

Antioxidanty syntetické a přírodní

Veronika Miturová

Bakalářská práce
2008/09



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav potravinářského inženýrství
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Veronika MITUROVÁ**
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Téma práce: **Antioxidanty – syntetické a přírodní látky**

Zásady pro vypracování:

- Charakteristika antioxidantů – přírodních i povolených syntetických aditiv.
- Popis změn, ke kterým dochází při oxidaci snadno se oxidujících složek potravin.
- Popis metod, kterými se stanovuje antioxidační aktivita různých látek.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Velíšek, J., *Chemie potravin 3*, OSSIS, Tábor 1999.

[2] Pospíšil, J., *Antioxidanty*, SNTL, Praha 1968.

[3] Pokorný, J.; Yanishlieva, N.; Gordon, M. *Antioxidants in Food – Practical Applications*. Woodhead Publishing, Cambridge 2001.

[4] Štípek S., *Antioxidanty a volné radikály ve zdraví a nemoci*, Grada, Praha 2000.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Soňa Škrovánková, Ph.D.

Ústav potravinářského inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

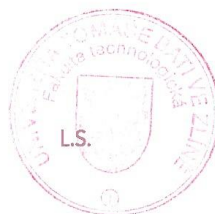
18. února 2009

Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2008

Ve Zlíně dne 31. května 2009

doc. Ing. Petr Mlaváček, CSc.
děkan



Ignác Hoza
prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá charakteristikou přírodních antioxidantů (fenolové kyseliny, flavonoidy, karotenoidy, glykosidy, kurkuminoidy, a další) a syntetických antioxidantů (BHA, BHT, TBHQ, galláty). Popisuje změny při oxidaci snadno oxidovatelných složek potravin (především tuků). Také jsou zde popsány metody stanovení antioxidační aktivity antioxidantů (DPPH, ABTS, ORAC, FRAP, atd.).

Klíčová slova: přírodní antioxidanty, syntetické antioxidanty, oxidace lipidů, antioxidační aktivita

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the characteristics of natural antioxidants (phenolic acids, flavonoids, carotenoids, glycosides, kurkuminoids, and others) and synthetic antioxidants (BHA, BHT, TBHQ, gallates). The are also described changes in the oxidation of easily oxidised food ingredients, especially fats, and methods for the determination of antioxidant activity (DPPH, ABTS, ORAC, FRAP, TEAC).

Keywords: natural antioxidants, synthetic antioxidants, lipid oxidation, antioxidant activity

Chtěla bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce, Ing. Soni Škrovánkové, PhD., za odborné vedení, cenné rady, diskuse a připomínky během zpracování mé bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD.....	8
1 OXIDACE TUKŮ.....	9
1.1 VOLNÉ RADIKÁLY	10
1.1.1 Vznik a reakce radikálů.....	10
1.2 AUTOOXIDACE	11
1.3 ŽLUKNUTÍ TUKŮ PŘI SKLADOVÁNÍ.....	12
1.4 OXIDACE SINGLETOVÝM KYSLÍKEM	13
2 ANTIOXIDANTY	14
2.1 DĚLENÍ ANTIOXIDANTŮ.....	14
2.2 PŘÍRODNÍ ANTIOXIDANTY	16
2.2.1 Fenoly.....	16
2.2.1.1 Thymol.....	17
2.2.1.2 Karvakrol	17
2.2.1.3 Salicylaldehyd.....	17
2.2.1.4 Guajakol.....	17
2.2.2 Fenolové kyseliny a jejich deriváty.....	18
2.2.2.1 Estery kyselin a jejich směsi s kyselinami.....	18
2.2.2.2 Glykosidy.....	19
2.2.2.3 Amidy	20
2.2.3 Lignany	21
2.2.4 Kurkuminoidy	21
2.2.5 Diterpeny a chinony	22
2.2.6 Triterpeny a steroly	23
2.2.7 Flavonoidy.....	23
2.2.8 Karotenoidy.....	24
2.2.9 Vitamíny s antioxidačními účinky	26
2.2.9.1 Tokoferoly	26
2.2.9.2 Askorbová kyselina a její deriváty.....	28
2.3 SYNTETICKÉ ANTIOXIDANTY	29
2.3.1 BHA	29
2.3.2 BHT.....	29
2.3.3 TBHQ.....	30
2.3.4 Galláty.....	30
2.3.5 Fumarová kyselina (E 297)	31
2.3.6 Santokin.....	31
2.4 MECHANISMUS PŮSOBENÍ ANTIOXIDANTŮ	32
2.4.1 Přeměny antioxidantů při inhibičním procesu	32
2.4.2 Synergie antioxidantů.....	33
3 STANOVENÍ ANTIOXIDAČNÍ AKTIVITY	35

3.1	DPPH METODA	35
3.2	ORAC.....	36
3.3	TEAC	36
3.4	GALVINOXYLOVÁ METODA	37
3.5	FRAP.....	37
3.6	CYKLIČKÁ VOLTAMETRIE.....	37
3.7	SCHAALŮV TEST (SHAAL OVEN STORAGE STABILITY TEST).....	38
3.8	METODA AKTIVNÍHO KYSLÍKU (AOM – ACTIVE OXYGEN METHOD).....	38
3.9	METODA KYSLÍKOVÉ BOMBY	38
3.10	DMPD METODA	38
3.11	LIPIDOVÁ PEROXIDACE.....	39
	ZÁVĚR	40
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	42
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	46
	SEZNAM TABULEK.....	47
	SEZNAM PŘÍLOH.....	48

ÚVOD

Antioxidanty jsou látky, které prodlužují údržnost potravin tak, že je chrání před znehodnocením oxidací, jejímž projevem je žluknutí tuků a snadno oxidujících se látek [1].

Oxidace je obecně považována za nejčastěji se vyskytující formu degradace tuků, což vede k rozvoji žluknutí, nežádoucího arómatu, tyto změny způsobují snížení trvanlivosti a výživové hodnoty potravin. Lipidy se vyskytují v téměř všech potravinách, a většina z nich (více než 90%) je ve formě triacylglycerolů, což jsou estery mastných kyselin a glycerolu. Významně se na oxidaci tuků podílejí mastné kyseliny a kyslík [2].

Oxidace může být inhibována pomocí různých metod, včetně zamezení přístupu kyslíku, inaktivace enzymů způsobujících katalytickou oxidaci, použití vhodných obalů, nebo využívání nižších teplot při zpracování [2].

Alternativní způsob ochrany před nežádoucí oxidací jsou antioxidanty, specifické látky inhibující oxidaci. Tyto inhibitory představují velmi různorodé látky, které se liší chemickou strukturou, mechanismem působení, ale i ovlivněním vlastností dané potraviny.

Antioxidanty se v potravinách vyskytují jako přirozené složky, například vitamíny, fenolické látky, flavonoidy, alkaloidy, barviva, silice, aj. Ale i jako aditiva, které mohou být přírodně identická i syntetická. [2,3],

Přírodně identickými antioxidanty rozumíme látky, získané chemickými postupy (syntézou), které jsou chemicky identické s látkami přirozeně přítomnými ve zdrojích rostlinného či živočišného původu [1].

Syntetickými antioxidanty rozumíme látky, které jsou průmyslově vyráběny a přirozeně se nevyskytují, například BHT, BHA, TBHQ a galláty [1].

Účelově byly antioxidanty použity při výrobě potravin poprvé před první světovou válkou. Zpočátku byly používány přírodní antioxidanty ve formě extraktů a směsí obsažených v koření, ovoci, zelenině. Až poté se začaly využívat syntetické antioxidanty, které byly výhodnější z důvodů nižší ceny, nižšího použitého množství a vyššího antioxidačního účinku [2,4].

1 OXIDACE TUKŮ

Oxidace je obecně považována za nejčastěji se vyskytující formu degradace tuků, což vede k rozvoji žluknutí, nežádoucího arómatu, tyto změny způsobují snížení trvanlivosti a výživové hodnoty potravin.

Tuky (lipidy) se vyskytují v téměř všech potravinách, a většina z nich (více než 90%) je ve formě triacylglycerolů (estery mastných kyselin a glycerolu). Dvě hlavní složky podílející se na oxidaci tuků jsou právě mastné kyseliny a kyslík [5].

Oxidační degradace lipidů může být zahájena aktivním kyslíkem a příbuznými druhy, které jsou mnohem aktivnější než tripletový kyslík molekul přítomných ve vzduchu. Vznik aktivnějších forem je podmíněn výskytem exogenních činitelů, například ultrafialové záření, teplo, ionizační záření [5].

Rozeznává se několik typů oxidačních reakcí lipidů: [2]

- Oxidace tripletovým kyslíkem (autooxidace)
- Oxidace singletovým kyslíkem
- Oxidace hydroperoxydy
- Oxidace těžkými kovy

Oxidace tripletovým kyslíkem – radikál vzniklý vlivem faktorů se slučuje s molekulovým kyslíkem, který se chová jako biradikál, za vzniku reaktivnějších sloučenin [1].

Oxidace singletovým kyslíkem - singletový kyslík vzniká fotochemickou excitací tripletového kyslíku, když látka absorbující světlo převede tripletový kyslík na reaktivnější singletový. Jedná se vlastně o otočení spinu [2].

Reakce singletového kyslíku s mastnou kyselinou je až 1450 krát rychlejší oproti autooxidaci [1].

Oxidace hydroperoxydy - primární produkty autooxidace, odštěpují hydroxidový radikál za vzniku peroxidového radikálu. Nebo odštěpují hydroxydový radikál za vzniku alkoxylového radikálu [1].

Oxidace těžkými kovy – je iniciována hlavně kovy s vyšší valencí, Ni, Fe, Mn, Cr, Co.

1.1 Volné radikály

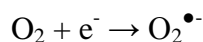
V organické hmotě živočišného nebo rostlinného původu běžně vzniká řada reaktivních látek. Jde o látky, které pohotově reagují s různými biologickými strukturami – mastnými kyselinami a lipidy, aminokyselinami, proteiny, mononukleotidy a polynukleotidy, ale i s jinými součástmi potravin, například koenzymy s nízkomolekulárními látkami, atd. [3].

Volné radikály jsou významnými činiteli, které mohou poškodit složky potravin a tím potravinu jako celek znehodnotit. Jejich nebezpečí spočívá hlavně ve vysoké reaktivnosti a z toho plynoucí řetězové reakce rozkladu látek.[3]

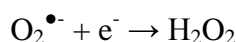
1.1.1 Vznik a reakce radikálů

Jádro atomu je složené z kladných protonů a neutrálních neutronů je obklopeno negativními elektrony. Elektrony zaujímají v molekulách energetické hladiny, zvané orbitaly. V každém orbitalu mohou být dva elektrony s opačným spinem. Pokud se v atomu nebo molekule vyskytuje aspoň jeden orbital s jedním nepárovým elektronem a nazývá se radikál [6].

