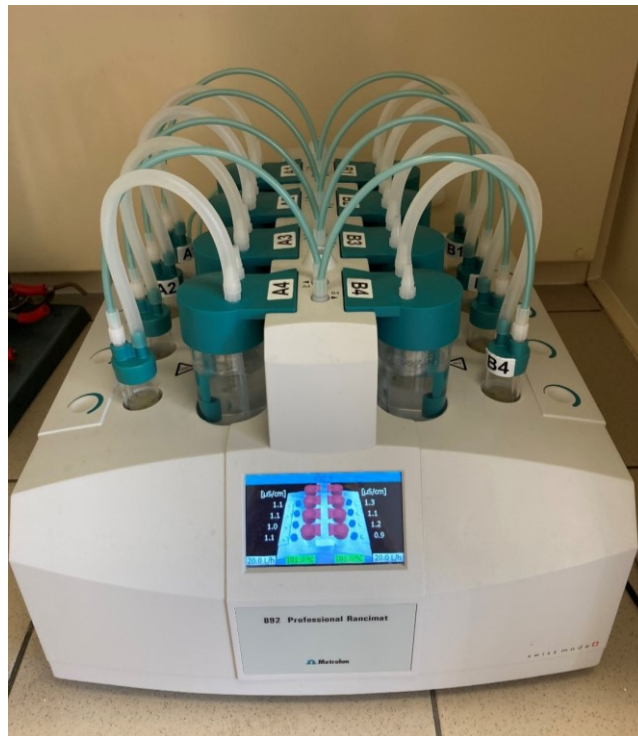


Obrázek 10 Vzorky ve vialkách připravené k analýze

### 7.3 Stanovení oxidace vzorků pomocí přístroje RANCIMAT

Při stanovení oxidace bylo využito přístroje Professional Rancimat 892 od výrobce Metrohm (obrázek 10). Tento přístroj má celkem osm měřících pozic, které jsou rozděleny do dvou samostatných bloků, přičemž každý z bloků může mít různě nastavenou teplotu. Teploty pro testování se pohybovaly od 80 do 160 °C v závislosti na povaze testovaných vzorků. Průtok vzduchu byl nastaven na 20 l/h dle doporučení, naproti tomu ČSN EN ISO 6886 (588774) uvádí průtok vzduchu na 10 l/h. V detekčních nádobách se množství destilované vody přizpůsobovalo délce očekávaného měření, kdy základní množství bylo 50 ml (co dalších 24 hodin měření to 10 ml vody navíc). Navážky vzorků se pohybovaly okolo 3 g čistého vzorku nebo v rozmezí 0,5 g až 2,5 g v kombinaci s PEG 3 000.

Přístroj zaznamenával změny vodivosti v důsledku vzniku oxidačních produktů a společně se softwarem StabNet 1.1 vyhodnotil délku indukční periody/času (IT), která tak slouží jako výsledek měření [4], [16], [42].



Obrázek 11 Přístroj Professional Rancimat 892

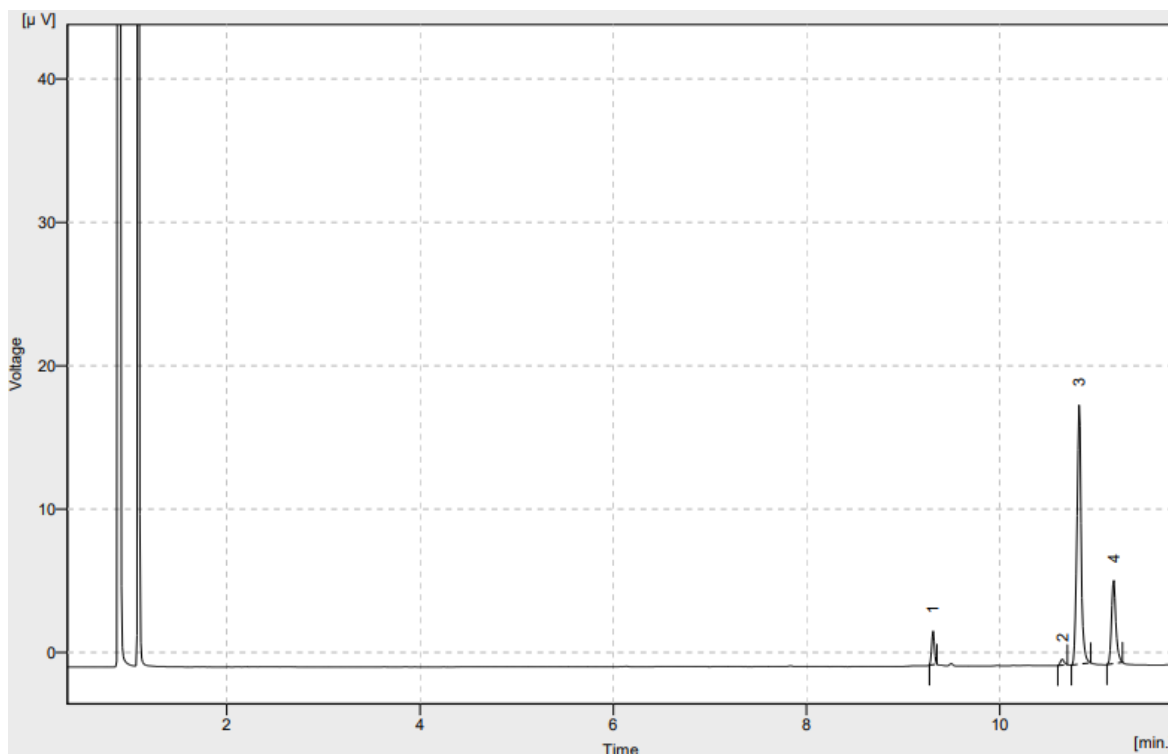
## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 8.1 Složení mastných kyselin u vybraných vzorků

Stanovením složení mastných kyselin získáváme přehled o nutriční či biologické hodnotě tuku, dále můžeme identifikovat druh oleje nebo tuku a posuzovat tak jeho oxidační stabilitu. Mezi analyzované vzorky byly vybrány ořechy (mandle, arašídy, vlašské ořechy a para ořechy), které byly upraveny na methylestery a podrobeny analýze pomocí plynového chromatografu (GC). Dále pak meruňkový a slunečnicový olej a z dekorativní kosmetiky to byl jelení lůj v porovnání s balzám na rty.

#### Mandle

Patří mezi semena s vyšším obsahem olejů (kolem 25 až 30 %). Vykazují nízký obsah nasycených kyselin (SFA) v rozmezí 10 až 12 % a naopak vysoký obsah monoenoových MK (MUFA) od 57 % do 64,85 % v závislosti na odrůdě. Svým složením by se tak daly zařadit mezi oxidačně stabilní [6], [31].



Obrázek 12 Graf chromatogramu pro mandle

Tabulka 3 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro mandle

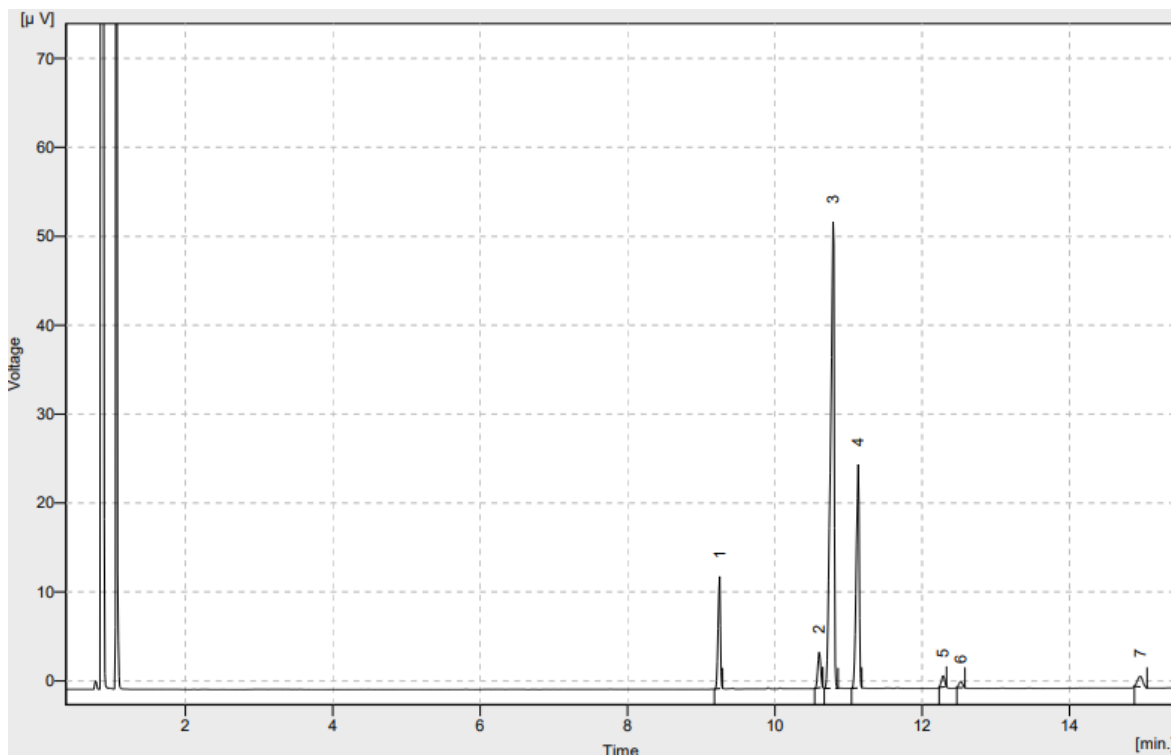
Číslo	Retenční čas [min]	Plocha píku [%]	Název MK
1	9,31	5,80	Palmitová
2	10,65	1,40	Stearová
3	10,82	69,70	Olejová
4	11,18	23,10	Linolová

Pozn. čísla odpovídají značeným číslům píků v chromatogramu

Mandle byly esterifikovány a poté bylo pomocí plynového chromatografu zjišťováno jednotlivé zastoupení mastných kyselin. V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky retenčních časů (RT) společně s plochou píků jednotlivých methylesterů MK. Pomocí těchto hodnot byly zjištěny odpovídající MK. Z obrázku 12 či již zmíněné tabulky lze vidět, že největší zastoupení v mandlích měla kyselina olejová 69,7 %, kterou řadíme do monoenoových MK a dále pak linolová 23,1 %, která se řadí mezi polyenové MK. V nepatrném množství zde byla zastoupena i kyselina palmitová nebo stearová (nasycené MK). Tyto naměřené hodnoty se shodují například s Melhaoui a kol. [6], kteří se zabývali charakterizací čtyř odrůd mandlí, podrobené esterifikaci a následné analýze plynovou chromatografií. Kde se obsah monoenoových MK pohyboval v rozmezí 63,4–78,0 % a obsah polynenasycených MK byl mezi 14,4–27,0 %. Výsledky jsou i v souladu s dalšími studií [29] či literaturou [43, s. 11, 12].

## Arašídový olej

Složení arašídového oleje se značně liší díky vylepšováním odrůd, nebo použití loupaných či neloupaných arašídů od slupek. Olej má jedinečnou chuť, která je oblíbená u mnoha spotřebitelů. Je vhodný pro smažení díky vysokému bodu zakouření a nízké produkci transmastných kyselin. Patří mezi oleje s nižším obsahem kyseliny linolové a linolenové, vyznačují se tak delší trvanlivostí. Arašídový olej je poměrně bohatý na monoenoové mastné kyseliny, což z něj může dělat žádaný olej kvůli svým potenciálním zdravotním přínosům [30].



Obrázek 13 Graf chromatogramu pro arašídý

Tabulka 4 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro arašídý

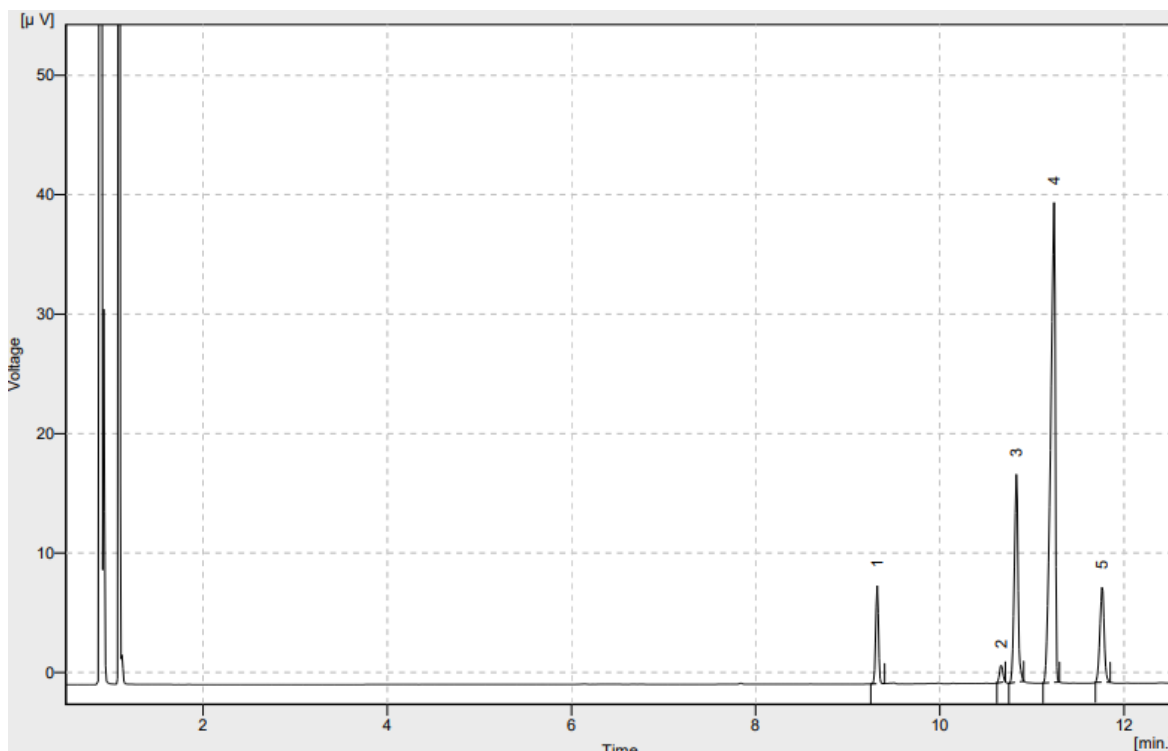
Číslo	Retenční čas [min]	Plocha píku [%]	Název MK
1	9,25	8,70	Palmitová
2	10,60	3,60	Stearová
3	10,79	60,80	Olejová
4	11,13	22,80	Linolová
5	12,28	1,30	Alfa-linolenová
6	12,52	0,80	Arachová
7	14,96	2,00	Arachidonová

Arašídý byly upraveny pomocí esterifikace a následně byl vzorek analyzován pomocí GC. Výsledné hodnoty společně s odpovídajícími MK jsou uvedeny v tabulce 4. Z tabulky a obrázku 13, kde vidíme záznam chromatografu vzorku arašídového oleje lze říci, že největší zastoupení patřilo kyselině olejové s obsahem 60,8 %. Pořadí ostatních zastoupených MK bylo následující, linolová (22,8 %), palmitová (8,7 %), stearová (3,6 %), arachidonová (2,0 %), alfa-linolenová (1,3 %) a arachová (0,8 %). Olej tedy vykazuje největší množství monoenoových MK. Výsledky jsou podobné i s literaturou [43, s. 159], kdy nejvíce zastoupené MK byly kyselina olejová v rozmezí 32,2–58,7 %

a kyselina linolová v rozmezí 14,0–43,0 %. Dále pak například kyselina palmitová (8,3–16,1 %) či stearová (1,9–4,4 %). Ve studii [30] byly blíže zkoumány účinky různých druhů arašídů a z nich připravených olejů a současně i teplot na vlastnosti extrahovaného arašídového oleje, kde výsledky analýzy ukazují že antioxidační složky a oxidační stabilita byla ovlivněna především teplotou.