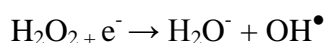
Přijetím jednoho elektronu se molekula kyslíku redukuje na **superoxidový** radikál:



Další molekula redukuje superoxid na peroxid vodíku:



Peroxid vodíku s elektronem se rozpadne na vodu a **hydroxylový** radikál:



Peroxidový radikál ROO[•] - vzniká při autooxidaci mastných kyselin. Radikál reaguje s řetězcem mastné kyseliny, ze kterého odebere vodík a následně vznikne hydroperoxid a dojde ke vzniku řetězové reakce.[6]

Alkoxylový radikál RO[•] - vzniká při následném rozkladu produktů autooxidace a zapojuje se do oxidace tuků.

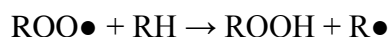
Vznik radikálů může zapříčinit iniciaci dalších řetězců reakcí. Obecně bývají radikály vysoce reaktivní, protože si snaží doplnit chybějící párový elektron, a tak jsou schopny se

navázat na jinou molekulu, nebo odebrat či přidat elektron jiné molekule. Následná radikálová reakce se propaguje do okolí. Radikálovou reakci ukončí terminace [1,6].

1.2 Autooxidace

Autooxidaci může iniciovat jediný volný radikál mastné kyseliny, který vznikl účinkem ozáření ultrafialovým zářením (UV), vlivem teploty nebo přítomností některých kovů. Vzniklý radikál se sloučí s molekulou kyslíku za vzniku peroxidového radikálu, který je velmi reaktivní a odštěpí radikál vodíku z další mastné kyseliny a tímto dojde k řetězové reakci. Při nízkém parciálním tlaku kyslíku vznikají radikály mastných kyselin a rekombinují se v terminační fázi. Při vyšším tlaku vznikají peroxidové radikály a reagují v terminační fázi s dalšími peroxidy i radikály mastných kyselin [1,7].

Autooxidační reakce u mastných kyselin



K autooxidaci dochází při zpracování a skladování potravin. Velkou roli zde hraje teplo a přístup světla. Při běžných teplotách dochází k oxidaci vzdušným kyslíkem pouze u nenasycených kyselin. Za vyšších teplot dochází k autooxidaci i u nasycených mastných kyselin [1,8].

U nenasycených mastných kyselin se snadno odštěpuje vodík z uhlíku vedle dvojné vazby. Vznikají hydroperoxydly a dvojná vazba se zpravidla posune o jeden uhlík. U dienových kyselin probíhá reakce mezi dvojnými vazbami. U C-18 uhlíkaté kyseliny by se jednalo o C-8 a C-11 uhlík, produkty reakce jsou hydroperoxydly s konjugovanými dvojnými vazbami. Během reakce může nastat izomerizace, a tím i zvýšení počtu kombinací produktů.

Nasyčené mastné kyseliny reagují s kyslíkem za odštěpení vodíku na třetím uhlíku od skupiny COOH [1,5].

Štěpení vazeb u nasycených mastných kyselin vyžaduje značné množství aktivační energie. K těmto reakcím dochází zejména při smažení, pečení a zpracovávání při teplotách nad 150°C. Radikály se mohou s výjimkou posledního uhlíku vytvořit na všech uhlících, z toho plyne velká variabilita konečných produktů [1, 5].

Produkty autooxidace mohou dále reagovat za vzniku nežádoucích látek, které mohou negativně ovlivňovat organoleptické vlastnosti potravin, může se jednat o aldehydy, těkavé polymery, kyseliny, apod. [5].

1.3 Žluknutí tuků při skladování

Při skladování tuků a potravin s vysokým obsahem tuků dochází ke žluknutí tuků, které má za následek zhoršování organoleptických vlastností [1].

Žluknutí hydrolytické - Při hydrolýze tuků působením enzymů lipáz se uvolňují mastné kyseliny, které jsou většinou sensoricky nepostřehnutelné. Výjimku ale tvoří mastné kyseliny s kratším řetězcem (4 – 10 C), například kyselina máselná. Důsledkem jejich zežluknutí jsou změny organoleptických vlastností – žluklá chuť a vůně, vznik těkavých karbonylových látek (výjimky tvoří fermentované masné výrobky a některé druhy sýrů, kde jsou tyto změny požadovány) [1,9].

Žluknutí oxidační – oxidační žluknutí způsobují enzymy lipoxygenázy. Primární produkty autooxidace za vzniku hydroperoxidů se neprojevují změnou organoleptických vlastností, ale jejich rozkladem vznikají těkavé produkty, hlavně aldehydy, které jsou nositeli žluklé chuti. Proto např. u vepřového sádla existuje vztah mezi obsahem aldehydických oxidačních produktů a organoleptickými vlastnostmi. Aldehydy za přítomnosti bílkovin a jiných nelipidových složek snadno přecházejí v jiné sensoricky aktivní látky [1,10].

Žluknutí ketonové - Ketonové žluknutí je typické pro mléčné tuky nebo kokosový tuk. Jeho příčinou je činnost mikrobiálních enzymů, které oxidují nižší mastné kyseliny za odštěpení karboxylové skupiny a vzniku methylketonů, které dodávají tuku charakteristickou květinovou vůni [1].

Chuťová reverze

Je charakteristická pro oleje s vyšším obsahem kyseliny linolové (olivový, řepkový). Projevuje se v době, kdy v oleji je ještě malý výskyt hydroperoxidů mastných kyselin. Nositeli vzniklého pachu po trávě a fazolích jsou různé sloučeniny vznikající rozkladem hydroperoxidů. Tato vada lze odstranit rafinací, ale po čase se tato vada znovu objeví, proto se tomuto žluknutí říká reverzní [1].

1.4 Oxidace singletovým kyslíkem

Singletový kyslík vzniká excitací (fotosenzibilizací) tripletového kyslíku, který reaguje s dvojnými vazbami mastných kyselin. Singletový kyslík se naaduje na dvojnou vazbu za vzniku nestabilních produktů, které se okamžitě rozkládají na příslušné hydroperoxy. Současně vzniká hydroperoxid reakcí s vodíkovým atomem methylenové skupiny u karboxylového konce [1,5].

Mezi fotosenzibilizátory patří látky, které katalyzují oxidaci organických sloučenin vzdušným kyslíkem při ozáření viditelným světlem, atd. Působí jako transportéry absorbované energie, kterou předávají tripletovému kyslíku. Z látek přirozeně vyskytujících se v potravinách zde patří riboflavin, hemová barviva, chlorofyly a feofytiny. Z aditivních látek jsou to kumariny, potravinářská barviva, sulfidy a další [1].

2 ANTIOXIDANTY

Antioxidanty jsou látky, které prodlužují údržnost potravin tak, že je chrání před znehodnocením oxidací, jejímž projevem je žluknutí tuků a snadno oxidujících se látek [1].

Účelově byly antioxidanty použity při výrobě potravin před první světovou válkou. Zpočátku byly používány přírodní antioxidanty ve formě extraktů a směsí obsažených v kořenech, ovoci, zelenině. Poté se začaly využívat syntetické antioxidanty, které byly výhodnější z důvodů nižší ceny, nižšího použitého množství a vyššího antioxidačního účinku [2,4].

Živočišné tuky obsahují zpravidla méně nenasycených mastných kyselin než rostlinné oleje, ale neobsahují téměř žádné přírodní antioxidanty, které by brzdily jejich oxidaci, i když malé stopy mohou být přítomny [5].

Rostlinné oleje jsou obvykle bohaté na polyenové mastné kyseliny s více dvojnými vazbami. Proto se podstatně snáze oxidují. Obsahují přírodní antioxidanty, nejčastěji tokoferoly. Ale je žádoucí, aby se stabilita proti oxidačním reakcím ještě zvýšila. K tomu účelu byly již před několika desítkami let vyvinuty a úředně schváleny některé syntetické antioxidanty. Jejich výhodou je, že jsou chemicky čisté a mají vždy stejné složení, jsou relativně levné, účinné v relativně malých dávkách a zdravotně nezávadné [5].

2.1 Dělení antioxidantů

Antioxidanty se rozdělují podle různých kritérií podle původu, podle mechanismu působení, podle chemického složení [1].

Podle původu na: [1]

- Přírodní – extrakty a směsi získané například ze zeleniny (cibule, mrkev, česnek), bylin, koření (rozmarýna, kmín), ovoce, obilovin (oves), olejnin (olivy).
- Přírodně identické – synteticky tokoferoly, askorbová kyselina,...
- Syntetické – BHA, BHT, galláty,...

Z přírodních antioxidantů jsou jako aditiva povoleny tokoferoly, askorbová kyselina, které jsou přírodně syntetické, a extrakty z koření (rozmarýna, oregano, šalvěj). Přírodní antio-

xidanty, které se vyskytují běžně jako přirozené součásti tuků a silic, nemají konstantní složení a jejich získávání z těchto zdrojů je ekonomicky nevýhodné [7].

Syntetické antioxidanty jsou průmyslově vyráběné sloučeniny.

Podle struktury [1]:

- Fenolové (tokoferoly, fenolové antioxidanty, galláty, sloučeniny v potravinách a syntetické tokoferoly)
- Endioly (kyselina askorbová, kyselina erythorbová a jejich soli a jiné deriváty)
- Jiné látky (amidy, kurkuminoidy, alkaloidy rostlin, flavonoidy,...)

Antioxidanty ovlivňují proces oxidace lipidů a jiných oxilabilních látek tak, že [1]:

- Reagují s volnými radikály (primární antioxidanty) nebo redukují již vzniklé hydroperoxydy (sekundární antioxidanty)
- Váží do komplexů katalyticky působící kovy
- Reagují s přítomným kyslíkem

Tab. 1: Seznam povolených antioxidantů v ČR [1]

E297	Fumarová kyselina
E300	Askorbová kyselina
E301	Askorbát sodný
E302	Askorbát vápenatý
E304	(i) askorbylpalmitát, (ii) askorbylsteárat
E306	Přírodní extrakt s vysokým obsahem tokoferolů
E307	α -tokoferol
E308	β -tokoferol
E309	γ -tokoferol
E310	Propylgallát
E311	Oktylgallát
E312	Dodecylgallát
E319	Tercbutylhydrochinon (TBHQ)
E320	Butylhydroxyanisol (BHA)
E321	Butylhydroxytoluen (BHT)

2.2 Přírodní antioxidanty

Antioxidační aktivitu vykazuje mnoho rostlinných materiálů používaných v potravinářství. Po staletí používané metody k prodloužení trvanlivosti pomocí různých bylin a koření. Mezi nejúčinnější patří rozmarýna, šalvěj, tymián, hřebíček, kurkuma a mnohé další. Mají však omezené použití, protože mohou vykazovat charakteristické znaky pro danou surovinu, například kurkuma dodává potravinám svou nezaměnitelnou chuť, vůni a barvu [1,12].

K přírodní antioxidantům se řadí [1]:

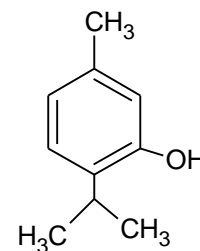
- Fenoly
- Fenolové kyseliny a jejich deriváty
- Lignany
- Kurkuminoidy
- Diterpeny a chinony
- Triterpeny a steroly
- Flavonoidy
- Alkaloidy
- Sírné peptidy a proteiny
- Ostatní (vitamíny, karotenoidy,...)