## Vlašské ořechy

Jádra vlašských ořechů obecně obsahují průměrně kolem 60 % oleje, hodnoty se liší v závislosti na druhu nebo lokalitě. Hlavními složkami oleje jsou triacylglyceroly. Mastné kyseliny zastoupené v oleji z vlašských ořechů jsou kyselina olejová, linolová a linolenová. Jejich vzájemný poměr je důležitý pro ekonomickou a výživovou hodnotu. Vysoký obsah kyseliny linolové v oleji z vlašských ořechů jej činí nežádoucím pro použití v kuchyni – náchylnější ke spálení při vystavením vysokým teplotám. Naopak jádra, bývají často využívány jako přísada do sušenek, chlebů a koláčů [27], [43, s. 220].



Obrázek 14 Graf chromatogramu pro vlašské ořechy

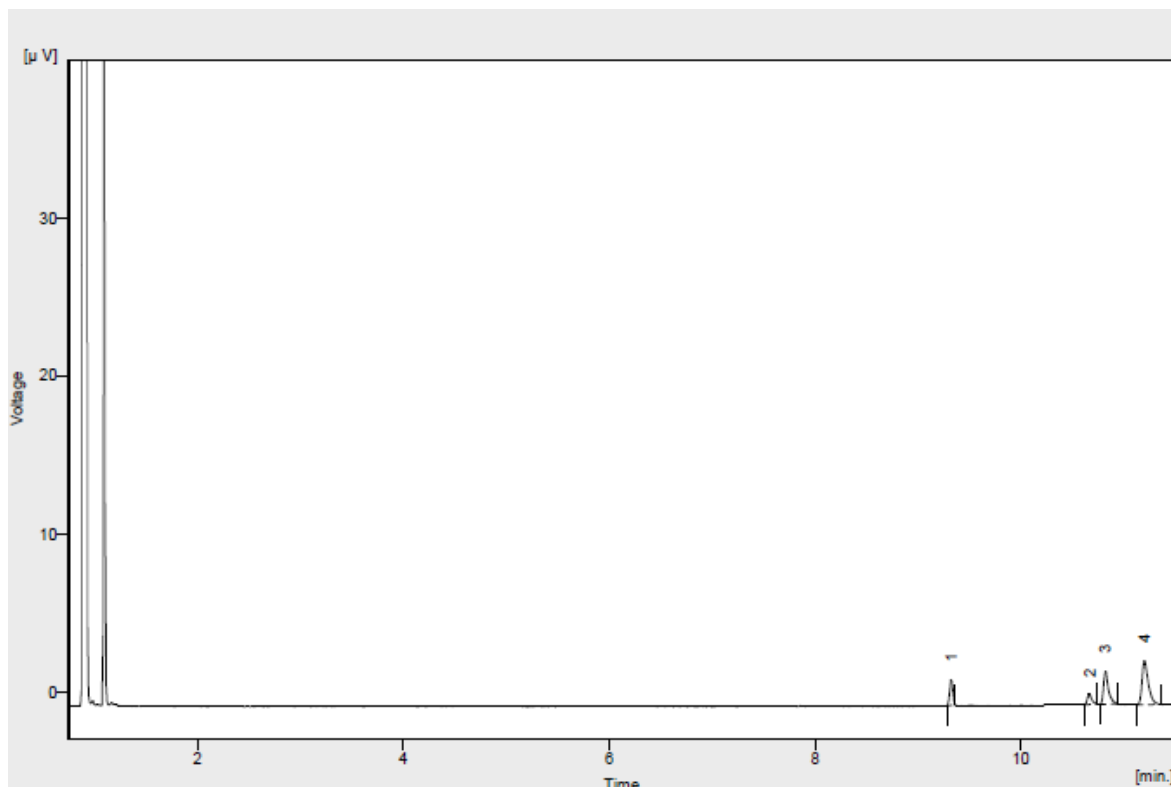
Tabulka 5 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro vlašské ořechy

Číslo	Retenční čas [min]	Plocha píku [%]	Název MK
1	9,32	7,20	Palmitová
2	10,67	1,60	Stearová
3	10,83	20,50	Olejová
4	11,24	59,60	Linolová
5	11,76	11,10	Gama-linolenová

Esterifikovaný vzorek vlašského ořechu byl podroben analýze pomocí GC. Výsledné signály lze vidět na obrázku 14. Následně byly získány retenční časy a plochy píků jednotlivých methylesterů MK, podle kterých bylo určeno zastoupení mastných kyselin ve vlašském ořechu. Získané hodnoty jsou zapsány v tabulce 5. Nejvíce zastoupenou MK byla kyselina linolová s obsahem 59,6 % následně pak kyselina olejová 20,5 % s kyselinou gama-linolenovou 11,1 % a kyselinou palmitovou 7,2 %. V nižším zastoupením a to v 1,6 % byla pak kyselina stearová. Ampofo a kol. [25] potvrzují, že nejvíce dominantní jsou PUFA. Jsou zde ale i rozdíly, a to především v pořadí, kdy za kyselinou linolovou následuje alfa-linolenová s obsahem kolem 15 % a až poté kyselina olejová kolem 10 %. Naopak studie [27] opět potvrzuje stejné pořadí i procentuální zastoupení našich naměřených výsledků.

## Para ořechy

Neboli tzv. brazilské ořechy, patří mezi největší ořechy. Jedná se v podstatě o jedlé semeno velkého jihoamerického stromu, který pochází z amazonského pralesa Brazílie, Peru, Kolumbie a Ekvádoru. Para ořechy obsahují především spoustu živin. Jsou významným zdrojem selenu a dalších látek (hořčík, měď, fosfor, vitamín E a zinek). Přesné množství prospěšných látek se liší v závislosti na podnebí a kvalitě půdy. Obsahují také mastné kyseliny jako je kyselina linolová, olejová palmitová a stearová. Běžně dostupný olej, který se vyrábí ze semen para ořechu, je kromě potravinářského využití používán i v kosmetickém průmyslu, jako součást šamponů, mýdel, vlasových kondicionérů a výrobků pro péči o tělo [43], [44].



Obrázek 15 Graf chromatogramu pro para ořechy

Tabulka 6 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro para ořechy

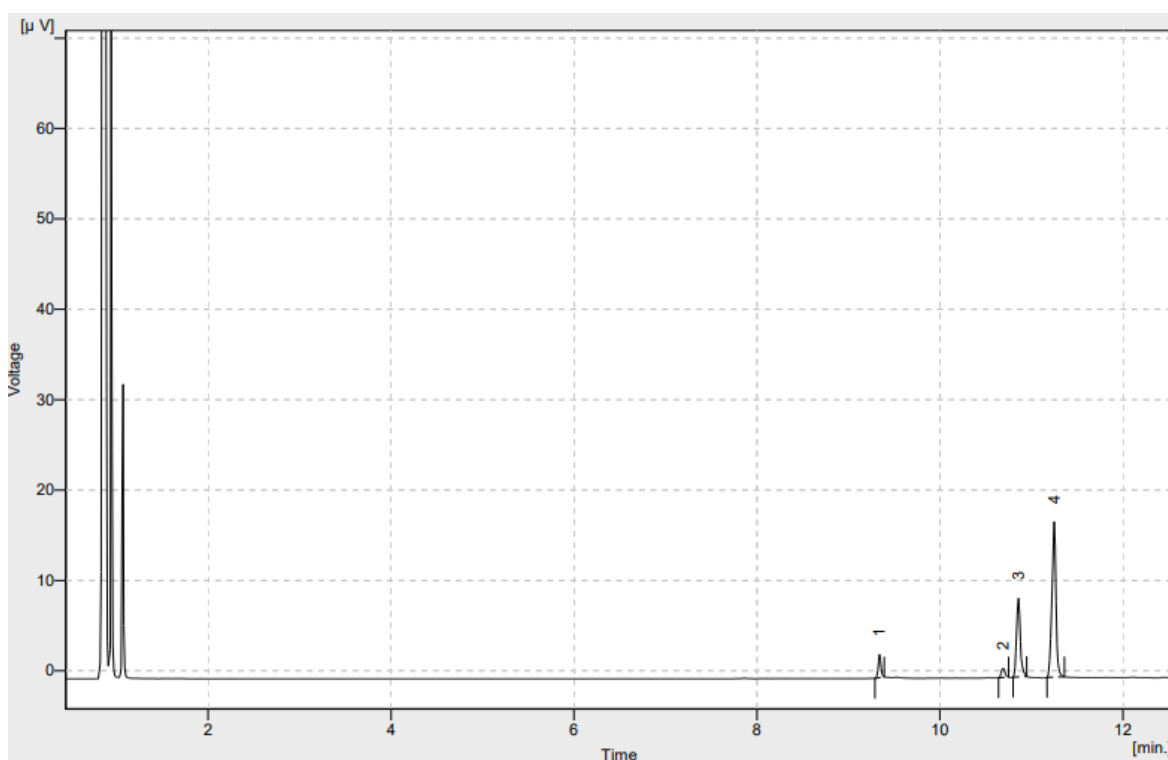
Číslo	Retenční čas [min]	Plocha píku [%]	Název MK
1	9,32	14,30	Palmitová
2	10,67	7,80	Stearová
3	10,82	28,80	Olejová
4	11,20	49,10	Linolová

Para ořechy stejně jako předchozí (mandle, arašídý a vlašské ořechy), byly esterifikovány a analyzovány pomocí plynové chromatografie. Výsledná data jsou uvedeny v tabulce 6. Píky na chromatogramu (obrázek 15) byly oproti předešlým ořechům nevýrazné. Největší obsah 49,1 % zastupuje kyselina linolová. Zastoupeny zde byly také MK jako: olejová s obsahem 28,8 %, palmitová s obsahem 14,3 % a stearová s obsahem 7,8 %. Tyto data jsou pak velice podobné s literaturou [43, s. 37, 38]. Ve studii [45] vykazují data drobnou nuanci v obsahu kyseliny linolové a olejové, kdy nepatrně větší zastoupení zde má kyselina olejová (37,6 %) v porovnání s kyselinou linolovou (34,7 %).



## Slunečnicový olej – BELL ZVOLEN

Slunečnicový olej je jedním z nejoblíbenějších rostlinných olejů. Slunečnice je také hned po sóji čtvrtým největším zdrojem oleje na světě. Obecně je slunečnicový olej nejbohatší na kyselinu linolovou (cca 60 %), a není tak vhodný pro dlouhodobé smažení, jelikož je jeho oxidační stabilita při vysokých teplotách velmi malá. Dalšími zastoupenými MK ve slunečnicovém oleji jsou v pořadí kyselina olejová (cca 30 %), palmitová (do 9 %) a kyselina stearová, která se zde vyskytuje v nepatrném množství. Na trhu se ale objevují i oleje vyšlechtěné s vyšším obsahem kyseliny olejové, které jsou tak více stabilní a vhodné i pro kosmetické přípravky (velké množství vitamínu E, delší trvanlivost) [28, s. 129–140], [46].