2.2.1 Fenoly

Tyto látky mají antioxidační a antimikrobní účinky. Vyskytují se jako složky koření a jako složky kouře při uzení. K nejvýznamnějším antioxidantům patří thymol, karvakrol a guajakol [1].

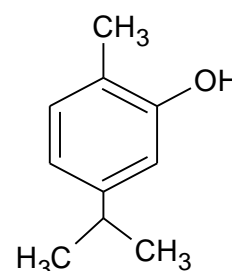
2.2.1.1 Thymol

5-methyl-2-(isopropyl)fenol, bílá krystalická fenolová látka, získávaná g/mol, má vysokou antioxidační aktivitu. Vzhledem k charakteristické chuti po tymiánu, je využití tymolu omezené. Přidává se hlavně do marinovaných mas, omáček, instantních polévek, a jiných vhodných instantních potravin.[11,14].



2.2.1.2 Karvakrol

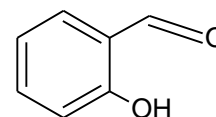
Karvakrol je 5-isopropyl-2-methylfenol, bílá krystalická látka, s charakteristickým aroma, získávaná z tymiánového, saturejkového nebo oreganového oleje, případně vyráběna synteticky. Molární hmotnost $M_r = 150,22$ g/mol, vysoká antioxidační aktivita.



Používá se pro prodloužení trvanlivosti rybího masa, divočiny, a různých specialit států na jihu Evropy, směsí bylinných čajů a další. V extraktech z těchto bylin bývají i minoritní složky, které mají také antioxidační účinky. Karvakrol má v nepolárních směsích 50% účinek v porovnání s BHT. V polárních směsích je jeho antioxidační účinek srovnatelný s BHT [15,16].

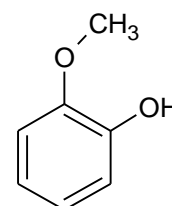
2.2.1.3 Salicylaldehyd

Salicylaldehyd je 2-hydroxybenzaldehyd, světle až tmavě červená olejovitá tekutina, s hořkomandlovou příchutí, složka kouře používaného k uzení. Molární hmotnost $M_r = 122,12$ g/mol, vysoká antioxidační aktivita, do některých potravin se přidává jako složka udících kapalin[14].



2.2.1.4 Guajakol

Guajakol je 2-methoxyfenol, bezbarvá až nažloutlá olejovitá tekutina, kouřové chuti, slabý antioxidant, častěji ale funguje jako prooxidant. Účinnější jsou terc.alkylderiváty guajakolu, eugenol, isoeugenol, diisoeugenol. Molární hmotnost $M_r = 124,5$ g/mol. Využívá se v masné výrobě [6,17].



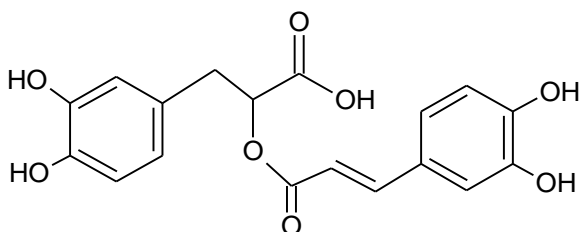
2.2.2 Fenolové kyseliny a jejich deriváty

Tyto sloučeniny vykazují primární antioxidační aktivitu, která je závislá na počtu hydroxylových skupin v molekule antioxidantu. Převážně se vyskytuje kyselina benzoová a její deriváty například kyselina salicylová, kyselina skořicová a její derivát kyselina kávová a další [1].

2.2.2.1 Estery kyselin a jejich směsi s kyselinami

2.2.2.1.1 Rosmarinová kyselina

Ester kyselin 3,4-dihydroxyskořicové (kávové) a 2-hydroxy-3-(3,4dihydroxy-fenyl)propionové [1]. Červenooranžový prášek, rozpustný ve vodě a většině rozpouštědel. Molární hmotnost $M_r = 360,31$ g/mol. Vyskytuje se hlavně v majoránce, která se přidává do řady výrobků masného původu, do dresinků, marinád a jiných ochucujících směsí.[1,19].



2.2.2.1.2 Depsidy

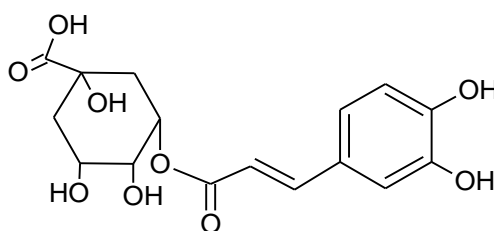
Depsidy jsou nejběžnějšími estery fenolových kyselin. Nejvíce zastoupeny jsou depsidy odvozené od kyseliny chinové, například velmi rozšířena kyselina chlorogenová. Názvem chlorogenová kyselina se označují všechny přírodní estery odvozené od chinové kyseliny. Dále se vyskytují depsidy odvozené od kyseliny šikimové, což je třeba kyselina daktylifero-rová vyskytující se v datlích.

Například v zelené a pražené kávě se vyskytuje více než 30 různých esterů hydroxyskořicových kyselin. Mezi nejvíce zastoupené patří depsidy chinové kyseliny s kávovou kyselinou nebo šikimové kyseliny s kávovou kyselinou.

Depsidy můžeme rozlišovat podle druhu a počtu molekul vázané chinové kyseliny [1]:

- Kaffeoylchinové kyseliny
- *p*-kumaroylchinové kyseliny
- feruloylchinové kyseliny
- dikaffeoylchinové kyseliny
- feruloylkaffeoylchinové kyseliny

Chlorogenová kyselina je zástupcem 3-depsidů odvozených od chinové kyseliny. Vyskytuje se v převážné míře v kávě, bramborech a podobných plodinách. Molární hmotnost $M_r = 360,31$ g/mol. Chlorogenová kyselina je v kávě nejvíce zastoupena z hydroxyskořicových kyselin. Chlorogenová kyselina se vyskytuje v bramborech v množství 100 – 200 mg.kg⁻¹, toto množství ale značně kolísá v závislosti na odrůdě, způsobu pěstování a stáří plodin. Ve vařených bramborech toto množství klesá asi o 70% [1,20,21].

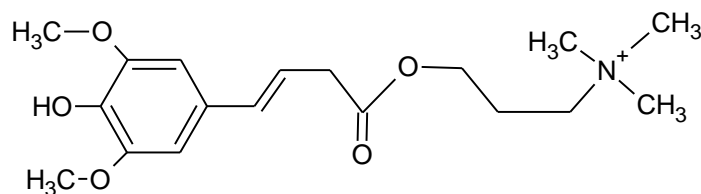


2.2.2.2 Glykosidy

Glykosidy s antioxidačními účinky jsou například látky vznikající v klíčcích brukvovitých rostlin ze sinapinu. Mezi další látky patří verbaskosid, který je odvozen od 3,4-dihydroxyfenylethanolu, vyskytující se v olivách a divizně. V čekance se dikaffeoylvinná kyselina a estery cholinu s kyselinou sinapovou, nazývané sinapiny [1].

Sinapiny jsou látky s hořkou svíravou chutí, vyskytují se v semenech brukvovin. Mají nižší antioxidační aktivitu než srovnatelné fenolové kyseliny [1].

Hydroxytyrosol, 3,4-dihydroxyfenylethanol, je jedním z hlavních a nejzajímavějších fenolických sloučenin přítomných v olivách, se známou vysokou úrovní antioxidační aktivity. Tato sloučenina je možno nalézt v olivovém oleji, v monomerní a vázané formě, jako oleuropein, verbaskosid [24].



Sinapin

2.2.2.3 Amidy

Amidy fenolových kyselin jsou vysoce aktivní antioxidanty, řadí se mezi alkaloidy s fenolovou strukturou. V ovsu setém se vyskytuje asi 40 cinnamoylanthranilových kyselin. Hlavní sloučeninou je avenanthramid 1, který je odvozen od ferulové, kávové, sinapinové a anthranilové kyseliny. Asi 6% antioxidantů ovsu je odvozeno od kávové kyseliny. Avenanthramidy se vyskytují pouze v ovsu setém. Ve srovnání s α -tokoferoly jsou při ochraně tuků pomalejší, ale jejich účinek trvá déle. Tento jev je dán tím, že α -tokoferoly po určité době přechází na produkty bez antioxidační aktivity. Vzhledem k tomu, že avenanthramidy jsou sloučeniny fenolového charakteru, mohou vytvářet dimery nebo polymery s antioxidační aktivitou, tímto by měla být vysvětlena, delší antioxidační aktivita. Avenanthramidy mají vliv na čerstvou chuť ovesných výrobků [27].

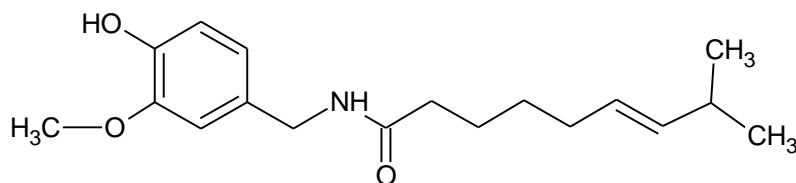
Avenanthramidy lze syntetizovat kondenzační reakcí s kyselinou chloroctovou s příslušnými volnými anthranilovými kyselinami v přítomnosti pyridinu. Takto získané avenanthramidy se přečistí a jejich struktura se ověří chromatograficky [28].

Avenanthramidy mají ve srovnání s BHT vyšší antioxidační aktivitu o 1,5 až 62 krát. Synergicky působí hlavně s kyselinou askorbovou. V potravinách se avenanthramidy vyskytují jako součást ovesných vloček, ovesných krupic nebo ovesného mléka. Synteticky se pro průmyslové využití zatím nevyrábějí [28].

Obsah avenanthramidů v ovsu je závislý na odrůdě, podnebí, agrikultuře a stupni zralosti. Zelený oves, ze kterého se získává ovesné mléko, má vyšší obsah avenanthramidů [28].

V černém pepři má antioxidační aktivitu amid, jehož prekurzorem je tyramin a ferulová kyselina. Aktivním antioxidantem je také amid odvozený od piperinu, ale na rozdíl od něj je bez pachu a nevyvolává pálivý dojem, čímž se rozšiřuje možnost jeho použití v potravinách [1,12].

Mezi vanillylamidy patří například kapsaicin ($M_r = 305,41$ g/mol) a dihydrokapsaicin ($M_r = 307,41$ g/mol), což jsou látky pálivého charakteru a řadí se mezi alkaloidy. Podobnou látkou je kapsaicinol, který nevyvolává pálivý dojem, ale je rovněž účinným antioxidantem. V černém pepři se vyskytuje amid ferulové kyseliny, který má rovněž antioxidační účinky [1,12].