Obrázek 16 Graf chromatogramu pro slunečnicový olej

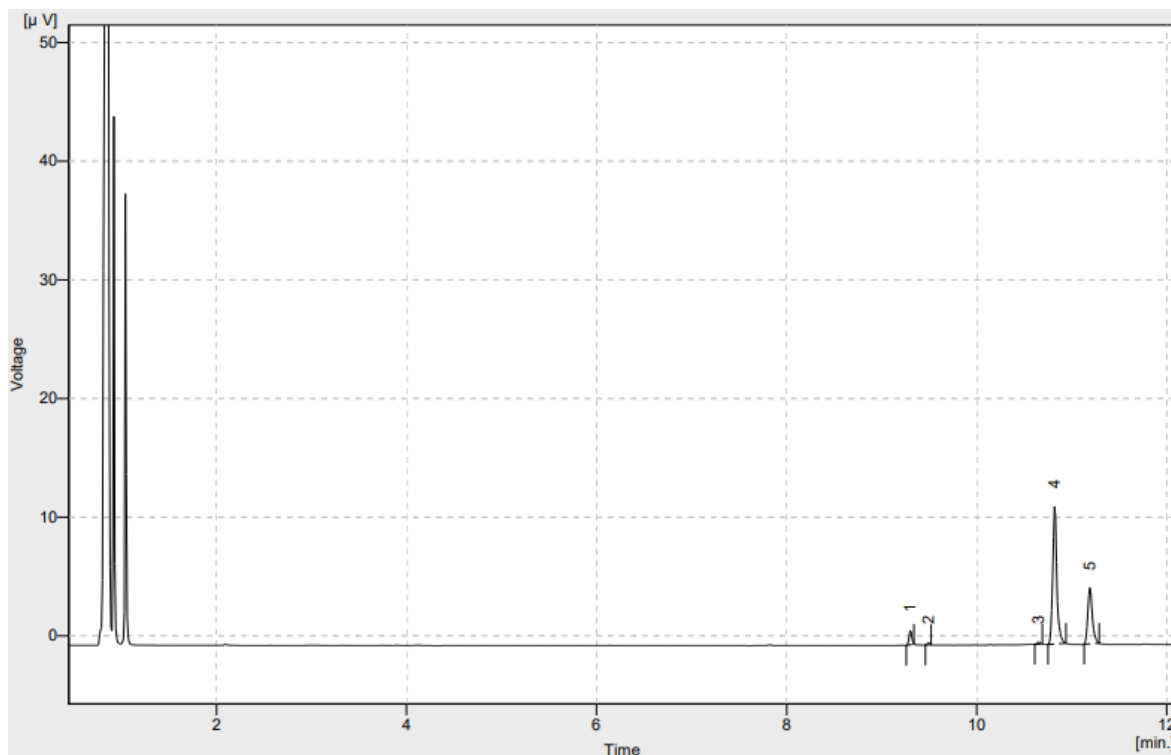
Tabulka 7 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro slunečnicový olej – Bell Zvolen

Číslo	Retenční čas [min]	Plocha píku [%]	Název MK
1	9,34	6,00	Palmitová
2	10,69	3,20	Stearová
3	10,86	29,10	Olejová
4	11,25	61,70	Linolová

Pomocí GC byl vyhodnocen graf viz obrázek 15, na kterém můžeme vidět čtyři označené píky, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6. Tyto hodnoty představují jednotlivé zastoupení MK ve slunečnicovém oleji značky Bell Zvolen. Z grafu a tabulky lze poznat, že nejvíce zastoupená kyselina v tomto vzorku byla kyselina linolová 61,7 % a olejová 29,1 %. Méně zastoupeny pak byly mastné kyseliny palmitová 6,0 % a stearová 3,2 %. Toto zastoupení MK se velmi podobá analyzovanému vlašskému ořechu, kdy výsledné hodnoty byly téměř totožné. Podobné výsledky slunečnicového oleje můžeme najít i v literatuře [28, s. 21] a [43, s. 204].

### Meruňkový olej – Renovality

Meruňkový olej 100% – *Prunus Armeniaca Kernel Oil* je získávaný z jader meruňky. Tento olej je především využíváný pro vnější použití v kosmetice. Nezanechává pocit mastnoty. Je vhodný pro každý typ pleti, po ošetření se pleť vykazuje jako velice jemná a pružná. Má zvláčňující, čistící, výživný a regenerační účinek. Obsahuje vysoký podíl nenasycených esenciálních kyselin, zejména olejové a linolové [47].



Obrázek 17 Graf chromatogramu pro meruňkový olej

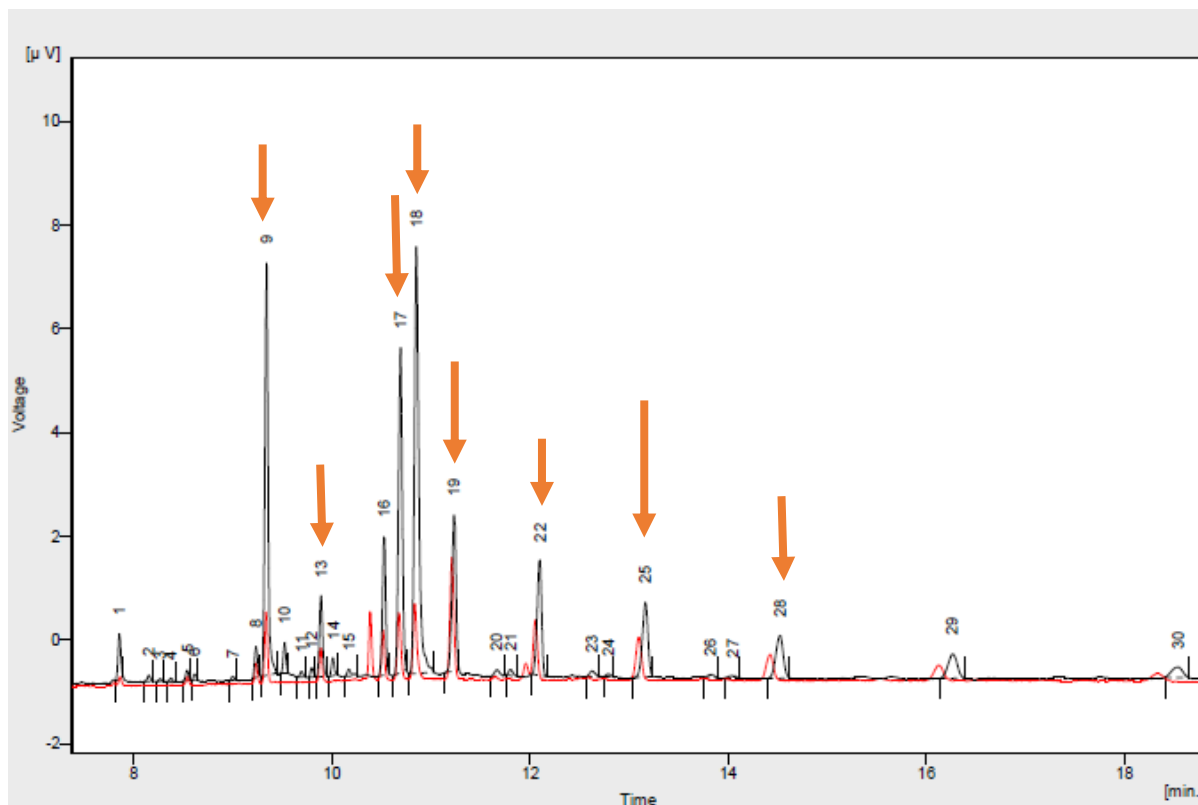
Tabulka 8 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro meruňkový olej – Renovality

Číslo	Retenční čas [min]	Plocha píku [%]	Název MK
1	9,30	4,40	Palmitová
2	9,49	0,60	Palmitolejová
3	10,65	0,80	Stearová
4	10,82	65,00	Olejová
5	11,19	29,20	Linolová

Esterifikované vzorky meruňkového oleje byly podrobeny analýze na GC. Výsledky analýzy jsou v tabulce 8 společně s přiřazenými MK. Nejvíce zastoupená zde byla mastná kyselina olejová (65,0 %), to potvrzuje i obrázek 17. Další nejvíce zastoupenou MK byla linolová s obsahem 29,2 %. Výsledky jsou totožné s tvrzením Renovality [47]. Dále byl zaznamenán obsah 4,4 % palmitové a v nepatrném množství i obsah palmitolejová či stearové mastné kyseliny. Výsledky se opět shodují s literaturou [43, s. 18].

## Jelení lůj a balzám na rty

V kosmetice tyto výrobky slouží především k ochraně rtů před popraskání nebo k jejich hydrataci či ochraně před nepříznivými vlivy vnějšího počasí.



Obrázek 18 Graf chromatogramu pro jelení lůj a balzám na rty

Z důvodu velkého počtu signálů v chromatogramu jak pro jelení lůj, tak i pro balzám na rty bylo obtížné určit přesné složení MK, jelikož některé signály mohou mít původ v ingrediencích výrobků, jako například z parafínu či syntetického vosku. To z důvodu, že při esterifikaci a následném dělení mezi vodnou a organickou fází část těchto složek přejde do organického – nepolárního rozpouštědla a je následně nadávkována a chromatografována společně s methylestery. Na obrázku 18 tak můžeme vidět proložení obou grafů výsledných chromatografů. Černé signály, které zaujímali na první pohled větší plochu patřily jelenímu loji (je zde i více píků), naopak červené signály, které patřily balzámu na rty zaujímali podstatně plochu menší. Pomocí srovnání podobných retenčních časů a ploch píků můžeme říci, že jelení lůj a balzám na rty obsahoval mastné kyseliny: palmitovou (pík č. 9 s RT 9,34 min.), palmitolejovou (pík č. 13 s RT 9,89 min), stearovou (pík č. 17 s RT 10,69 min), olejovou (pík č. 18 s RT 10,85 min), linolovou (pík č.19 s RT 11,23 min), alfa-linolenovou

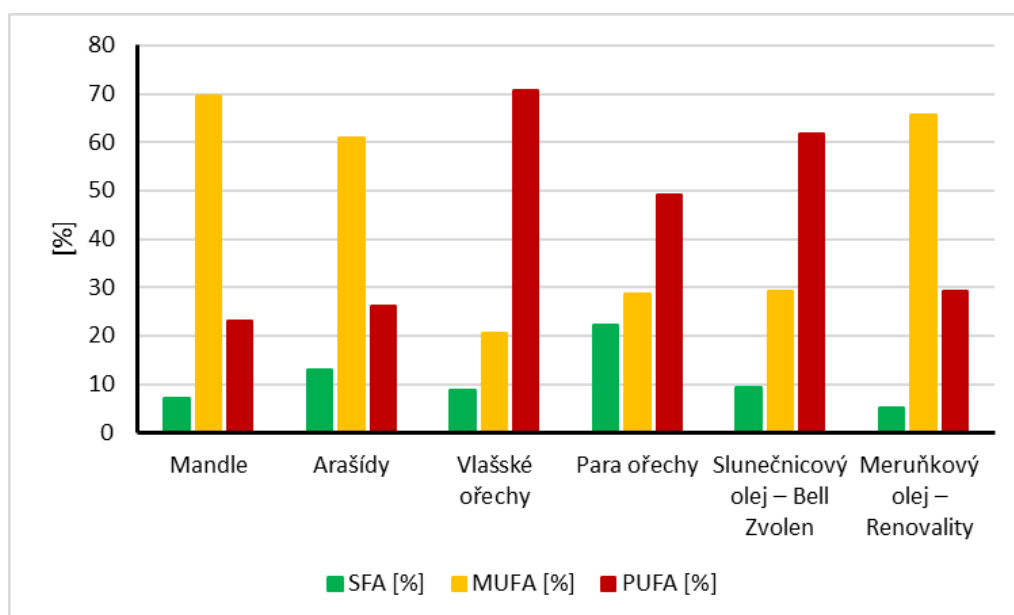
(pík č. 22 s RT 12,10 min), eikosanovou (pík č. 25 s RT 13,16 min) a arachidonovou (pík č. 28 s RT 14,52 min).

### 8.1.1 Přehled zastoupení mastných kyselin vybraných vzorků

Tabulka 9 Zastoupení mastných kyselin pro dané vzorky

Vzorek	SFA [%]	MUFA [%]	PUFA [%]
Mandle	7,20	69,70	23,10
Arašídy	13,10	60,80	26,10
Vlašské ořechy	8,80	20,50	70,70
Para ořechy	22,10	28,80	49,10
Slunečnicový olej – Bell Zvolen	9,20	29,10	61,70
Meruňkový olej – Renovality	5,20	65,60	29,20

Mandle společně s meruňkovým olejem (tabulka 9) vykazují podobně zastoupené mastné kyseliny. Nejvíce obsahují monoenoové MK (MUFA) a v nízké procento nasycených kyselin (SFA). Můžeme tedy říci, že se jedná o poměrně stabilní vzorky. S nepatrnými rozdíly zde můžeme i zařadit arašídy, které taktéž vykazují největší obsah monoenoových MK a nejméně zastoupených SFA. Naopak vlašské ořechy společně se slunečnicovým olejem mají největší zastoupení polyenoové MK (PUFA), o kterých můžeme tvrdit, že jsou nejméně stabilní a mohou tak podléhat dřívější oxidaci. Para ořechy opět obsahují nejvíce PUFA, ale procentuální zastoupení SFA a MUFA je téměř stejné. Mohly by se tak tedy zařadit mezi ty méně stabilní.



Obrázek 19 Grafické znázornění zastoupených skupin mastných kyselin

V následující tabulce 10 je uvedeno souhrnné zastoupení mastných kyselin v analyzovaných vzorcích – bez jeleního loje a balzámu na rty, jelikož tyto vzorky obsahovaly mnoho dalších látek, které bylo obtížné určit. Mastná kyselina palmitová byla nejvíce obsažena v para ořechách, MK stearová byla nejvíce zastoupena taktéž v para ořechách a nejméně v meruňkovém oleji. Olejová MK měla největší zastoupení v mandlích společně s meruňkovým olejem. Slunečnicový olej s vlašskými ořechy pak obsahoval MK linolovou. Další mastné kyseliny se už vyskytovaly pouze u konkrétních vzorků.

Tabulka 10 Poměry zastoupených mastných kyselin ve vzorcích

Název mastné kyseliny	Mandle	Arašídy	Vlašské ořechy	Para ořechy	Meruňkový olej	Slunečnicový olej
	[%]					
Palmitová	5,80	8,70	7,20	14,30	4,40	6,00
Palmitolejová	0	0	0	0	0,60	0
Stearová	1,40	3,60	1,60	7,80	0,80	3,20
Olejová	69,70	60,80	20,50	28,80	65,00	29,10
Linolová	23,10	22,80	59,60	49,10	29,20	61,70
Gama-linolenová	0	0	11,10	0	0	0
Alfa-linolenová	0	1,30	0	0	0	0
Arachová	0	0,80	0	0	0	0
Arachidonová	0	2,00	0	0	0	0

## 8.2 Stanovení oxidace pomocí přístroje RANCIMAT

Kompletní výsledky navážky vzorků a jejich indukční časy jsou uvedeny v příloze P I. Níže uvádím pouze indukční časy testovaných vzorků pro lepší přehlednost. Výsledky jsou uváděny jako průměry a směrodatné odchylky, které byly vypočítány ze 3 až 4 hodnot z každého testovaného vzorku.