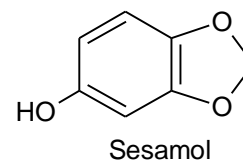
Kapsaicin

2.2.3 Lignany

Lignany jsou fenolové sloučeniny s 18 uhlíky v molekule. Jsou to dimery složené ze dvou fenylypropanů. Podle stupně oxidace lze rozeznat [1]:

1. Diarylbutanoidy (lignany) – deriváty butanu
2. Cyklo-lignany – deriváty naftalenu a tetrahydronaftalenu
3. Bisepoxilignany – deriváty 3,7 dioxabicyklooktanu

Významnými lignany jsou bisepoxilignany, například sesamin, sesamolín a hlavně sesamol, který má účinky srovnatelné s BHA nebo BHT. V semenech sezamu je obsažen v malém množství, ale ve větším množství vzniká při rafinaci sezamového oleje (zejména při bělení) a kulinárních úpravách potravin na sezamovém oleji. [1].

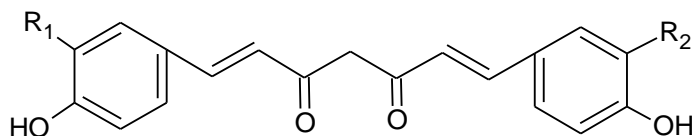


Sesamol

2.2.4 Kurkuminoidy

Mezi kurkuminoidy se řadí žluté pigmenty obsažené v kořenu kurkumy, kurkumin (E100), demethoxykurkumin a bisdemethoxykurkumin, tzv. diarylheptanoidy. Nižší homology,

diarylpentanoidy, pocházející z příbuzného druhu kurkumy jsou také účinné antioxidanty. Tyto komplexy mají oranžovou barvu s charakteristickým aroma [1].



pigmenty kurkumy; kurkumin $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3$,

demethoxykurkumin $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{H}$,

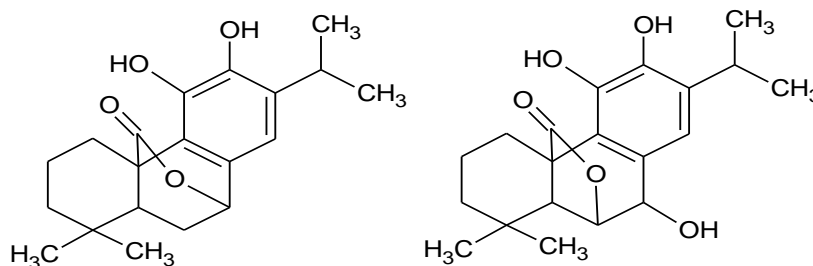
V zázvoru jsou vysoce aktivní gineroly, shogaoly, zingeron a kassumuniny A a B. V příbuzném druhu zázvoru se vyskytují fenylobutenoidy kassumunin A, B a C, spolu s kassumunariny [18].

Základní oleje a pryskyřice získané ze zázvorových oddenků jsou velmi hodnotné produkty zodpovědné za charakteristickou vůni zázvoru a ostrost. Oleje a pryskyřice jsou používány v mnoha potravinách, nealkoholických nápojích a lihovinách [22]

Antioxidanty získané ze zázvoru jsou sice účinnější než BHA, ale BHT a galláty mají vyšší antioxidační aktivitu [22].

2.2.5 Diterpeny a chinony

Mezi nejméně aktivní antioxidanty patří diterpeny karnosová kyselina a karnosol, které se získávají z rozmarýny a šalvěže. Vzhledem k nestálosti karnosové kyseliny je mnohem častější výskyt jejích derivátů karnosolu nebo rosmanolu a rosmarinové kyseliny. Rozmarýnové antioxidanty jsou synergisté tokoferolů, a účinkují jako regeneráty tokoferoxylů na tokoferoly. Jsou aktivnější synergisté než kyseliny citronová a rosmarinová. Karnosol a rosmanol mají silnější antioxidační aktivitu než tokoferoly, BHA a BHT [12,36].



Karnosol, rosmanol,

2.2.6 Triterpeny a steroly

Jedná se triterpenové kyseliny, např. kyselina oleanolová, betulinová a ursulová, triterpenové alkoholy, serratol, heliant, β -amyryl, a jejich saponiny, které se vyskytují v chřestu, luštěninách, citrusech, rakytníku a česneku) [18,31].

Malou antioxidační aktivitu mohou vykazovat fytosteroly, z nichž nejaktivnější je avenasterol, který se vyskytuje v nezralém ovsu. [18].

Fytosteroly obsažené v rakytníkovém oleji se vyskytují sloučeniny lanosterol, sitosterol, Δ^5 -avenasterol, β -amyryl, α -amyryl a mnoho dalších. Jeho žluté až červené bobule se v některých severských evropských zemích požívají pro výrobu sirupů a šťáv [31].

2.2.7 Flavonoidy

Flavonoidy se vyskytují v rostlinných materiálech, v zelenině, v ovoci, v koření a v pochutinách. Flavonoidní látky jsou primárními antioxidanty. Důležitý pro antioxidační aktivitu je počet hydroxylových skupin v molekule a jejich poloha. Aktivními látkami jsou všechny dihydroxyderiváty s hydroxylovými skupinami na třetím a čtvrtém uhlíku na vedlejším kruhu. Přítomnost další hydroxylové skupiny antioxidační účinek posiluje. Mezi tyto látky patří například robinetin, myricetin, které jsou aktivnější než kvercetin a fisetin. Nižší aktivitu vykazují flavonoidy s jednou hydroxylovou skupinou. Dalšími důležitými funkčními skupinami jsou karbonylová skupina navázaná na čtvrtém uhlíku na hlavním kruhu a hydroxylová skupina na třetím nebo pátém uhlíku hlavního kruhu [1].

Mezi flavonoidy patří i rozsáhlá skupina barviv antokyanů, které jsou obsaženy v ovoci a zelenině.

Antokyany

Antokyany (E163) jsou fenolové látky velmi proměnlivé v chemických a biologických vlastnostech. V ovoci a zelenině mají několik funkcí: vzhled (hlavně barva), chuť a aroma. Barevné flavonoidy jsou syntetizovány téměř všechny druhy zeleniny a lze je nalézt ve všech rostlinných organelách. Lze je také nalézt buď v nezměněném stavu nebo modifikovaných podobách v potravinářských výrobcích [38].

Antokyany absorbují světlo ve viditelné části spektra, a tím chrání lipidy před autooxidací.

Antokyanů jsou nejdůležitější skupinou ve vodě rozpustných pigmentů rostlinných tkání. Používají se jako barviva (červené, fialové, modré a černé) a antioxidanty v mnoha druzích potravin. Vyskytují se v lilku, meruňkách, kávě, kakau, v artyčoku, ostružinách [38].

Působí synergicky s kyselinou askorbovou, která antokyany chrání před oxidací [38].

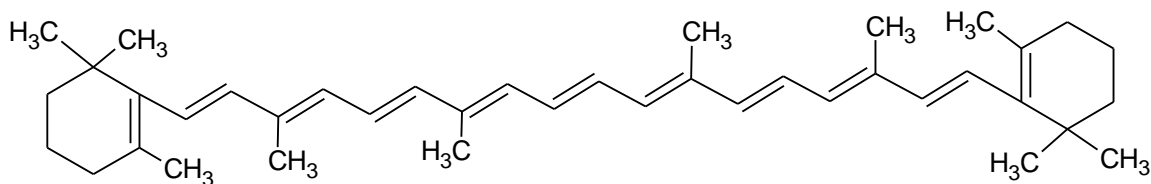
2.2.8 Karotenoidy

Karotenoidy jsou látky lipofilní povahy, nerozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v tucích. Mezi nejdůležitější karotenoidní antioxidanty patří β -karoten, lykopen, astaxanthin a zeaxanthin [1].

Karotenoidy se vyskytují v rostlinných materiálech, například v mrkev, červená řepa, rajčata, špenát, mořské plody.

β -karoten

β -karoten (E160e) je nejrozšířenějším provitaminem v přírodě, který byl izolován již v 19. století a přesná struktura byla známa na počátku 20. století. Hlavními zdroji β -karotenu je mrkev, řepa, špenát, brokolice, ředkvičky [23].



Účinek jejich aktivity v bezvodém prostředí (homogenní tuky – sádlo, lůj, oleje) se liší od aktivity jiných antioxidantů, tokoferolů, fenolových antioxidantů.

Reakce s radikály

Při autooxidaci mastných kyselin vzniká jako jeden z vysoce reaktivních produktů hydroperoxidový radikál ROO•, který je zachycen konjugovaným systémem β -karotenu za vzniku rezonancí stabilizovaného systému, kde se rozštěpí na alkoxylové radikály a stabilizují se jako epoxidy, karbonylové sloučeniny a další [37].

β -karoten + ROO● → ROO-β-karoten● → RO● + β-karotenepoxid → polární produkty

Hlavními polárními produkty této reakce jsou epoxidy, neaktivní izomery β-karotenu a ketony, které bývají významnými aromatickými složkami potravin. V přítomnosti malého množství kyslíku je β-karoten účinnější, kdy stabilizovaný systém reaguje s dalším hydroperoxytem za vzniku produktů, s významem jako aromatické látky potravin [37].

β -karoten + ROO● → ROO-β-karoten● + ROO● → polární produkty

Karoteny mohou inaktivovat excitované molekuly kyslíku, jako je například singletový kyslík, který vzniká fotochemickou reakcí, enzymaticky nebo při autooxidaci lipidů. Reakcí β-karotenu se singletovým kyslíkem dojde ke zhášení singletového kyslíku a vzniku tripletového kyslíku a excitovaného β-karotenu [4,23].

β-karoten vykazuje synergismus s tokoferoly, které chrání před oxidací [37].

Lycopen

Lycopen (E160b) je acyklický karotenoid, který je tvořen osmi izoprenovými jednotkami. Ve většině potravin se vyskytuje v *alltrans* konfiguraci, což je jeho termodynamicky nejstabilnější forma. Je významnějším vychytávačem kyslíkových radikálů než ostatní karotenoidy. Zhášení singletového kyslíku může probíhat fyzikální i chemickou cestou. Chemická cesta vede až k destrukci molekuly lycopenu. Fyzikální cestou se přenesou excitační energie ze singletového kyslíku na molekulu lycopenu, kdy kyslík přechází do normálního stavu a lycopen do excitovaného tripletového stavu. Nadbytek uvolněné energie se rozptýluje ve formě tepla, čímž ovlivňuje interakce s okolními strukturami a molekula lycopenu přechází do původního stavu. Podobným způsobem reaguje s i s peroxidem vodíku [23].