### 8.2.1 Výsledky oxidační stability – KOSMETIKA

Pomocí přístroje Professional Rancimat 892 a softwaru StabNet 1.1 byly vyhodnoceny indukční časy nadcházejících vzorků.

Tabulka 11 Výsledky indukčních časů pro jelení lůj a balzám na rty

t [°C]	Balzám na rty	Jelení lůj	Jelení lůj + PEG
	IT [h]	IT [h]	IT [h]
100	8,58 ± 0,19	7,46 ± 0,47	–
110	4,14 ± 0,29	4,81 ± 0,24	–
120	–	1,87 ± 0,08	Nelze odečíst
130	–	–	Nelze odečíst
140	–	–	Nelze odečíst
160	–	–	Nelze odečíst

\* – značí neměřeno

Bylo naváženo 3 g vzorku balzámu na rty značky Astrid. Indukční čas (viz tabulka 11) při 100 °C byl 8,58 h, při zvýšené teplotě byl již indukční čas poloviční. Velkou roli tu tedy hraje teplota, kdy již při zvýšení o 10 stupňů klesne indukční čas na polovinu. Stejný případ byl zaznamenán i u jeleního loje, který vykazoval obdobné délky indukčních časů jako již zmiňovaný balzám. Podroben byl i analýze při 120 °C, kdy jeho indukční čas byl opět méně než poloviční, jako tomu bylo při 110 °C. Následná analýza jeleního loje probíhala společně s PEG 3 000, kdy navážka vzorku jeleního loje se pohybovala okolo 1 g a 3 g PEGu. V tomto případě výsledky nešly odečíst, což mohlo být způsobeno vyšší teplotou či složitostí a těkavostí látek obsažených v jelením loji (stejný případ špatného vyhodnocování byl u sledování obsahu mastných kyselin v kapitole 8.1). Obecně ale můžeme říci, že tyto kosmetické produkty jsou dobře stabilní. Více o oxidační stabilitě kosmetických produktů ve studiích [48], [49], [51] a [52].

### 8.2.2 Výsledky oxidační stability – OLEJE

Zde byly podrobeny analýze vzorky jojobového oleje (nenasycený vosk), slunečnicového oleje (značek Giana a Bell Zvolen) a olejům značky Renovality. Přesněji se jednalo o olej meruňkový, šípkový, švestkový a malinový. Tyto oleje byly na žádost proměřeny a jejich výsledky byly také použity i v diplomové práci Veroniky Görögové – Oxidační změny rostlinných olejů.

Tabulka 12 Výsledky indukčních časů pro jojobový olej

t [°C]	Jojobový olej
	IT [h]
120	9,96 ± 0,07
130	3,56 ± 0,05
140	1,12 ± 0,01
	1,47 ± 0,02
160	0,15 ± 0,00

Jojobový olej, který obsahuje převážně nenasycené MK a vitamín E se tak řadí z chemického hlediska mezi stabilní a při správném skladování je jeho trvanlivost téměř neomezená. Tento olej má spíše zastoupení v kosmetickém průmyslu, kde se využívá jako takový, nebo je součástí například opalovacích přípravků. V tabulce 12 lze vidět jednotlivé indukční časy pro dané teploty. I zde si můžeme všimnout, že má teplota hlavní roli. Kdy se indukční čas při 120 °C pohyboval kolem 10 hodin, následně pak při teplotě zvýšené o 10 °C docházelo k většímu nárůstu vodivosti a čas se tak zkrátil téměř o třetinu [53].

Záznam o průběhu analýzy – příloha P II.

Tabulka 13 Výsledky indukčních časů pro slunečnicové oleje

t [°C]	Slunečnicový olej (Giana)	Slunečnicový olej (Giana) + PEG	Slunečnicový olej (Bell Zvolen)
	IT [h]	IT [h]	IT [h]
100	–	0,83 ± 0,20	5,05 ± 0,23
	–	0,81 ± 0,13	–
	–	0,75 ± 0,13	–
	–	0,89 ± 0,17	–
	–	0,77 ± 0,03	–
	–	1,10 ± 0,10	–
110	Nelze odečíst	0,27 ± 0,06	3,41 ± 0,08
	1,33 ± 0,34	0,43 ± 0,08	–
	2,93 ± 0,20	–	–
	2,14 ± 0,24	–	–



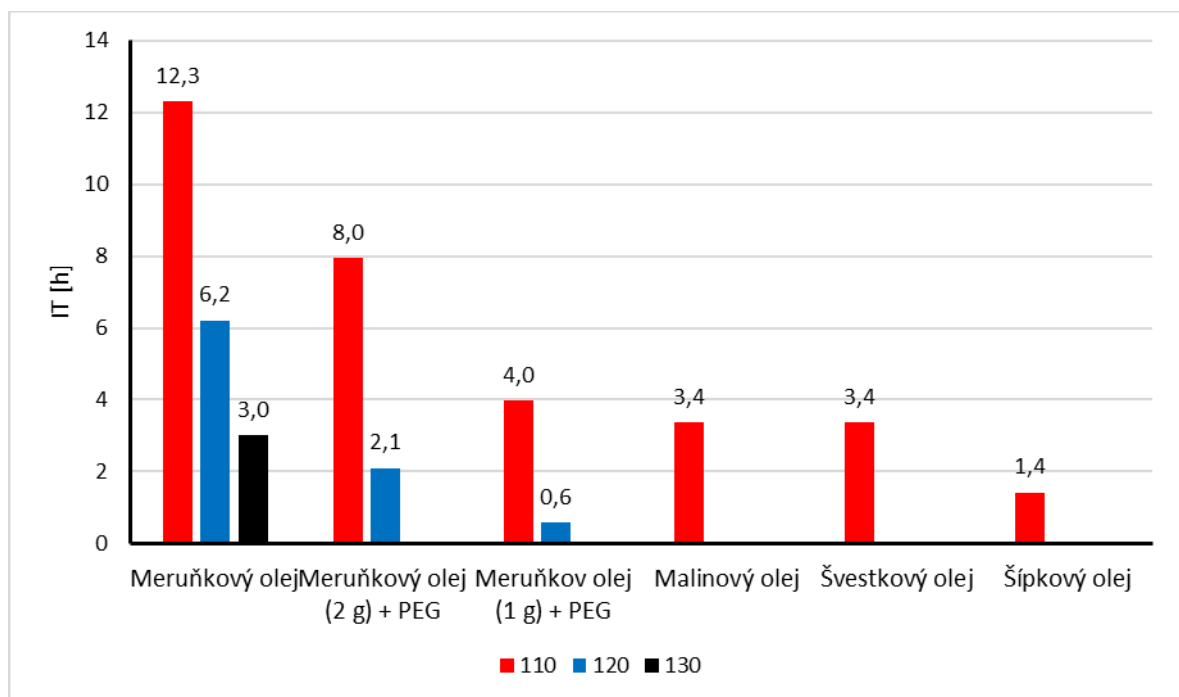
Samotný vzorek slunečnicového oleje značky Giana byl proměřen při 100 °C pro navážky: 2 g, kdy se výsledný indukční čas nepodařilo určit, dále pak pro navážku 2,5 g kdy indukční čas byl 1,33 hodiny, pro navážku 3 g byl čas 2,93 hodin (nejdelší IT pro danou teplotu) a pro navážku 3,5 g dosahoval indukční čas 2,14 hodiny, kdy v porovnání s navážkou 2,5 g byl čas téměř dvakrát delší. Poté byl měřen vzorek slunečnicového oleje (Giana) společně s 3 g PEG 3 000 při teplotách 100 °C a 110 °C. Navážky pro teplotu 100 °C byly v pořadí: 1,0 g; 1,5 g; 1,5 g (opakovaný pokus); 2,0 g; 2,5 g a 2,5 g (opakovaný pokus). Z tabulky 13 lze vidět, že při navážce 1 g + PEG byl indukční čas 0,83 hodin. Pro navážku 1,5 g + PEG byl IT téměř totožný 0,81 hodin. Pro opakovaný pokus (1,5 g + PEG) byl indukční čas lehce kratší a to 0,75 hodin. Pro 2 g vzorku + PEG byl naměřen čas 0,89 hodin a pro navážku 2,5 g + PEG byl IT 0,77 hodin. Opakovaný pokus při stejné navážce byl značně vyšší a to 1,10 hodiny. Navážky pro teplotu 110 °C byly 1 g (IT 0,27 h) a 2 g (IT 0,43 h). Dalo by se tedy obecně říci, že pro teplotu 100 °C a 110 °C nemají velikosti navážek vzorku slunečnicového oleje (Giana) příliš velkou souvislost s výslednými indukčními časy. V porovnání se samotným vzorkem slunečnicového oleje značky Bell Zvolen (BZ) o navážce 3 g, který byl podroben měření taktéž při teplotách 100 °C a 110 °C byl jeho indukční čas značně delší (Giana – IT 2,93 h; BZ – IT 3,41 h), vykazoval tedy větší oxidační stabilitu než konkurenční slunečnicový olej Giana (kompletní přehled navážek a IT viz příloha P I). Výsledky vykazují podobnost se studií [54].

Tabulka 14 Výsledky indukčních časů pro oleje od Renovality

t [°C]	Meruňkový olej	Meruňkový olej (2 g) + PEG	Meruňkový olej (1 g) + PEG	Malinový olej	Švestkový olej	Šípkový olej
	IT [h]	IT [h]	IT [h]	IT [h]	IT [h]	IT [h]
110	12,30 ± 0,31	7,95 ± 0,34	3,95 ± 0,40	3,1 ± 0,37	2,91 ± 0,90	1,42 ± 0,14
120	6,21 ± 0,15	2,10 ± 0,08	0,58 ± 0,08	–	–	–
130	3,00 ± 0,11	–	–	–	–	–

Vzorky vybraných olejů od Renovality byly měřeny při teplotách 110–130 °C o navážce 3 g. Výjimkou meruňkového oleje, který byl proměřen i při navážce 1 g a 2 g společně se 3 g PEGu 3 000. Výsledné indukční časy jsou zapsány v tabulce 14. Můžeme zde také vidět, že nejvíce stabilní je meruňkový olej při 110 °C, tuto vysokou oxidační stabilitu potvrzuje i fakt z kapitoly 8.1 Složení mastných kyselin u vybraných vzorků (Meruňkový

olej), kdy meruňkový olej obsahoval vysoký podíl nenasycených esenciálních kyselin, zejména olejové a linolové. Při teplotě 120 °C vykazoval meruňkový olej poloviční indukční čas a to 6,21 hodin. Tento IT je nižší, než v článku [21], který uvádí indukční čas 7,51 hodin při stejné teplotě (120 °C). Následně při zvýšené teplotě 130 °C, byl opět zaznamenán poloviční čas, kdy IT byl 3 hodiny. Vzorek 2 g meruňkového oleje + PEG vykazoval při teplotě 120 °C IT 2,10 hodin, a při teplotě 110 °C byl IT 7,95 hodin, což je téměř poloviční čas oproti samotné 3 g navážce oleje. Meruňkový olej s navázkou 1 g + PEG při teplotách 110 °C a 120 °C měl indukční časy poloviční, než tomu bylo u navážky 2 g vzorku oleje + PEG. Lze tedy říci čím nižší navážka a vyšší teplota tím kratší IT. Zbylé oleje byly testovány pouze při teplotě 110 °C a vykazovaly podobné či výrazně nižší časy indukce než u meruňkového oleje při 130 °C, kdy malinový olej měl hodnotu IT 3,1 hodin, švestkový měl IT 2,9 hodin a IT 1,42 hodin patřil oleji šípkovému, který tak byl ze všech testovaných olejů od Renovality nejméně oxidačně stabilní. Následný obrázek 20 graficky znázorňuje přehled testovaných olejů při již zmíněných teplotách.



Obrázek 20 Graf přehledu indukčních časů vzorků při daných teplotách



Obrázek 21 Vzorek malinového oleje po ukončené 24 h analýze



Obrázek 22 Vzorke kyseliny olejové při 120 °C (vlevo) a 130 °C (vpravo) po 48 h analýze

Vzorke kyseliny olejové nevykazovaly měřitelné výsledky, proto zde v práci nejsou více uváděny. Můžeme ale vidět na obrázku 24, že po analýze trvajícím 48 h byl vzorek měřený při teplotě 130 °C spíše tužší konzistence (připomínající táhnoucí a lepivou „žvýkačku“), než u vzorku měřeném při 120 °C. Z obrázku je také patrné, že došlo i ke změně barvy z původní čiré na žluto-oranžovou (120 °C) a oranžovo-hnědou (130 °C).

### 8.2.3 Výsledky oxidační stability – POTRAVINY

Testovanými vzorky zde byly máslo, vepřové sádlo, solené brambůrky od třech různých značek a ořechy (mandle, arašídy, vlašské a para ořechy).