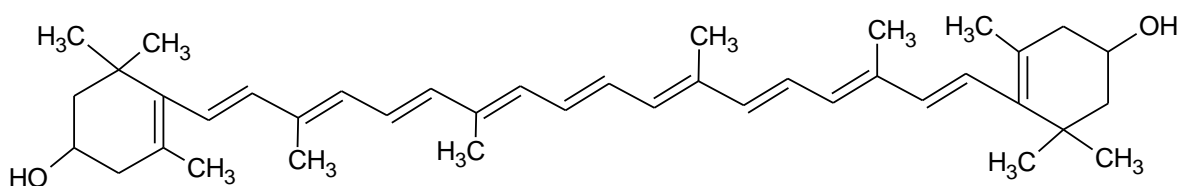
Vyskytuje se hlavně v rajčatech, vodním melounu.

Lutein

Lutein (E161b) se vyskytuje v tmavě zelené listové zelenině, jako je špenát, kapusta, brokolice, hrách, v dýni, v avokádu, v kukuřici, v aksamitníku vzpřímeném a ve vaječných žloutcích [1,23].

Jedná se o efektivní antioxidant. Lutein pohlcuje potenciálně škodlivé modré světlo a UV záření, a chrání tak před fotosenzibilizací [23].

Lutein byl také nalezen v extraktu z okvětních lístků aksamitníku vzpřímeného, kde byl navázán v esterové formě na různé typy mastných kyselin. Tyto estery mají vyšší antioxidační aktivitu a jsou stabilnější než volný lutein. Z extraktu aksamitníku se průmyslově získává lutein a jeho estery pro další potravinářské, farmakologické a kosmetické účely. Lutein a estery luteinu se používají jako potravinové doplňky, přírodní barviva a jako účinný antioxidant [39].



Astaxanthin

Astaxanthin se vyskytuje v mořských řasách, rybách (losos) a plodech moře. V mořských živočiších se nahromadil konzumací již výše zmíněných řas. V potravinách se vyskytuje hlavně jako diester, který je nejstabilnější v izolovaných pigmentech, které se používají v potravinářství jako barviva. Astaxantin a monoester samovolně přechází na tento diester. Účinně chrání lipidy před fotosenzibilizací, je asi 500x účinnější než tokoferoly [1].

2.2.9 Vitamíny s antioxidačními účinky

Mezi nejvýznamnější antioxidanty, patří vitamíny a jejich deriváty s antioxidačními účinky. Mezi tyto látky přírodního, ale i přírodně identického původu, se řadí tokoferoly, askorbová kyselina a β -karoteny [18].

2.2.9.1 Tokoferoly

Pod označení E306 jsou zařazeny přírodní extrakty s vysokým obsahem tokoferolu, E307 - α -tokoferol, E308 - β -tokoferol), E309 - γ -tokoferol. Nejúčinnější je δ -tokoferol [32]

Do této skupiny látek se řadí tokoferoly, které jsou monoethery hydrochinonů, a proto se snadno oxidují hydroperoxidy a jinými oxidačními činidly. Jsou zvláště účinné pro stabilizaci živočišných tuků, např. másla nebo vepřového sádla, protože ty neobsahují skoro žádné přírodní antioxidanty. Jsou také vhodné pro potraviny živočišného původu, např. masné výrobky nebo rybí produkty. Naproti tomu se pro rostlinné oleje příliš nehodí, protože ty

již obsahují přirozené tokoferoly v téměř optimálním množství, takže jejich další přídavek je již skoro bez účinku. Pouze ty oleje, kde je hlavním přirozeným antioxidantem tokoferol α , by se mohly stabilizovat přídavkem γ - tokoferolu. Většinou se k potravinám přidává syntetický α -tokoferol, který není na rozdíl od přírodního opticky aktivní. Někdy se přidává dražší směs získaná při dezodoraci surových rostlinných olejů, která obsahuje opticky aktivní tokoferoly. Bývá většinou bohatá na antioxidačně aktivnější γ -tokoferol [5].

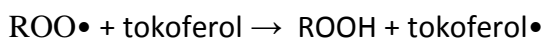
Přírodní tokoferoly jsou 1,5x účinnější než syntetické tokoferoly. Vyskytují se v rostlinných materiálech a v tucích, kde jsou ve volné i esterifikované formě (acetáty, sukcinát, nikotínát) [1,23].

V potravinových lipidech je antioxidační aktivita tokoferolů závislá na mnoha faktorech. Hlavním faktorem je zastoupení nenasycených mastných kyselin. Záleží také na zastoupení jiných antioxidantů, jako je askorbylpalmitát, který s tokoferoly působí synergicky v emulzích, a BHT. Záleží také na stabilitě tokoferolových radikálů [1].

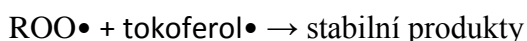
Na aktivitu tokoferolů působí hlavně teplota, přítomnost kyslíku a stabilita radikálů tokoferolů. Při teplotách okolo 80°C a přítomnosti kyslíku, působí antioxidačním efektem již pouze δ -tokoferol. Pořadí antioxidační aktivity [18]:

δ -tokoferol > γ -tokoferol > β -tokoferol > α -tokoferol

Tokoferoly reagují s řadou volných radikálů, včetně aktivních forem kyslíku. Jedna molekula tokoferolu může reagovat se dvěma molekulami hydroperoxylového radikálu. Autooxidaci inhibují tím, že reagují s hydroperoxidovými radikály lipidů za vzniku hydroperoxidů a radikálů tokoferolů, čímž přerušují řetězovou radikálovou reakci již v propagační fázi [1].



V terminační fázi autooxidační reakce se tokoferol stabilizuje nevratnou reakcí s jinými radikály. Nejčastěji s peroxylovým radikálem.



Tokoferoly také mohou reagovat se singletovým kyslíkem, buď tak, že s ním reaguje za vzniku různých oxidačních produktů, nebo jej zhasí podobně jako β -karoten.

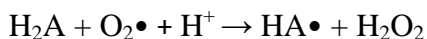
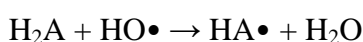
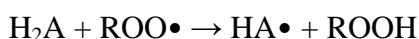
ADI tokoferolů je 0,15 – 2 mg. Kg⁻¹ tělesné hmotnosti [34].

2.2.9.2 Askorbová kyselina a její deriváty

Vitamin C (E300, E304) je důležitý antioxidant působící v potravinách, kde snadno inaktivuje reaktivní kyslíkaté radikály, a tím efektivně chrání ostatní substráty před oxidativním poškozením. Působí rovněž jako kooxidant při regeneraci tokoferolů, přičemž se mění na askorbylový radikál. Tato jeho funkce je potenciálně velmi důležitá, neboť tak zabraňuje prooxidačnímu působení α -tokoferolu [37].

Kyselina L-askorbová (H_2A) má díky svým vlastnostem široké použití jako potravinářské aditivum především v konzervárenství, v technologii masa, tuků a cereálií. Jako antioxidant se používá ve vodě rozpustný askorbát sodný a lipofilní estery nasycených mastných kyselin, askorbylpalmitát a askorbylsteárat, které současně inhibují tvorbu nitrosaminů v nakládaném mase a masných výrobcích [37].

Reakce kyseliny askorbové a peroxidovým nebo alkoxylovým radikálem lze znázornit následující reakcí [37]:



Vzniklý askorbylradikál ($HA\bullet$) již není schopen vyvolat další reakci a rozpadá se na kyselinu askorbovou a dehydroaskorbovou [37].

Kyselina askorbová také může reagovat s toxickými formami kyslíku, jako je hydroxylový radikál, superoxidový radikálem nebo singletovým kyslíkem. Všechny tyto typy reakcí mají za následek zpomalení oxidace lipidů [37].

Kyselina L-askorbová je obecně účinnějším antioxidantem použije-li se v kombinaci s tokoferoly. Ty potom přednostně reagují s volnými radikály lipidů. Vzniklé radikály tokoferolů jsou na fázovém rozhraní tuk-voda redukovány zpět na tokoferoly kyselinou L-askorbovou [23,37].

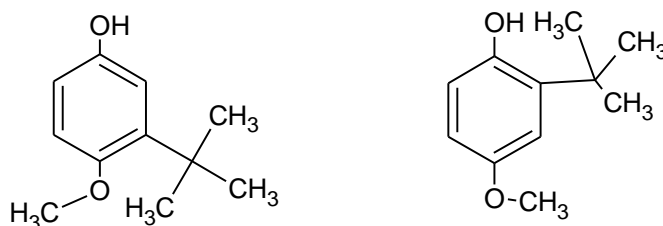
ADI askorbové kyseliny nemá limitní omezení. U askorbylsteáratu a askorbylpalmitátu je ADI 1,25 mg / kg tělesné hmotnosti [34].

2.3 Syntetické antioxidanty

Jedná se hlavně o sloučeniny fenolového typu a méně používané (pro značnou toxicitu) sloučeniny s dusíkatým heterocyklem nebo dihydrochinolinové sloučeniny. Mezi syntetické antioxidanty povolené v ČR patří BHA, BHT, TBHQ, galláty a fumarová kyselina.

2.3.1 BHA

Jde o směs dvou isomerů, 90% tvoří 3-tercbutyl-4-hydroxyanisol a 10% tvoří 2-tercbutyl-4-hydroxyanisol (E320), je to bílá voskovitá látka, s molární hmotností $M_r = 180,25$ g/mol. BHA je účinný hlavně v materiálech obsahujících mastné kyseliny, s kratším řetězcem, a v ochraně arómat a silic [1,11].



2- a 3-tercbutyl-4-hydroxyanisol

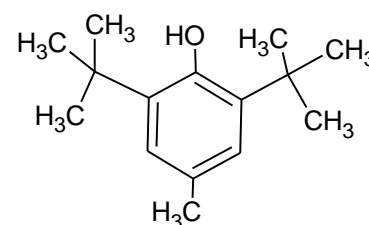
BHA vykazuje synergismus s BHT a galláty. Má vyšší *carry through* efekt než BHT, tzn., že je účinný jako antioxidant i po tepelném zpracování [1].

Během oxidace lipidů u něj dochází k degradaci na nižší produkty, kterými jsou dimery, bifenyly a jejich ethery), které mají antioxidační účinky. [1]

Využití BHA je hlavně v pekárenství, cukrářství, masné výrobě, tukovém průmyslu, výrobě nealkoholických nápojů, žvýkaček, snídaňových cereálií, výrobků z ořechů, koření, sušených polotovarů, kosmetiky, aj.[11]

Do potravin lze přidat maximálně 400 mg/kg, přičemž ADI pro BHA je 0,5mg /kg tělesné hmotnosti [34].

2.3.2 BHT



Butylhydroxytoluen (E321), 3,5 - ditercbutyl – 4 - hydroxytoluen, bílá krystalická látka s mírným fenolovým arómatem. Molární hmotnost $M_r = 220,34$ g/mol [1].

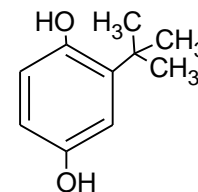
Vytváří synergické směsi s BHA. Oproti BHA má vyšší účinnost v živočišných tucích. Mezi významné produkty degradace patří 3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzaldehyd a 3,5,3',5' - tetratercbutyl-4,4'-dihydroxy-1,2-difenylethan , které se vyznačují vyšší antioxidačním účinkem než původní BHT [13].