Tabulka 15 Výsledky indukčních časů pro máslo a vepřové sádlo

t [°C]	Máslo (Madeta)	Vepřové sádlo (Clever)
	IT [h]	IT [h]
80	Nelze odečíst	–
100	Nelze odečíst	4,12 ± 0,22
110	–	2,18 ± 0,05

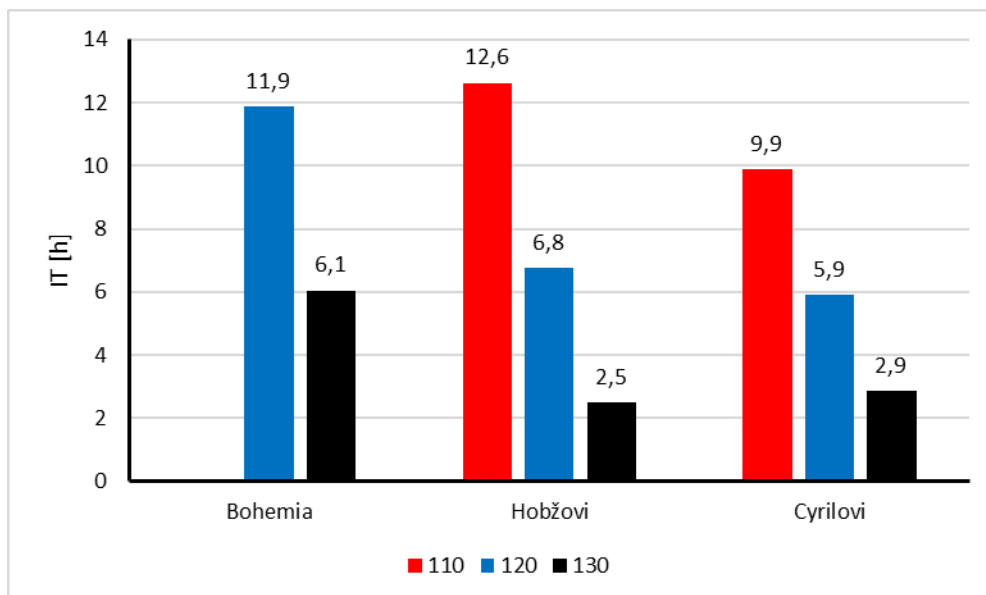
Při této analýze bylo máslo podrobeno testu při teplotě 80 °C a 100 °C. V obou případech se nepodařilo určit čas indukce. Tento výsledek by mohla způsobovat jeho nízká oxidační stabilita při daných teplotách. To by způsobovalo fakt, že toto máslo není vhodné ke smažení. Alternativou by mohl být experiment s přepuštěným máslem (Ghí), jako možnost lepšího stanovení indukčního času. Dále byla zjišťována oxidační stabilita u vepřového sádla (viz tabulka 15), jehož indukční čas při 110 °C byl 2,18 hodin a byl tak srovnatelný se slunečnicovým olejem (Giana). Při teplotě 100 °C dosahoval indukční čas 4,12 hodin, tedy dvakrát více. Lze tedy zařadit mezi produkty vhodné k využití při tepelné přípravě jídla jako je například smažení. Článek [15] tvrdí, že máslo při 120 °C má indukční čas kolem 3–6 hodinami, oproti sádlu, která má již při 100 °C čas indukce mezi 1–3 hodinami.

Tabulka 16 Výsledky indukčních časů pro solené brambůrky (Bohemia, Hobžovy, Cyrilovy)

t [°C]	Bohemia	Hobžovi	Cyrlivi
	IT [h]	IT [h]	IT [h]
110	–	12,63 ± 0,14	9,90 ± 0,21
120	11,89 ± 0,05	6,75 ± 0,03	5,92 ± 0,07
130	6,05 ± 0,40	2,51 ± 0,21	2,87 ± 0,01

Solené brambůrky Bohemia obsahovaly (dle obalu od výrobce) 35 g tuku z toho 3,2 g nasycené MK, na 100 g výrobku. Hobžovy strážnické brambůrky – jemně solené obsahovaly na 100 g výrobku, 36 g tuku z toho 3,7 g byly nasycené MK. Cyrilovy brambůrky obsahovaly 34,6 g tuky z toho 2,45 g byly nasycené mastné kyseliny.

Byly naváženy 3 g nadrcených brambůrků, které byly podrobeny analýze pomocí Rancimatu. Nejvíce oxidačně stabilní se dle tabulky 16 jeví brambůrky Bohemia. U kterých lze předpokládat, že při teplotě 110 °C by byl indukční čas kolem 24 hodin a při teplotě 140 °C by se indukční čas nejspíše pohyboval kolem 3 hodin. Můžeme si také všimnout, že stabilita Bohemia brambůrek je při 120 °C téměř totožná se stabilitou Hobžových brambůrků při 110 °C. Podstatně výrazně vyšší je tomu tak i u Cyrilových brambůrků, které byly vystaveny té samé teplotě 110 °C jako Hobžovy. Další možnou variantou k porovnání by byla extrakce tuku do hexanu jako tomu bylo u ořechů a jeho následná oxidace na Rancimatu. Na následujícím obrázku 23 lze vidět grafické znázornění testovaných vzorků s indukčními časy pro dané teploty.

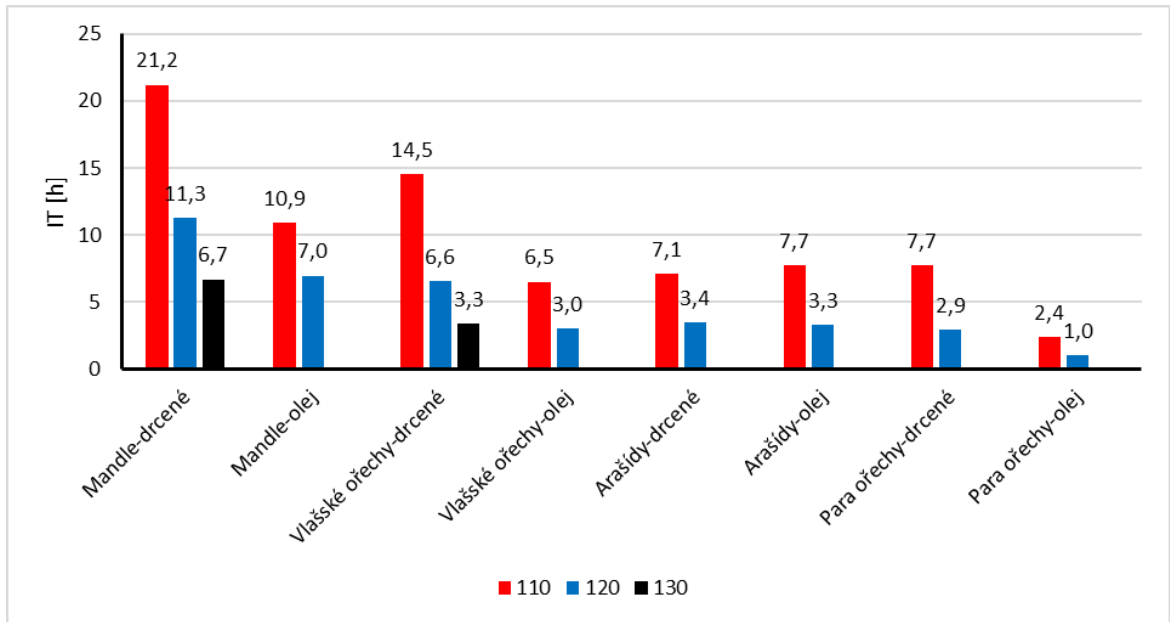


Obrázek 23 Graf přehledu indukčních časů brambůrků při daných teplotách

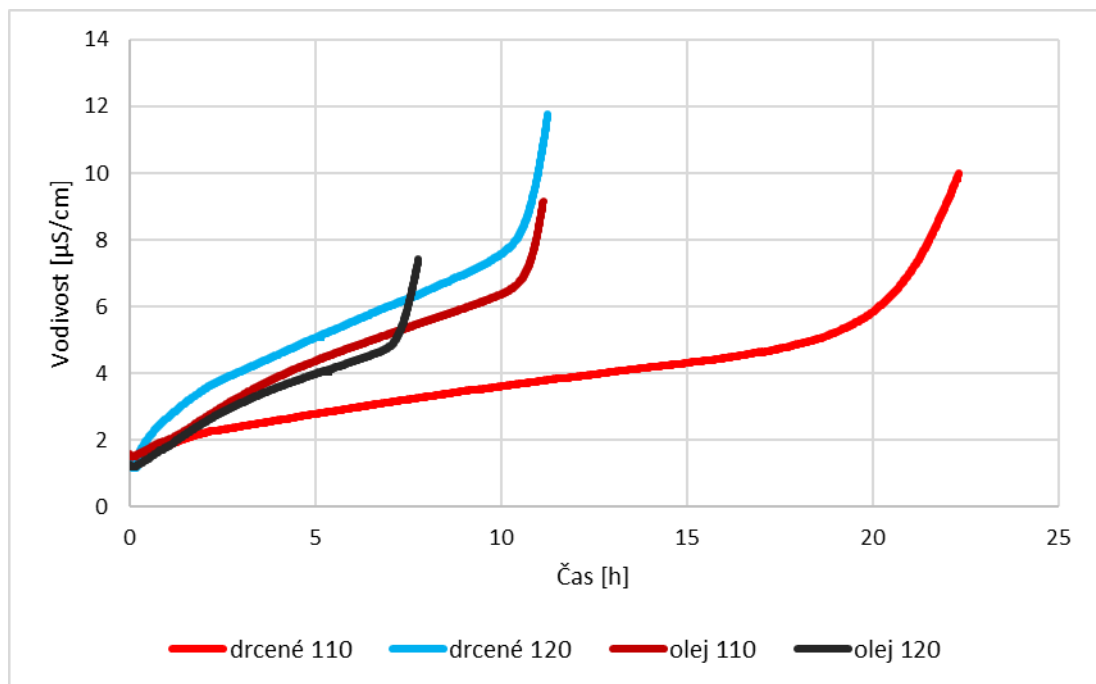
Tabulka 17 Výsledky indukčních časů pro ořechy (mandle, vlašské ořechy, arašidy, para ořechy)

t [°C]	IT [h]							
	Mandle drcené	Mandle olej	Vlašské ořechy drcené	Vlašské ořechy olej	Arašidy drcené	Arašidy olej	Para ořechy drcené	Para ořechy olej
110	21,22 ± 0,11	10,93 ± 0,09	14,53 ± 0,31	6,50 ± 0,45	7,08 ± 0,13	7,74 ± 0,19	7,74 ± 0,15	2,35 ± 0,10
120	11,27 ± 0,32	6,95 ± 0,46	6,55 ± 0,13	3,00 ± 0,06	3,42 ± 0,04	3,29 ± 0,08	2,90 ± 0,06	1,01 ± 0,05
130	6,67 ± 0,12	–	3,34 ± 0,16	–	–	–	–	–

V tabulce 17 jsou zapsány výsledné indukční časy pro ořechy drcené a jejich extrahované oleje. Největší oxidační stabilitu z drcených ořechů vykazovaly mandle IT 21,22 hodin při teplotě 110 °C (obrázek 24), tak tomu bylo i v případě extrahovaných olejů u stejné teploty, kdy indukční čas dosahoval 10,93 hodin. Teplota 120 °C vykazovala u drcených mandlí IT 11,27 hodin a pro olej z mandlí byl IT 6,95 hodin. Indukční čas drcených mandlí u teploty 130 °C byl IT 6,67 hodin, pro vyhodnocení indukčního času oleje z mandlí již nezbylo dostatečné množství vzorku, ale dá se předpokládat, že výsledek by se mohl pohybovat kolem 4 hodin. Studie [6] také analyzovala mandlový olej při teplotě 100 °C s průměrným indukčním časem 20 hodin (dle odrůdy). Vyšší oxidační stabilitu vykazovaly i vlašské ořechy drcené, které měly indukční čas 14,53 hodin. Přibližně poloviční čas (6,55 hodin) vykazovaly drcené vlašské ořechy při teplotě 120 °C, a i při teplotě 110 °C pro olej z vlašských ořechů (IT 6,50). Zvýšením teploty o 10 °C (130 °C pro drcené vlašské ořechy a 120 °C pro olej z vlašských ořechů) byl IT opět poloviční a pohyboval se kolem 3 hodin. Podobná studie je od Savage a kol. [27], kteří se také zabývali ve své práci olejem z vlašských ořechů. Para ořechy (drcené i olej) vykazovaly nejnižší oxidační stabilitu ze všech testovaných ořechů. U arašídů byla zvláštnost v tom, že jako jediné při měření na Rancimatu pěníly a vykazovaly vyšší stabilitu pro olej z arašídů, než pro arašídové drcené při teplotě 110 °C. U teploty 120 °C nebyly vidět příliš velké rozdíly mezi arašídovým olejem a drcenými arašídami. Výsledky pro extrahovaný olej z arašídů jsou podobné se studií [30]. Tyto rozdílné výsledky oxidačních stabilit se daly očekávat již z výsledků z kapitoly 8.1. Článek [15] a studie [55] vykazují téměř stejné naměřené hodnoty pro naše vzorky ořechů. Na obrázku 25 můžeme vidět ukázkový graf změny vodivosti v závislosti na čase pro vzorek mandlí při teplotách 110 °C a 120 °C).