Používá se ve výrobě snídaňových cereálií, másla, bramborových lupínků, olejů a margarínů, a při zpracování mořských plodů pro ochranu přítomných lipidů [11].

Do potravin lze přidat maximálně 400 mg/kg, přičemž ADI pro BHT je 0,125 mg / kg tělesné hmotnosti [34].

2.3.3 TBHQ

tercbutylhydrochinon, 2-tercbutylhydrochinon (E319), je bílá až hnědá krystalická látka s charakteristickým aroma. Molární hmotnost $M_r = 166,22$ g/mol. Vykazuje synergismus s BHA, s nímž má i srovnatelný *carry through* efekt, a s kyselinou citronovou [1].



Všechny degradační produkty TBHQ vykazují antioxidační efekt, z nichž 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-5-benzofuranol a 2-(2-hydroxy-2-methyl-1-propyl)hydrochinon vykazují antioxidační aktivitu ještě větší než původní TBHQ. [1]

Přidává se do tuků na smažení, uzenin, sušeného masa, jako ochrana snídaňových cereálií, margarínů a při zpracování drůbežího masa. [11]

Do potravin lze přidat maximálně 400 mg / kg, přičemž ADI TBHQ je 0,2mg / kg tělesné hmotnosti [34].

2.3.4 Galláty

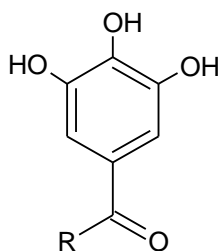
Jedná se o estery kyseliny gallové (E310, 311, 312). Z nichž nejvýznamnější jsou propylgallát, oktylgallát a dodecylgallát. Jsou to bílé krystalické látky s charakteristickým aroma, značně polární povahy. Proto je více využíván v bezvodých tucích a tucích živočišného původu. Propylgallát je využíván v tucích, které nejsou určeny pro smažení nad 190°C,

protože je nestálý a má slabý *carry through* efekt. Používá se vždy s chelatačními činidly, např. kyselinou citronovou [1].

Galláty se mohou do potravin přidávat v množství maximálně do 400 mg/kg, přitom ADI pro galláty je 0 – 0,25 mg / kg tělesné hmotnosti [34].

Galláty vykazují synergismus s BHA, kdy mimo produkty degradace vznikají i smíšené dimery s aktivitou srovnatelnou s propylgallátem, a BHT, ale s TBHQ není použití povoleno [1].

V ČR jsou povoleny jako antioxidanty v omezeném množství pro tuky a oleje na smažení, sádlo, lůj, rybí tuk, drůbeží sádlo, směsi pro přípravu moučníků, sušené mléko pro automaty, přípravky pro polévky a vývary, studené omáčky, majonézy, koření přípravky, výrobky z ořechů, cereálie, sušené brambory a žvýkačky [31].



Propylgallát – R = OCH₂CH₂CH₃, Oktylgallát – R = OCH₂(CH₂)₆CH₃,
dodecylgallát – R = OCH₂(CH₂)₁₀CH₃

2.3.5 Fumarová kyselina (E 297)

(*E*)-but-2-endiová kyselina se vyskytuje ve všech živočišných a rostlinných organismech a v některých druzích hub. Používá se jako ochucovadlo a proti žluknutí másla, některých uzenin, sušeného mléka, chipsů a ořechů. Nežádoucí účinky nejsou známy. V ČR povoleno pro použití v trvanlivém pečivu, cukrářských výrobcích, náplních a ve sladkých omáčkách, některých nápojích, v instantních čajích a žvýkačkách [51].

2.3.6 Santokin

Santokin je sloučenina s dusíkatým heterocyklem, 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin, označuje se také jako EMQ nebo také ethoxykin. Kapalina žluté barvy,

molární hmotnost $M_r = 217,3$ g/mol. Z důvodů vyšší toxicity se používá jen v krmivářství, kosmetice a petrochemii. V ČR není povolen pro výrobu potravin, určených pro lidskou výživu [1,11].

2.4 Mechanismus působení antioxidantů

Antioxidant přidaný do reakční směsi inhibuje reakci tím, že interferuje na začátku reakce s tvorbou a nahromaděním aktivních přechodných radikálových zplodin. Jestliže je antioxidant přidán do reakční směsi až v pozdějších fázích, kdy se už vytvořila vysoká koncentrace těchto látek, může nastat případ, že už není schopen reakci zastavit [13].

Mechanismus a účinnost antioxidačního působení jsou ovlivněny přítomností reaktivních produktů autooxidace lipidů. Spotřeba antioxidantu je přímo úměrná rychlosti a obsahu vznikajících volných radikálů. Jejich účinnost je vyšší, jsou-li do chráněného substrátu přidány před rozvinutím vlastní oxidační reakce. Potravinu vystavenou oxidativnímu působení kyslíku jsou schopny chránit před další oxidací pouze vysoce účinné antioxidanty, rozkládající hydroperoxysloučeniny na neaktivní látky. Méně účinné antioxidanty a inhibitory nereagující s hydroperoxydy jsou účinné pouze tehdy, jsou-li přidány před začátkem reakce [13].

V mechanismu účinku fenolických antioxidantů hrají významnou roli i vodíkové vazby vytvořené intermediálně mezi funkčními skupinami obsaženými v oxidovaném substrátu, tj. hydroperoxydy, alkoholy, ketony nebo karboxylovými kyselinami a antioxidantem. Podrobným kinetickým rozbohem bylo prokázáno, že vznik vodíkových můstků snižuje reaktivitu antioxidantu v inhibičním procesu a musí být brán v úvahu v pozdějších fázích oxidace.[12]

2.4.1 Přeměny antioxidantů při inhibičním procesu

Znalost charakteru látek tvořících se z antioxidantu v průběhu inhibičního procesu je důležitá pro posouzení účinnosti, která není ovlivněna pouze způsobem, jakým probíhá základní reakce mezi peroxidickými látkami a antioxidantem. Na celém procesu se významně podílejí podle své povahy také reaktivní přechodné produkty a produkty přeměny.

V průběhu účasti antioxidantu na inhibiční reakci dochází k několika charakterově odlišným procesům, zvláště v primárních fázích přeměny [13]:

- Inhibitor se může rychle přeměnit na neaktivní látku
- Primární produkt si zachovává část antioxidační účinnosti a ztrácí ji po dalších reakcích.
- Primární produkt má vyšší aktivitu než původní forma.
- Některé produkty se mohou v synergickém systému cyklicky regenerovat.

Mechanismus přeměn může být odlišný v různých fázích oxidace podle obsahu hydroperoxysloučenin a vznik neúčinných produktů je katalyticky urychlován některými složkami směsi.

2.4.2 Synergie antioxidantů

Pojmem synergismus pro neaditivní působení antioxidantů, je označováno zesílení účinnosti inhibičních systémů, jehož mechanismus je odlišný podle povahy složek. Synergickou směs nemusí tvořit pouze antioxidanty; schopnost ovlivnit kladně působení primárního antioxidantu mají často látky, jejichž vlastní inhibiční činnost je zcela zanedbatelná. Používají se hlavně silné primární antioxidanty s polyfunkčními organickými sloučeninami, např. kyselina citrónová a její estery, aminokyseliny, fosfolipidy, kyselina askorbová, organické sírné sloučeniny, aminy, atd. [13].

Je možné rozeznávat:

1. homosynergismus – směs antioxidantů se stejným mechanismem.
2. heterosynergismus – směs antioxidantů s různými mechanismy.

Aktivita synergických systémů je ovlivněna podobně jako působení jednotlivých antioxidantů složením substrátu. Voda přítomná v tucích má spíše negativní vliv na působení synergických směsí [7].

Synergisté jsou relativně aktivnější, stejně jako antioxidanty při nižších koncentracích, při nichž se ještě neprojevuje inverze účinku.

Základní představou tohoto mechanismu je vznik hydroperoxidů a jeho následný rozklad na neaktivní látky pomocí druhé přítomné složky směsi. Tím je chráněn první antioxidant

před přímou oxidací hydroperoxidem, snižuje se rychlost reakce iniciované aktivními produkty rozpadu hydroperoxidu, současně se snižuje spotřeba prvé látky. Tímto mechanismem se řídí mnoho směsí dvou antioxidantů nebo směsi antioxidantu s látkami, jejichž vlastní účinek je slabý. [13]

3 STANOVENÍ ANTIOXIDAČNÍ AKTIVITY

Antioxidanty se přidávají do mnoha potravinářských produktů a jejich aktivita se může lišit v závislosti na teplotě, složení potravin, dostupnosti kyslíku, struktuře potravin. Teploty, při kterých je antioxidační aktivita požadována se liší použitím potravin, například u fritovacích olejů se tyto teploty pohybují od 180 – 200°C, a asi 5°C u výrobků (majonézy, omáčky,...), u kterých se předpokládá skladování v chladu [12].

Antioxidační aktivitu mohou významně ovlivňovat ostatní složky potravin, bílkoviny, sacharidy, minerální látky, vitamíny a voda. Proto se používají vhodné typy nebo směsi antioxidantů podle charakteru potravin [12].

Jednotlivé metody se stejným antioxidantem mohou mít jiné výsledky v závislosti na reakčním prostředí.[25].

Aktivitu antioxidantů lze měřit fyzikálními a chemickými metodami. Chemické metody jsou založeny na působení činidel, které s kyslíkovými radikály poskytují barevné produkty. Antioxidanty přidané do této směsi brání vytváření tohoto zbarvení nebo jej omezují. Intenzita těchto roztoků se poté měří spektrofotometricky [26].

Oxidační stabilita nebo trvanlivost do rozvoje žluknutí, je důležitým faktorem při zpracování a distribuce tuků, olejů a tuků v potravinách. Metody pro stanovení oxidační aktivity jsou proto nezbytné, zejména proto, že antioxidanty jsou hodnoceny podle účinnosti při zpomalování žluknutí v těchto výrobcích [5].

Mezi nejběžnější metody stanovení antioxidační aktivity patří DPPH, ORAC, FRAP, ABTS a galvinoxylková metoda a jiné další. Aktivitu lze měřit i elektrochemickou cyklickou voltametrií.

3.1 DPPH metoda

Tato metoda byla vyvinuta za účelem stanovení antioxidační aktivity pomocí stabilního radikálu 2,2-difenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Ke vzorku antioxidantu se přidává 96% etanolu a DPPH. Po čase, který je dán typem antioxidantu, se měří absorbance při 517 nm oproti 96% etanolu. Roztok mění barvu z fialové na žlutou, což je příčinou stabilizace DPPH na DPPH-H. U této metody se provádí slepý pokus a je nutno provést kalibraci

DPPH. Tato metoda je vhodná pro měření antioxidační aktivity lipofilních antioxidantů nebo pro vzorky s vysokým obsahem tuků. [25,42,43].

Tato metoda může být použita u vzorků, které nebyly předem extrahovány nebo koncentrovány ze vzorku, čímž podstatně šetří čas i náklady [25,30].

3.2 ORAC

ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity - Metoda měření antioxidační kapacity na principu zhášení fluorescence) je metoda, při které se hodnotí schopnost testované látky zpomalit nebo zastavit radikálovou reakci. Detekce je založena na úbytku fluorescence β -fykoeritrinu po reakci s hydroxylovými radikály [42,45].

3.3 TEAC

Trolox Equivalent Antioxidant Capacity – Stanovení antioxidační aktivity pomocí Trolox ekvivalentu. TEAC metoda využívá činidel, které pomocí iniciační reakce jiné látky přecházejí ve svou radikálovou formu, která je barevná a relativně stabilní. V přítomnosti antioxidačně aktivních složek extrahovaných ze vzorku potraviny se redukuje, a tím odbarvuje. Rychlost a míra odbarvení jsou úměrné antioxidační aktivitě vzorku. Aby vyjádření této antioxidační aktivity vzorku bylo standardní, stanovuje se shodným postupem TEAC v přítomnosti lipofilního askorbátu, Troloxu, gallátu, epikatechinu nebo jiných klasických antioxidantů [26,39,50].

Antioxidační kapacita se vyjadřuje jako poměr antioxidačního účinku vzorku k 1,0 mmol/l roztoku Troloxu - ve vodě rozpustného vitamínu E. Trolox je synteticky vyrobená látka strukturně podobná tokoferolům, ale není substituován na terpenickém řetězci, což jej tvoří polárnějším [50].

ABTS

(2,2-azinobis (3-ethylenbenzothiazolin-6-sulfonát). Reakcí diamonné soli a peroxidisíranu v poměru 2:1 vzniká radikálový kationt, který vytváří roztok zelenomodré barvy. Antioxi-

dační aktivita je přímo úměrná ubývající intenzitě zabarvení zelenomodrého roztoku, která se měří při 736 nm [42,44,45].

Upravená ABTS metoda je použitelná pro hydrofilní i lipofilní antioxidanty, včetně flavonoidů, karotenoidů. Upravuje se pro použití za nižšího pH, dosahuje tak větší stability. Odbarvování roztoku probíhá spíše za přítomnosti antioxidantů. Zpravidla poskytuje menší hodnoty než například FRAP a DPPH metody, které se provádějí současně. Tento jev nastává hlavně při měření antioxidační aktivity tmavých druhů ovoce, například ostružin a malin. Možné vysvětlení je, že anthokyany, které v těchto polodech tvoří podstatnou část antioxidantů, nereagují dostatečně rychle s ABTS radikálem. [36,43].

3.4 Galvinoxyllová metoda

Galvinoxyl je poměrně stabilní radikál, který zároveň přijímá elektrony i vodíkové radikály, aby se stabilizoval. Etanolvý roztok galvinoxylu je při 428 nm světla žlutý. V závislosti na přijetí elektronů se roztok odbarvuje a určuje se tak dynamika aktivity antioxidantu. Tuto metodu tak lze použít nejenom pro stanovení a porovnání antioxidační aktivity, ale i pro získání jiných konstant týkajících se konkrétního antioxidantu [33].

3.5 FRAP

Ferric Reducing Ability Plasma – metoda na měření antioxidační kapacity na principu redukce železa. Tato metoda patří mezi chemické metody zjišťování antioxidační aktivity. Princip této metody je měření redukční schopnosti antioxidantu v redoxních reakcích, redukovat oxid železitý na oxid železnatý. Ke stanovovanému vzorku s daným fosfátovým pufrům o pH=6 a 1% $[K_3Fe(CN)_6]$ se po dané době a dané teplotě přidá 10% kyselina trichloroctová. Poté se odebere z hladiny určité množství, které se nahradí destilovanou vodou a 0,1% $FeCl_3$. Intenzita zeleného zbarvení se porovnává s destilovanou vodou při 700 nm [26,28,30].

3.6 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je elektrochemická metoda, která indikuje schopnost látek odštěpovat elektrony. Na elektrodu je vkládán potenciálový pulz s určitou rychlostí polarizace a sledu-

jí se odezvy v roztoku. Výsledkem je cyklický voltogram, z kterého je možno zjistit, jak snadno poskytuje látka elektrony. Čím ochotněji je poskytuje, tím může být lepším antioxidantem [45].

3.7 Schaalův test (Shaal oven storage stability test)

Reálné podmínky při skladování potravin jsou podmíněny dobou skladování. Proto byl vyvinut pro laboratorní hodnocení Schaalův test. Tento test využívá zvýšené teploty při skladování asi při 40 – 60 °C, teplota se volí v závislosti na zkoumané složce. Pro tuky, pečivo a cukrovinky se používají vyšší teploty a pro potraviny obsahující éterické oleje nižší teploty. V určitých intervalech se sleduje změna peroxidového nebo benzidinového čísla, přírůstek hmotnosti, obsah těkavých látek. [49,51].

3.8 Metoda aktivního kyslíku (AOM – Active Oxygen Method)

Při této metodě se stanovovaný vzorek s antioxidantem zahřívá na 100 °C a proháná se jím kyslík do potřebného stavu oxidace. Podle množství spotřebovaného kyslíku při oxidaci se vypočte ekvivalentně antioxidační aktivita vzorku [26,51].

3.9 Metoda kyslíkové bomby

Používá se pro stabilní tuky a oleje (fritovací oleje a ztužené pokrmové tuky). Vzorkem se při teplotě 135 °C vhaní kyslík o tlaku $7,58 \cdot 10^5$ Pa. Tato metoda je až 10x rychlejší než metoda aktivního kyslíku. Dle skutečně spotřebovaného kyslíku pro oxidaci se ekvivalentně vypočte antioxidační aktivita antioxidantu [26,51].

3.10 DMPD metoda

Sloučenina DMPD (dimethylfenylendiamin) se působením železité soli převede na svou radikálovou formu, která je relativně stabilní a zároveň barevná,. Po přidání vzorku (zkoncentrovaného extraktu potraviny) se v přítomnosti redukčních faktorů radikál zhasí, a tím odbarvuje. Tato změna se hodnotí spektrofotometricky. Standardem je kyselina gallová, na

jejíž ekvivalentní množství se antioxidační aktivita vzorku přepočítává pomocí ekvivalentního množství standardu [26].

3.11 Lipidová peroxidace

Stanoví se celkový obsah produktů lipidové peroxidace jejich reakcí s kyselinou 2-thiobarbiturovou spektrofotometrickým způsobem. Stanovuje se vzorek s antioxidantem oproti vzorku bez antioxidantu. Zároveň se určuje intenzita zbarvení reakčního produktu thiobarbiturátu a malondialdehydu a míra ovlivnění lipidové peroxidace standardem. Výsledky se vyjadřují jako rozdíl v množství vzniklého v přítomnosti malondialdehydu a v přítomnosti testovaného vzorku a paralelně jako rozdíl v množství TBARS (Thiobarbituric Acid Reactive Substances) ze vzorku a v přítomnosti známého množství standardu. Antioxidační kapacita vzorku se vyjadřuje ekvivalentním množstvím standardu (mg / 100 g vzorku), které snižuje lipoperoxidaci v testovaném homogenátu ve stejné míře jako testovaný antioxidant [26].

ZÁVĚR

Antioxidanty jsou látky, které prodlužují údržnost potravin tak, že je chrání před znehodnocením oxidací, jejímž projevem je žluknutí tuků a snadno oxidujících se látek.

Antioxidanty se v potravinách vyskytují jako přirozené složky, například vitamíny, fenolické látky, flavonoidy, alkaloidy, barviva, silice, aj. Ale i jako aditiva, které mohou být přírodně identická i syntetická].

Přírodně identickými antioxidanty rozumíme látky, získané chemickými postupy (syntézou), které jsou chemicky identické s látkami přirozeně přítomnými ve zdrojích rostlinného či živočišného původu.

Syntetickými antioxidanty rozumíme látky, které jsou průmyslově vyráběny a přirozeně se nevyskytují, například BHT, BHA, TBHQ a galláty.

Oxidace je obecně považována za nejčastěji se vyskytující formu destrukce tuků, což vede k rozvoji žluknutí, nežádoucího arómatu a dalším reakcím, které způsobují snížení trvanlivosti a výživové hodnoty potravin.

Oxidační degradace lipidů může být zahájena aktivním kyslíkem a příbuznými druhy, které jsou mnohem aktivnější než tripletový kyslík molekul přítomných ve vzduchu. Vznik aktivnějších forem (radikálů) je podmíněn výskytem exogenních činitelů, například ultrafialové záření, teplo, ionizační záření.

Volné radikály jsou významnými činiteli, které mohou poškodit složky potravin a tím potravinu jako celek znehodnotit. Jejich nebezpečí spočívá hlavně ve vysoké reaktivnosti a z toho plynoucí řetězové reakce rozkladu látek.

Využívání antioxidantů v dnešní době stoupá z důvodů globalizace trhů. Na potraviny jsou kladeny vysoké kvalitativní požadavky. Kvalitu potravin mohou nežádoucí oxidační změny nepříznivě ovlivňovat. Složky potravin mohou během skladování, přepravy a prodeje podléhat nežádoucím změnám, které mohou celou potravinu znehodnotit. Antioxidanty prodlužují dobu trvanlivosti a tím i možnosti distribuce a prodeje díky svým vlastnostem účinně zabraňovat tvorbě volných radikálů, nebo odbourávají volné radikály vznikající při oxidaci potravin.

Vzhledem k rostoucímu trendu využívat antioxidanty přírodního původu se hledají nové zdroje antioxidantů nebo nové technologie pro zlepšení vlastností již známých antioxidantů. Některé antioxidanty mohou totiž výrazně ovlivňovat barvu nebo aroma potravin. Při

výrobě potravin se proto musí přihlížet k celkovému charakteru výrobku. Některé antioxidanty mají totiž velmi výraznou chuť, vůni nebo barvu.

Antioxidanty lze rozdělit na přírodní, přírodně identické a syntetické. K přírodním antioxidantům se řadí většinou různé extrakty nebo suroviny obsahující antioxidanty. Mezi přírodní antioxidanty patří například fenolické látky (thymol, karvakrol, guajakol, atd.), amidy (avenathramidy), estery fenolových kyselin (rosmanol, karnosol, chlorogenová kyselina), lignany (sesamol), kurkuminoidy (kurkumin, zingeron), flavonoidy a některé vitamíny. Přírodně identické antioxidanty se vyrábějí z důvodů omezených zdrojů přírodních antioxidantů, nebo kvůli příliš složité extrakci účinných látek z přírodních zdrojů. Jejich hlavní výhodou je relativní chemická čistota a nižší náklady na výrobu, ale někdy menší účinnost než přírodní antioxidant. Ve směsi přírodního antioxidantu se vyskytují různé izomery nebo opticky aktivní složky, které mají různou antioxidační aktivitu. Syntetické antioxidanty byly vyvinuty jako náhražky dražších přírodních a přírodně identických antioxidantů. Syntetické antioxidanty jsou vysoce účinné, ekonomicky výhodné a snášejí i vyšší teploty při technologických a kulinárních procesech.