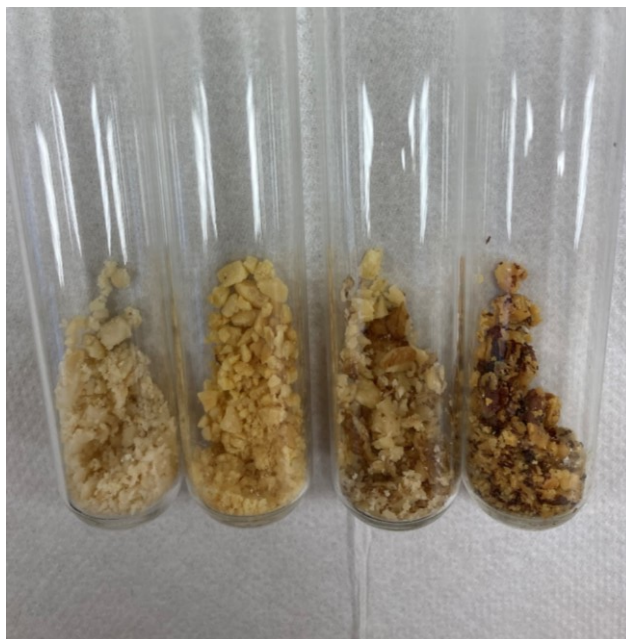


Obrázek 24 Graf přehledu indukčních časů ořechů při daných teplotách



Obrázek 25 Graf závislosti vodivosti na čase pro vzorek mandlí





Obrázek 26 Vzorky drcených arašídů před a po analýze (vlevo) a vlašských ořechů před a po analýze (vpravo)



Obrázek 27 Pěnění vzorku arašídového oleje při probíhající analýze

### 8.3 Celkový přehled naměřené oxidační stability vzorků

Tabulka 18 Přehled indukčních časů úspěšně naměřených vzorků

Vzorek	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C	160 °C
	IT [h]					
Balzám na rty	8,58	4,14	–	–	–	–
Jelení lůj	7,46	4,81	1,87	–	–	–
Jojobový olej	–	–	9,96	3,56	1,30	0,15
Slunečnicový olej (Giana)	–	2,54	–	–	–	–
Slunečnicový olej (BZ)	5,05	3,41	–	–	–	–
Meruňkový olej	–	12,30	6,21	3,00	–	–
Malinový olej	–	3,10	–	–	–	–
Švestkový olej	–	2,91	–	–	–	–
Šípkový olej	–	1,42	–	–	–	–
Sádlo	4,12	2,18	–	–	–	–
Bohemia brambůrky	–	–	11,89	6,05	–	–
Hobžovy brambůrky	–	12,63	6,75	2,51	–	–
Cyrilovy brambůrky	–	9,90	5,95	2,87	–	–
Mandle drcené	–	21,22	11,27	6,67	–	–
Mandle olej	–	10,93	6,95	–	–	–
Arašídý drcené	–	7,08	3,42	–	–	–
Arašídý olej	–	7,74	3,29	–	–	–
Vlašské ořechy drcené	–	14,53	6,55	3,34	–	–
Vlašské ořechy olej	–	6,50	3,00	–	–	–
Para ořechy drcené	–	7,74	2,90	–	–	–
Para ořechy olej	–	2,35	1,01	–	–	–

Výše v tabulce 18 je uveden kompletní přehled úspěšně naměřených vzorků. Největší stabilita, která byla naměřena u vzorků při 100 °C byla zaznamenána u balzámu na rty. Při teplotě 110 °C vykazovaly největší stabilitu mandle drcené, které měli předpoklad vysoké oxidační stability již ze stanovení složení mastných kyselin v kapitole 8.1. Bohemia brambůrky solené společně s drcenými mandlemi vykazovaly nejvyšší stabilitu oproti jiným vzorkům měřených při stejné teplotě 120 °C. Totéž platilo i při teplotě 130 °C.

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo testování možností, které dovoluje přístroj Professional Rancimat 892. Konkrétně byly v práci sledovány vztahy chemického složení, navážky vzorků a teplot pro dosažení indukčního času. Dále byl také zkoumán vliv přítomnosti inertního materiálu, které slouží jako teplosměnné médium pro kosmetické a potravinářské výrobky či ingredience.

Nejprve byly některé vybrané vzorky upraveny na methylestery a poté podrobeny analýze pomocí plynové chromatografie. Následně bylo stanoveno složení mastných kyselin, podle kterého byla určena předběžná oxidační stabilita vzorků. Nejvíce se jako oxidačně stabilní jevil olej z mandlí, který vykazoval vysoký obsah monoenových mastných kyselin. Především zde byla nejvíce zastoupena kyselina olejová (69,7 %), která značně zvyšovala oxidační stabilitu. Dle složení mastných kyselin vykazoval dobrou oxidační stabilitu i meruňkový olej od značky Renovality. Naopak para ořechy se dle složení mastných kyselin zařadili mezi ty méně stabilní. Všechny vzorky, které byly podrobeny plynové chromatografii se téměř shodovaly s dostupnými studiemi a literaturou. V další části práce již probíhalo testování vzorků na Rancimatu, který jen potvrdil stejnou oxidační stabilitu (výslednými indukčními časy), která byla určena pomocí obsahu zastoupených mastných kyselin. Lze tedy říci, že chemické složení, především zastoupení mastných kyselin (SFA, MUFA a PUFA) je jedním z důležitých ukazatelů oxidační stability.

Co se týče různých navážek vzorků, v našem případě slunečnicového oleje (Giana), tak zde nebyla prokázána příliš velká souvislost s výslednými indukčními časy. Naopak velký vliv měla opět oxidační stabilita při různých teplotách, kdy s mírně se zvyšující teplotou (o 10 °C) se výrazně snižoval indukční čas, ve většině o polovinu, výjimkou byl meruňkový olej + PEG, kdy se indukční čas snížil téměř o tři čtvrtiny (z IT 7,95 na IT 2,10 hodin). Pokud byla teplota zvolena špatně, mohlo dojít ke špatnému vyhodnocení. Takový případ mohl nastat u měření kokosového oleje, kdy se nám nepodařilo vyhodnotit indukční čas při 130 °C. Zde ale mohl být špatný výsledek způsoben i vlivem stáří daného kokosového oleje, který už tak nevykazoval svou oxidační stabilitou. To samé mohlo platit i pro vzorek řepkového oleje (Rapso), který taktéž není v práci vyhodnocen, jelikož nebylo možné zjistit indukční čas.

Většinu kosmetických přípravků nelze pomocí přístroje Rancimat měřit přímo. Důvodů je mnoho, například že přípravky obsahují vysoký obsah vody nebo příliš nízký obsah tuku. Při použití polyethylenglykolu (PEG), jako inertního materiálu však lze mnoho těchto

vzorků měřit přímo (bez další úpravy vzorku). Při našem měření byl využit PEG 3 000 u vzorků meruňkového a slunečnicového oleje. Dále pak u jeleního loje a rtěnek (Artdeco), kde se nám bohužel nepodařilo naměřit indukční čas. To ale opět mohlo být způsobeno nevhodně zvolenou teplotou (140 °C a 160 °C) nebo stářím rtěnek (přibližně více jak rok po expiraci). Mezi další nepodařené měřené vzorky patřil karnaubský vosk (měřený při 140 °C a při 160 °C) a včelí vosk (měřený při 120 °C a při 140 °C), u kterých také nebylo možné vyhodnotit indukční čas. Šlo zde pouze pozorovat změnu barvy a konzistenci, kdy tyto vosky byly po ukončené analýze lehce tmavší a ve velmi tenké vrstvě pevně přilnuty k reakční cele (velmi obtížné čištění).

Závěrem lze poukázat na fakt, že největší vliv na oxidační stabilitu má zastoupení složení mastných kyselin a teplota. A také, že metoda urychlené oxidace pomocí přístroje Professional Rancimat 892, se jeví jako jednoduchá bez vysokých nároků na obsluhu, kdy pouze jedinou nevýhodou tohoto přístroje může být jeho čištění.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

1. KAMAL-ELDIN, Afaf a Jan POKORNÝ. *Analysis of lipid oxidation: preparation, properties and uses*. 3rd ed. Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005. ISBN 18-939-9786-3.
2. CHOE, E. a D.B. MIN. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science* [online]. 2007, **72**(5), R77-R86 [cit. 2023-04-19]. ISSN 0022-1147. Dostupné z: doi:10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x.
3. PRZYBYLSKI, R., J. WU a N. A. M. ESKIN. A Rapid Method for Determining the Oxidative Stability of Oils Suitable for Breeder Size Samples. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2013, **90**(7), 933-939 [cit. 2023-05-02]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-013-2240-1
4. THOMSEN, Birgitte. R., A. F. HORN, Grethe HYLDIG, Richard TAYLOR, Peter BLENKIRON a Charlotte JACOBSEN. Investigation of Lipid Oxidation in High- and Low-Lipid-Containing Topical Skin Formulations. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2017, **94**(10), 1287-1300 [cit. 2023-03-02]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-017-3034-7.
5. SYMONIUK, Edyta, Nour KSIBI, Małgorzata WRONIAK, Marta LEFEK a Katarzyna RATUSZ. Oxidative Stability Analysis of Selected Oils from Unconventional Raw Materials Using Rancimat Apparatus. *Applied Sciences* [online]. 2022, **12**(20) [cit. 2023-04-23]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app122010355.
6. MELHAOUI, Reda, Souhayla KODAD, Nadia HOUMY, et al. Characterization of Sweet Almond Oil Content of Four European Cultivars (Ferragnes, Ferraduel, Fournat, and Marcona) Recently Introduced in Morocco. *Scientifica* [online]. 2021, **2021**, 1-10 [cit. 2023-03-02]. ISSN 2090-908X. Dostupné z: doi:10.1155/2021/9141695.
7. Evaluation of oxidation and antioxidant protection in raw materials and feeds [online]. [cit. 2023-04-12]. Dostupné z: <https://itpsa.com/wp-content/uploads/2016/02/antioxidantsfeb2016en.pdf>
8. SABOLOVÁ, Monika, Václav ZEMAN, Gabriela LEBEDOVÁ, Marek DOLEŽAL, Josef SOUKUP a Zuzana RÉBLOVÁ. Relationship between the fat and oil

- composition and their initial oxidation rate during storage. *Czech Journal of Food Sciences* [online]. 2020, **38**(6), 404-409 [cit. 2023-03-02]. ISSN 12121800. Dostupné z: doi:10.17221/207/2020-CJFS.
9. SABOLOVÁ, Monika, Aneta JOHANIDESOVÁ, Eva HASALÍKOVÁ, Jakub FIŠNAR, Marek DOLEŽAL a Zuzana RÉBLOVÁ. Relationship between the composition of fats and oils and their oxidative stability at different temperatures, determined using the Oxipres apparatus. *European Journal of Lipid Science and Technology* [online]. 2017, **119**(9) [cit. 2023-04-23]. ISSN 1438-7697. Dostupné z: doi:10.1002/ejlt.201600454.
  10. ANWAR, Farooq, M. I. BHANGER a T. G. KAZI. Relationship between rancimat and active oxygen method values at varying temperatures for several oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2003, **80**(2), 151-155 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0003021X. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-003-0668-2.
  11. Stabilita tuku, metoda aktivního kyslíku [online]. [cit. 2023-05-08]. Dostupné z: <https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/search-results?method=217949347>
  12. Rancimat 743 [online]. [cit. 2023-04-16]. Dostupné z: [http://www.metrohmsiam.com/foodlab/FL\\_02/FL02\\_Rancimat\\_692557.pdf](http://www.metrohmsiam.com/foodlab/FL_02/FL02_Rancimat_692557.pdf)
  13. Obrázek Professional Biodiesel Rancimat 893 [online]. [cit. 2023-04-16]. Dostupné z: [https://www.metrohm.com/cs\\_cz/products/2/8930/28930010.html](https://www.metrohm.com/cs_cz/products/2/8930/28930010.html)
  14. Obrázek schéma Rancimat [online]. [cit. 2023-03-06]. Dostupné z: <http://www.abq.org.br/biocom/2013/trabalhos/1801-15518.html>
  15. Application Bulletin 204/2 e – Oxidation stability of oils and fats – Rancimat method, Metrohm AG. [online]. [cit. 2023-05-05]. Dostupné z: <https://www.news-medical.net/whitepaper/20190821/Rancimat-Method-for-the-Oxidation-Stability-of-Fats-and-Oils.aspx>
  16. Zařízení pro stanovení oxidační stability – Oxipres [online]. [cit. 2023-04-18]. Dostupné z: <https://scientificservices.eu/item/equipment-for-determination-of-oxidative-resistance-/1542>
  17. Rapid NMR screening of total aldehydes to detect oxidative rancidity in vegetable oils and decorative cosmetics [online]. [cit. 2023-03-29]. Dostupné z:

[https://www.researchgate.net/publication/235981176\\_Rapid\\_NMR\\_screening\\_of\\_total\\_aldehydes\\_to\\_detect\\_oxidative\\_rancidity\\_in\\_vegetable\\_oils\\_and\\_decorative\\_cosmetics](https://www.researchgate.net/publication/235981176_Rapid_NMR_screening_of_total_aldehydes_to_detect_oxidative_rancidity_in_vegetable_oils_and_decorative_cosmetics)

18. ANDERSEN, Mogens L. Lipid oxidation studied by electron paramagnetic resonance (EPR). In: *Omega-3 Delivery Systems* [online]. Elsevier, 2021, s. 201-213 [cit. 2023-04-23]. ISBN 9780128213919. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-821391-9.00004-1.
19. Teorie o elektronové paramagnetické rezonanci (EPR) [online]. [cit. 2023-04-12]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Magnetic\\_Resonance\\_Spectroscopies/Electron\\_Paramagnetic\\_Resonance/EPR\\_-\\_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR_-_Theory)
20. SZTERK, Arkadiusz, Ireneusz STEFANIUK, Bożena WASZKIEWICZ-ROBAK a Marek ROSZKO. Oxidative Stability of Lipids by Means of EPR Spectroscopy and Chemiluminescence. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2011, **88**(5), 611-618 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-010-1715-6.
21. Stability-based value of natural oils: Easy to determine with the Rancimat test [online]. [cit. 2023-04-18]. Dostupné z: [https://www.primalab.hr/Portals/0/WP-059EN\\_1603876612.pdf](https://www.primalab.hr/Portals/0/WP-059EN_1603876612.pdf)
22. Lisování olejů ze semen ovocných druhů a využití sekundárních produktů [online]. [cit. 2023-03-16]. Dostupné z: <https://www.ctpz.cz/vyzkum/lisovani-oleju-ze-semen-ovocnych-druhu-a-vyuziti-sekundarnich-produktu-966>
23. Determination of the oxidation stability of lipstick and lip balm [online]. [cit. 2023-04-18]. Dostupné z: [https://www.metrohm.com/cs\\_cz/applications/application-notes/aa-r-001-100/an-r-019.html](https://www.metrohm.com/cs_cz/applications/application-notes/aa-r-001-100/an-r-019.html)
24. Přírodní kosmetika [online]. [cit. 2023-04-16]. Dostupné z: <https://magazin.biooo.cz/zivotni-styl/slozeni-kosmetiky/co-obsahuje-prirodni-kosmetika/>



25. AMPOFO, Josephine, Filipa S. GRILO, Sue LANGSTAFF a Selina C. WANG. Oxidative Stability of Walnut Kernel and Oil: Chemical Compositions and Sensory Aroma Compounds. *Foods* [online]. 2022, **11**(19) [cit. 2023-03-02]. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods11193151.
26. Složení a význam jednotlivých složek potravin [online]. [cit. 2023-04-18]. Dostupné z: <https://www.nzip.cz/clanek/172-slozeni-a-vyznam-jednotlivych-slozek-potravin>
27. SAVAGE, G. P., P. C. DUTTA a D. L. MCNEIL. Fatty acid and tocopherol contents and oxidative stability of walnut oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 1999, **76**(9), 1059-1063 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0003021X. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-999-0204-2.
28. GUNSTONE, Frank D. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*. Second edition. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2011. ISBN 978-1-4443-3268-1.
29. OUZIR, Mounir, Sara El BERNOUSSI, Mohamed TABYAOUI a Khalid TAGHZOUTI. Almond oil: A comprehensive review of chemical composition, extraction methods, preservation conditions, potential health benefits, and safety. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [online]. 2021, **20**(4), 3344-3387 [cit. 2023-03-02]. ISSN 1541-4337. Dostupné z: doi:10.1111/1541-4337.12752.
30. YANG, Kai-Min, Ming-Ching CHENG, Zih-Sian YE, Lee-Ping CHU a Hsin-Chun CHEN. Chemical Properties of Peanut Oil from *Arachis hypogaea* L. 'Tainan 14' and Its Oxidized Volatile Formation. *Molecules* [online]. 2022, **27**(20) [cit. 2023-03-02]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules27206811.
31. FERNANDES, Gabriel D., Raquel B. GÓMEZ-COCA, María del Carmen PÉREZ-CAMINO, Wenceslao MOREDA a Daniel BARRERA-ARELLANO. Chemical Characterization of Major and Minor Compounds of Nut Oils: Almond, Hazelnut, and Pecan Nut. *Journal of Chemistry* [online]. 2017, **2017**, 1-11 [cit. 2023-03-02]. ISSN 2090-9063. Dostupné z: doi:10.1155/2017/2609549.
32. Antioxidanty do hloubky [online]. [cit. 2023-03-17]. dostupné z: <https://www.nccih.nih.gov/health/antioxidants-in-depth>

33. Antioxidanty [online]. [cit. 2023-03-17]. dostupné z: <https://www.hsph.harvard.edu/nutritionsource/antioxidants/>
34. Antioxidanty v kosmetice [online]. [cit. 2023-03-17]. dostupné z: <https://www.twelvebeauty.com/antioxidants-in-skin-care/>
35. Schéma přehledu antioxidantů [online]. [cit. 2023-03-17]. dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7314298/>
36. SHAHIDI, Fereidoon a Ying ZHONG. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chemical Society Reviews* [online]. 2010, **39**(11) [cit. 2023-04-23]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/b922183m.
37. KUMAR, Manish, Vinay PRATAP, Jalaj K. GOUR a Manoj K. SINGH. Vitamin C. In: *Antioxidants Effects in Health* [online]. Elsevier, 2022, s. 535-546 [cit. 2023-04-23]. ISBN 9780128190968. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819096-8.00065-3.
38. MACHADO, Y.L., J.L.C. FONSECA, J.Q. MALVEIRA, A.A. DANTAS NETO a T.N.C. DANTAS. Study of pressure and temperature influence on rapeseed biodiesel oxidation kinetics using PetroOXY method. *Fuel* [online]. 2020, 282 [cit. 2023-04-23]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2020.118771.
39. ČSN EN ISO 3960 (588765). *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení peroxidového čísla - Jodometrické (vizuální) stanovení koncového bodu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 09/2017. Třídící znak 58 8765.
40. ČSN EN ISO 27107 (588778). *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení peroxidového čísla - Potenciometrické stanovení koncového bodu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 07/2015. Třídící znak 58 8778.
41. ČSN EN ISO 6885 (588777). *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení anidisinového čísla*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 10/2016. Třídící znak 58 8777.
42. ČSN EN ISO 6886 (588774). *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 11/2016. Třídící znak 58 8774.

43. FIRESTONE, David. Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes. Third Edition. Urbana, IL 61802: AOCS Press, 2013. ISBN 978-0-9830791-9-4. [online]. [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5516437/course/section/6014434/Firestone%2C%20David-Physical%20and%20Chemical%20Characteristics%20of%20Oils%2C%20Fats%2C%20and%20Waxes%20%283rd%20Edition%29-AOCS%20Press%20%282013%29.pdf>
44. Para ořechy [online]. [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.ochutnejorech.cz/blog/para-orechy>
45. COSTA E SILVA, Livia Martins, Maria Luisa PEREIRA DE MELO, Fernando Vinicius FARO REIS, Marta Chagas MONTEIRO, Savio Monteiro DOS SANTOS, Bruno Alexandre QUADROS GOMES a Luiza Helena MELLER DA SILVA. Comparison of the Effects of Brazil Nut Oil and Soybean Oil on the Cardiometabolic Parameters of Patients with Metabolic Syndrome: A Randomized Trial. *Nutrients* [online]. 2020, 12(1) [cit. 2023-05-04]. ISSN 2072-6643. Dostupné z: doi:10.3390/nu12010046.
46. Slunečnicové oleje (státní zemědělská a potravinářská inspekce) [online]. [cit. 2023-04-30]. Dostupné z: <https://www.szpi.gov.cz/clanek/slunecnicove-oleje.aspx?q=Y2hudW09Mw%3D%3D>
47. Meruňkový olej za studena lisovaný [online]. [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.renovality.cz/merunkovy-olej-za-studena-lisovany-100ml-s-pumpickou/>
48. BROWN H. J., KLEIMAN R. A CUMMIN M. *Oxidative Stability of Botanical Oils in Color Cosmetics*, *Cosmetics & Toiletries* magazine, 2002, 117, 1. 59–64 [online]. [cit. 2023-04-16]. Dostupné z: [https://www.floratech.com/PDFs/Articles\\_MKT/MKT19.pdf](https://www.floratech.com/PDFs/Articles_MKT/MKT19.pdf)
49. Stability Application Note R-021 – Oxidation stability of cosmetics and personal care products, Metrohm AG. [online]. [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: [https://www.metrohm.com/cs\\_cz/applications/application-notes/aa-r-001-100/an-r-021.html](https://www.metrohm.com/cs_cz/applications/application-notes/aa-r-001-100/an-r-021.html)

50. Oxidation Stability of Face cream [online]. [cit. 2023-03-19]. Dostupné z: <https://www.velp.com/public/file/oxidation-stability-of-face-cream-206257.pdf>
51. THOMSEN, Birgitte R., Richard TAYLOR, Robert MADSEN, Grethe HYLDIG, Peter BLENKIRON a Charlotte JACOBSEN. Investigation of Lipid Oxidation in the Raw Materials of a Topical Skin Formulation: A Topical Skin Formulation Containing a High Lipid Content. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2018, **95**(2), 185-196 [cit. 2023-03-02]. ISSN 0003021X. Dostupné z: doi:10.1002/aocs.12015.
52. THOMSEN, Birgitte R., Richard TAYLOR, Grethe HYLDIG, Peter BLENKIRON a Charlotte JACOBSEN. Lipid Oxidation and Degradation Products in Raw Materials: Low-Fat Topical Skin-Care Formulations. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2018, **95**(7), 853-864 [cit. 2023-03-02]. ISSN 0003021X. Dostupné z: doi:10.1002/aocs.12087.
53. Jojoba oil as an organic, shelf stable standard oil-phase base for cosmetic industry [online]. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/291617862\\_Jojoba\\_oil\\_as\\_an\\_organic\\_shelf\\_stable\\_standard\\_oil-phase\\_base\\_for\\_cosmetic\\_industry](https://www.researchgate.net/publication/291617862_Jojoba_oil_as_an_organic_shelf_stable_standard_oil-phase_base_for_cosmetic_industry)
54. GHOSH, Mousumi, Rohit UPADHYAY, Dipendra Kumar MAHATO a Hari Niwas MISHRA. Kinetics of lipid oxidation in omega fatty acids rich blends of sunflower and sesame oils using Rancimat. *Food Chemistry* [online]. 2019, 272, 471-477 [cit. 2023-04-23]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2018.08.072.
55. MIRALIAKBARI, Homan a Fereidoon SHAHIDI. Oxidative Stability of Tree Nut Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2008, 56(12), 4751-4759 [cit. 2023-03-02]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf8000982.
56. LÄUBLI, Markus W. a Peter A. BRUTTEL. Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 1986, 63(6), 792-795 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0003021X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02541966.
57. NIMSE, Satish Balasaheb a Dilipkumar PAL. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(35), 27986-28006 [cit. 2023-04-23]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA13315C.

58. FRANKEL, E.N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 1993, 4(7), 220-225 [cit. 2023-04-23]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/0924-2244(93)90155-4.
59. BÄR, Ferdinand, Henning HOPF, Markus KNORR a Jürgen KRAHL. Rancimat and PetroOxy oxidation stability measurements of rapeseed oil methyl ester stabilized with hydrazides and antioxidants. *Fuel* [online]. 2018, 232, 108-113 [cit. 2023-04-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2018.05.095.
60. ESTÉVEZ, Mario, Zhuqing LI, Olugbenga P. SOLADOYE a Thomas VAN-HECKE. Health Risks of Food Oxidation [online]. Elsevier, 2017, s. 45-81 [cit. 2023-04-23]. *Advances in Food and Nutrition Research*. ISBN 9780128126332. Dostupné z: doi:10.1016/bs.afnr.2016.12.005.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PČ	Peroxidové číslo
TBA	Thiobarbiturové číslo
MK	Mastná kyselina/mastné kyseliny
IT	Indukční čas
OSI	Index oxidační stability
AOM	Metody aktivního kyslíku
NMR	Nukleární magnetická rezonance
EPR	Elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie
ESR	Elektronová spinová rezonance
UV	Ultrafialové
TA	Termální analýza
DTA	Diferenciální termická analýza
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
GLA	$\gamma$ -linolenová kyselina
SFA	Nasyčené mastné kyseliny
MUFA	Mononenasyčené mastné kyseliny/monoenové mastné kyseliny
PUFA	Polynenasycené mastné kyseliny/polyenové mastné kyseliny
ROS	Reaktivní formy kyslíku
BHA	Buthylhydroxyanisol
BHT	Buthylhydroxytoluen
BZ	Bell Zvolen
NT	Nobilis Tilia
KOH	Hydroxid draselný
NaCl	Chlorid sodný
GC	Plynová chromatografie

PEG Polyethylenglykol

RT Retenční čas

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Model Rancimatu 743 [12] .....	17
Obrázek 2 Model Rancimatu Professional Biodiesel 893 [13].....	17
Obrázek 3 Schéma přístroje Rancimat (upraveno) [14] .....	18
Obrázek 4 Schéma průběhu OSI (upraveno) [1] .....	18
Obrázek 5 Moduly přístroje Oxipres [16].....	22
Obrázek 6 Schéma antioxidantů (upraveno) [35] .....	31
Obrázek 7 Drcení vlašských ořechů a arašídů .....	38
Obrázek 8 Vzorky drcených arašídů a vlašských ořechů na třepačce .....	39
Obrázek 9 Vzorky připravených methylesterů (1 – meruňkový olej, 2 – slunečnicový olej BZ, 3 – jelení lůj).....	40
Obrázek 10 Vzorky ve vialkách připravené k analýze .....	41
Obrázek 11 Přístroj Professional Rancimat 892 .....	42
Obrázek 12 Graf chromatogramu pro mandle .....	43
Obrázek 13 Graf chromatogramu pro arašídů .....	45
Obrázek 14 Graf chromatogramu pro vlašské ořechy .....	46
Obrázek 15 Graf chromatogramu pro para ořechy .....	48
Obrázek 16 Graf chromatogramu pro slunečnicový olej.....	49
Obrázek 17 Graf chromatogramu pro meruňkový olej.....	50
Obrázek 18 Graf chromatogramu pro jelení lůj a balzám na rty .....	52
Obrázek 19 Grafické znázornění zastoupených skupin mastných kyselin .....	53
Obrázek 20 Graf přehledu indukčních časů vzorků při daných teplotách .....	58
Obrázek 21 Vzorek malinového oleje po ukončené 24 h analýze .....	59
Obrázek 22 Vzorky kyseliny olejové při 120 °C (vlevo) a 130 °C (vpravo) po 48 h analýze .....	59
Obrázek 23 Graf přehledu indukčních časů brambůrků při daných teplotách .....	61
Obrázek 24 Graf přehledu indukčních časů ořechů při daných teplotách .....	64
Obrázek 25 Graf závislosti vodivosti na čase pro vzorek mandlí.....	64
Obrázek 26 Vzorky drcených arašídů před a po analýze (vlevo) a vlašských ořechů před a po analýze (vpravo) .....	65
Obrázek 27 Pěnění vzorku arašídového oleje při probíhající analýze.....	65



**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Metody pro stanovení oxidačních produktů .....	14
Tabulka 2 Přehled nejčastějších antioxidantů a jejich výskyt .....	30
Tabulka 3 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro mandle.....	44
Tabulka 4 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro arašídy .....	45
Tabulka 5 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro vlašské ořechy.....	47
Tabulka 6 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro para ořechy.....	48
Tabulka 7 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro slunečnicový olej – Bell Zvolen ..	49
Tabulka 8 Výsledek retenčních časů a plochy píků pro meruňkový olej – Renovality.....	51
Tabulka 9 Zastoupení mastných kyselin pro dané vzorky .....	53
Tabulka 10 Poměry zastoupených mastných kyselin ve vzorcích.....	54
Tabulka 11 Výsledky indukčních časů pro jelení lůj a balzám na rty .....	55
Tabulka 12 Výsledky indukčních časů pro jojobový olej.....	56
Tabulka 13 Výsledky indukčních časů pro slunečnicové oleje .....	56
Tabulka 14 Výsledky indukčních časů pro oleje od Renovality .....	57
Tabulka 15 Výsledky indukčních časů pro máslo a vepřové sádlo .....	60
Tabulka 16 Výsledky indukčních časů pro solené brambůrky (Bohemia, Hobžovy, Cyrilovy) .....	60
Tabulka 17 Výsledky indukčních časů pro ořechy (mandle, vlašské ořechy, arašídy, para ořechy) .....	62
Tabulka 18 Přehled indukčních časů úspěšně naměřených vzorků .....	66

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Kompletní výsledky urychlené oxidace

Příloha P II: Grafy průběhu měřené oxidace pomocí Rancimatu a softwaru StabNet 1.1

## PŘÍLOHA P I: KOMPLETNÍ VÝSLEDKY URYCHLENÉ OXIDACE

### Oleje od Renovality

t [°C]	Meruňkový olej		Meruňkový olej + 3 g PEG		Meruňkový olej + 3 g PEG	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
110	3,01 ± 0,00	12,30 ± 0,31	1,02 ± 0,00	3,95 ± 0,40	2,02 ± 0,00	7,95 ± 0,34
120	3,02 ± 0,00	6,21 ± 0,15	1,03 ± 0,00	0,58 ± 0,08	2,02 ± 0,00	2,10 ± 0,08
130	3,03 ± 0,00	3,00 ± 0,11	-	-	-	-

t [°C]	Malinový olej		Švestkový olej		Šípkový olej	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
110	3,02 ± 0,01	2,82 ± 0,61	3,01 ± 0,00	2,43 ± 0,46	3,03 ± 0,00	1,42 ± 0,14
	3,02 ± 0,00	3,37 ± 0,13	3,03 ± 0,00	3,38 ± 1,33	-	-

### Slunečnicové oleje

t [°C]	Slunečnicový olej (Giana)		Slunečnicový olej (Giana) + 3 g PEG		Slunečnicový olej (Bell Zvolen)	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
100	-	-	1,02 ± 0,01	0,83 ± 0,20	3,02 ± 0,00	5,05 ± 0,23
	-	-	1,51 ± 0,00	0,81 ± 0,13	-	-
	-	-	1,51 ± 0,01	0,75 ± 0,13	-	-
	-	-	2,05 ± 0,00	0,89 ± 0,17	-	-
	-	-	2,51 ± 0,00	0,77 ± 0,03	-	-
	-	-	2,52 ± 0,00	1,10 ± 0,10	-	-
110	2,01 ± 0,00	Nelze odečíst	1,01 ± 0,00	0,27 ± 0,06	3,03 ± 0,00	3,41 ± 0,08
	2,51 ± 0,00	1,33 ± 0,34	2,01 ± 0,00	0,43 ± 0,08	-	-
	3,01 ± 0,00	2,93 ± 0,20	-	-	-	-
	3,51 ± 0,00	2,14 ± 0,24	-	-	-	-

### Máslo a sádlo

t [°C]	Máslo (Madeta)		Vepřové sádlo (Clever)	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
80	3,07 ± 0,03	Nelze odečíst	-	-
100	3,05 ± 0,01	Nelze odečíst	3,07 ± 0,02	4,12 ± 0,22
110	-	-	3,11 ± 0,02	2,18 ± 0,05

### Brambůrky solené

t [°C]	Bohemia		Hobžovi		Cyrilovi	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
110	-	-	3,03 ± 0,01	12,63 ± 0,14	3,05 ± 0,01	9,90 ± 0,21
120	3,02 ± 0,01	11,89 ± 0,05	3,02 ± 0,01	6,75 ± 0,03	3,04 ± 0,02	5,92 ± 0,07
130	3,06 ± 0,01	6,05 ± 0,40	3,04 ± 0,02	2,51 ± 0,21	3,04 ± 0,02	2,87 ± 0,01

### Jojobový olej

t [°C]	Jojobový olej	
	m [g]	IT [h]
120	3,01 ± 0,00	9,96 ± 0,07
130	3,01 ± 0,00	3,56 ± 0,05
140	3,03 ± 0,01	1,12 ± 0,01
	3,01 ± 0,00	1,47 ± 0,02
160	3,02 ± 0,00	0,15 ± 0,00

## Mandle

t [°C]	Mandle – drcené		Mandle – olej	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
110	3,02 ± 0,01	21,22 ± 0,11	3,01 ± 0,00	10,93 ± 0,09
120	3,03 ± 0,00	11,27 ± 0,32	3,01 ± 0,00	6,95 ± 0,46
130	3,04 ± 0,01	6,67 ± 0,12	-	-

## Vlašské ořechy

t [°C]	Vlašské ořechy – drcené		Vlašské ořechy – olej	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
110	3,03 ± 0,00	14,53 ± 0,31	3,01 ± 0,03	6,50 ± 0,45
120	3,02 ± 0,00	6,55 ± 0,13	3,04 ± 0,00	3,00 ± 0,06
130	3,03 ± 0,00	3,34 ± 0,16	-	-

## Arašídny

t [°C]	Arašídny – drcené		Arašídny – olej	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
110	3,04 ± 0,00	7,08 ± 0,13	3,02 ± 0,00	7,74 ± 0,19
120	3,03 ± 0,00	3,42 ± 0,04	3,03 ± 0,00	3,29 ± 0,08

## Para ořechy

t [°C]	Para ořechy – drcené		Para ořechy – olej	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
110	3,01 ± 0,00	7,74 ± 0,15	3,01 ± 0,00	2,35 ± 0,10
120	3,01 ± 0,00	2,90 ± 0,06	3,01 ± 0,00	1,01 ± 0,05

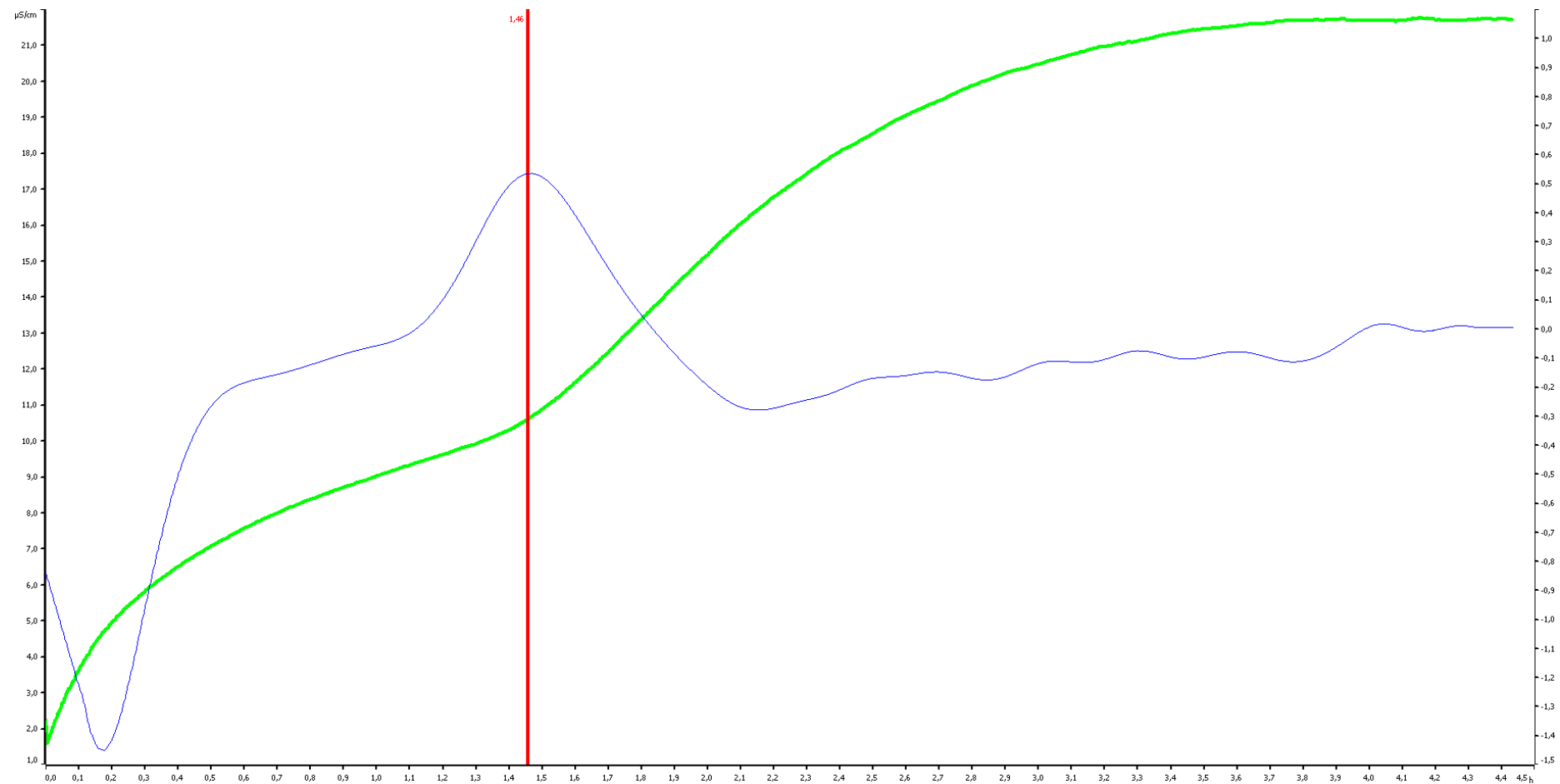
### Jelení lůj (Original)

t [°C]	Jelení lůj		Jelení lůj + 3 g PEG	
	m [g]	IT [h]	m [g]	IT [h]
100	3,03 ± 0,01	7,46 ± 0,47	-	-
110	3,04 ± 0,00	4,81 ± 0,24	-	-
120	3,04 ± 0,01	1,87 ± 0,08	1,01 ± 0,00	Nelze odečíst
130	-	-	1,03 ± 0,03	Nelze odečíst
140	-	-	1,01 ± 0,00	Nelze odečíst
160	-	-	1,01 ± 0,00	Nelze odečíst

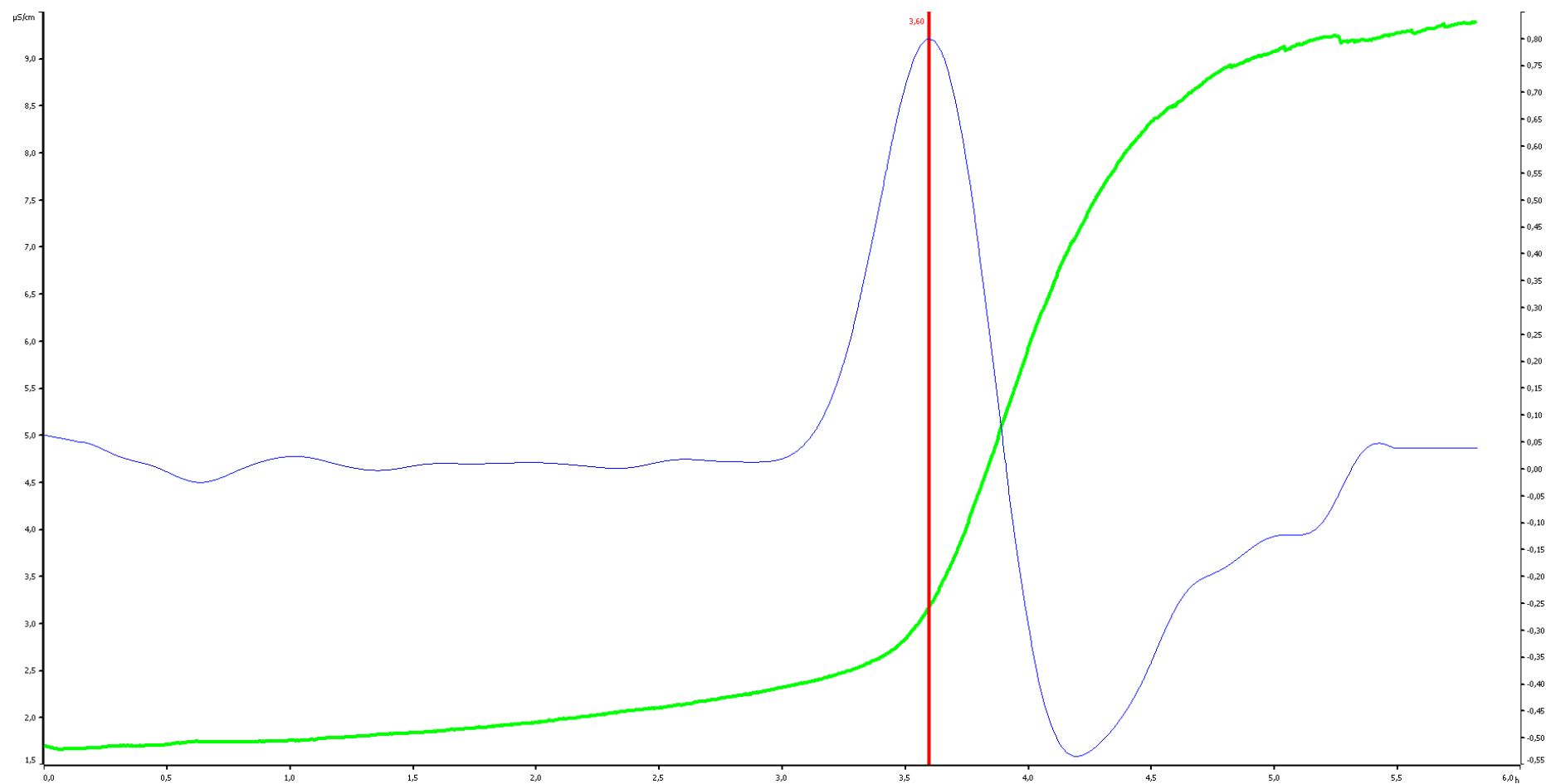
### Balzám na rty (Astrid)

t [°C]	Balzám na rty	
	m [g]	IT [h]
100	3,04 ± 0,02	8,58 ± 0,19
110	3,05 ± 0,02	4,14 ± 0,29

## PŘÍLOHA P II: GRAFY PRŮBĚHU MĚŘENÉ OXIDACE POMOCÍ RANCIMATU A SOFTWARE STABNET 1.1



3 g jojobový olej, 140 °C, IT 1,46 h (zelená barva značí křivku narůstající vodivosti, modrá barva značí křivku vodivosti druhé derivace a červeně je vyznačen indukční čas).



3 g jojobový olej, 130 °C, IT 3,60 h (zelená barva značí křivku narůstající vodivosti, modrá barva značí křivku vodivosti druhé derivace a červeně je vyznačen indukční čas).