Nevýhodou používání syntetických antioxidantů je výskyt alergií nebo vážnějších problémů (celkové snížení tělesné imunity, krvácení v důsledku absorpce vitamínu K) u citlivějších osob. U přírodních antioxidantů je hodnocení problematické, protože řada těchto látek je biologicky aktivními látkami. Některé mají protizánětlivé a protikarcinogenní účinky, některé chrání rostliny před virovými a mikrobiálními infekcemi, jiné mohou mít estrogenní nebo karcinogenní účinky, kvůli nimž se řadí mezi přirozené toxické složky potravin.

Antioxidanty by měly splňovat tyto požadavky – zdravotní nezávadnost, vysoká účinnost při použití přiměřeného množství, neměly by nepříznivě ovlivňovat celkový charakter potravin, chemicky stálé a neměly by výrazně zvyšovat náklady na výrobu potravin.

Antioxidační aktivita je důležitý ukazatel kvality antioxidantů. Antioxidační aktivita vyjadřuje jak účinný je antioxidant při vystavení účinku radikálů. Takto teoreticky lze zjistit, jak dlouho bude trvat antioxidační účinek přidaného antioxidantu v potravině během různých podmínek.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VELÍŠEK, J. *Chemie potravin 3*. 1.vyd. Tábor:Ossis, 1999. 368 s. ISBN80-902391-5-3
- [2] POKORNÝ, J. SCHMIDT, Š. Trendy použití přírodních antioxidantů pro stabilizaci tuků a olejů proti oxidačnímu žluknutí. *Vitaminy 2003 - Přírodní antioxidanty a volné radikály*. Pardubice, 2003, dostupný z www: http://www.vitamins.cz/archiv/2003/doc/I/L_31.doc
- [3] ŠTÍPEK, S. A KOLEKTIV. *Antioxidanty a volné radikály ve zdraví a nemoci*. Praha, GRADA, 2000. 320 s. ISBN 80-7169-704-4.
- [4] YOUNGSON, R. *Antioxidanty*. 1. Vyd. Praha: Jota, 1995. 143 s. ISBN 80-85617-56-0.
- [5] GORDON, M. Antioxidants and food stability, *Antioxidants in Food - Practical Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. část 1. s.7 -20, ISBN 978-1-85573-463-0.
- [6] ČERVINKA, O., DĚDEK, V., FERLES, M. *Organická chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1970. 1035 s..
- [7] POKORNY, J. Introduction, *Antioxidants in Food - Practical Applications*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. s. 1 – 3. ISBN 978-1-85573-463-0.
- [8] *Peroxidace lipidů* [online] C 2005 – 2007 [cit.2006-04-21], dostupný z <http://www.biology.estranky.cz/clanky/biochemie/peroxidace-lipidu>.
- [9] HRABĚ, J., VALÁŠEK, P., BŘEZINA, P. *Technologie výroby potravin živočišného původu*, 1.vyd. Zlín: Univerzita Tomáše bati ve Zlíně, 2006. 180S. 80-7318-405-2
- [10] www.agronavigator.cz
- [11] SMITH, J., HONG-SHUM, L. *Food Additives Data Book*. Massachusetts: Blackwell Publishing, 2003. ISBN 978-0-632-06395-6.
- [12] YANISHLIEVA, N. Inhibiting oxidation, *Antioxidants in Food - Practical Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. část 2. s 21 – 70. ISBN 978-1-85573-463-0.
- [13] POSPÍŠIL, J. *Antioxidanty*. 3.vyd. Praha: Academia, 1973. 392 s. ISBN 509-21-875.
- [14] www.answers.com/topic/

- [15] SAFAEI-GHOMI, J., EBRAHIMABADI, A.D., DJAFARI-BIDGOLI, Z., BATOOLI, H. *Food chemistry*, číslo 115, část 4, 2009, s. 1524-1528.
- [16] *The Merck index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. New Jersey: Whitehouse station, Merck&Co, 2006.
- [17] www.chemindustry.com/chemicals/556413.html
- [18] DAVÍDEK, J., JANÍČEK, G., POKORNÝ, J. *Chemie potravin*. Praha: SNTL, 1983, 629s.
- [19] ARMAREGO, W.L.F. *Purification of laboratory chemicals*. 4. vydání, Elsevier, 1996, ISBN 978-0-7506-3761-9
- [20] LACHMAN, J., HAMOUZ, K., ČEPL, J. PIVEC, V., ŠULC, M., DVOŘÁK, P. Vliv vybraných faktorů na obsah polyfenolů a antioxidační aktivitu hlíz brambor. *Chemické listy*, 2006, 100, 522-527
- [21] VOHLÍDAL, J., JULÁK, A., ŠTULÍK, K. *Chemické a analytické tabulky*, 1.vyd. Praha: Grada Publishing, 1999. 652 s. ISBN 80-7169-855-5.
- [22] SINGH, G., KPOOR, I.P.S., SINGH, P., DE HELUANI, C.S., DE LAMPASONA, M.P., CATALAN, C.A.N. Chemistry, antioxidant and antimicrobial investigations on Essentials oil and oleoresins of *Zingiber officinale*. *Food chemistry*, číslo 46, část 10, 2008, s 3295-3302.
- [23] HLÚBIK, P., OPLTOVÁ, L. *Vitamíny*. 1.vyd. Praha: Grada Publishing, 2004. 232 s. ISBN 80-247-0373-4.
- [24] RODRÍGUEZA, G., LAMAA, A., TRUJILLO, M., ESPARTROB, J.L., FERNÁNDEZ-BOLANOSA, J. Isolation of a powerful antioxidant from *Olea europaea* fruit-mill waste: 3,4-Dihydroxyphenylglycol, *LWT - Food Science and Technology*, číslo 42, část 2, březen 2009, s 483-490.
- [25] ARUNA, PRAKASH. Antioxidant activity. *Heart of a giant resource*, část 19, číslo 2, Minneapolis, 2001. Dostupné z www.medlabs.com
- [26] ZLOCH, Z., ČELAKOVSKÝ, J., AUJEZSKÁ, A. Stanovení obsahu polyfenolů a celkové antioxidační kapacity v potravinách rostlinného původu. *Chemické listy* 98, 2004.

- [27] FAGERLUND, A., SUNNERHEIM, K., DIMBERG, L.H. Radical-scavenging and antioxidant activity of avenanthramides. *Food chemistry*, číslo 113, část 2, 2009, s. 550-556.
- [28] PETERSON, M.D., HAHN, M.J., EMMONS, CH.D. Oat avenanthramides – exhibit antioxidant activities in vitro. *Food chemistry*, číslo 89, část 4, 2002, s. 473-478.
- [29] KODÍČEK, M. *Biochemické pojmy : výkladový slovník*, Praha, VŠCHT Praha, 2007
- [30] WOOD, R., FOSTER, L., DAMANT, A., KEY, P. *Analytical Methods for Food Additives*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004. ISBN 978-1-185573-722-8.
- [31] LI, T.S.C., BEVERIDGE, T.H.J., DROVER, J.C.G. *Food Chemistry*. Číslo 101, část 4, 2007, s. 1633-1639.
- [32] HOZA, I., KRAMÁŘOVÁ, D., BUDÍNSKÝ, P. *Potravinářská biochemie II*, 1.vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006. 104s. ISBN 80-7318-395-1.
- [33] HONGLIAN SHI, NORIKO NOGUCHI, ETSUO NIKI. Natural antioxidants – Introducing natural antioxidants. *Antioxidants in Food - Practical Applications*. část 3. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-85573-643-0.
- [34] MÍKOVÁ, K. The regulation of antioxidants in food. *Antioxidants in Food - Practical Applications*. část 4. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-85573-463-0.
- [35] WATSON, D.H. *Food Chemical Safety, Volume 2 – Additives*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-185573-563-7.
- [36] Carnosol dostupný z www.carnosol.com/reference/983.pdf
- [37] VELÍŠEK, J. *Chemie potravin 2*, 1.vyd. Tábor: Osis, 1999. ISBN 80-902391-5-2.
- [38] ARTÉS, F., MÍNGUEZ, M., MÍNGUEZ, M.I., HORNRO, D. Analysing changes in fruit pigments, *Colour in food*. Cambridge: Woodhead, 2002. část 10, s. 248-282, ISBN 978-1-85573-590-3.
- [39] http://www.chihonbio.com/english/products/contentLutein_11.htm
- [40] mikrobiologie II, VŠCHT Praha, dostupné z <http://www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/mikroII.pdf>
- [41] Využití kvasinek pro produkci biomasy, produkce vitamínu kvasinkami, dostupné z <http://www.sci.muni.cz/mikrob/kvasbiotech/vyuziti/vyuziti.html>

- [42] NIEDELÄNDER, H.A.G., VAN BEEK, T.A. BARTASIUTE, A., KOLEVA, I.I. Antioxidant activity assays on-line with liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, číslo 1210, část 2, 14 November 2008, Pages 121-134.
- [43] OZGEN, M. REESE, R.N., MILLER, A.R., TULIO, A.Z., SCHEERENS, J.C. Modified 2,2-Azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic Acid (ABTS) Method to Measure Antioxidant Capacity of Selected Small Fruits and Comparison to Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) and 2,2'-Diphenyl - 1 - picrylhydrazyl (DPPH) Methods. *Journal Agricultur Food Chemistry*. 2006. 54 (4), s 1151-1157.
- [44] Učební text Chromatografie, dostupný
z www.old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/materialy_B/chromatografie.doc
- [45] PAULOVÁ, J., BOCHOŘÁKOVÁ, H., TÁBORSKÁ, E. Metody stanovení antioxidační aktivity přírodních látek in vitro, *Chemické listy* 98, 174-179, 2004.
- [46] RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M., RICE-EVANS, C. *Antioxidant activity applying an improved ABTS radiál cation decolorization assai*. London: PubMed, 1999.
- [47] GINTER, E. Antioxidanty v ľudskej výživě, časopis *Vesmír*, 1998, č. 77, s. 434 - 438.
- [48] Vyhláška č. 4/2008 sb. Ministerstvo zdravotnictví, 2008.
- [49] Anonym. *Shaal oven storage stability test*. 1997. článek dostupný
z www.eastman.com/NR/rdonlyres/ZG194.pdf
- [50] POKORNÝ, J., PARKANYI, J. Lipids with antioxidant properties, *Healthful lipid*, Urbana: AOSC Press, 2005. část 13, s. 273-300, ISBN 978-1-893997-51-6.
- [51] Anonym, *Analýza a hodnocení potravin*, 2007, CEPAC Morava.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

R• - volný radikál lipidu

ROO• - hydroperoxydový radikál

RO• - alkoxylový radikál

HA• - askorbylradikál

RH- mastná kyselina

H₂A – askorbová kyselina

FRAP - Ferric Reducting Ability Plasma

HPLC- High Performance Liquid Chromatography

ABTS - 2,2-azinobis (3-ethylenbenzothiazolin-6-sulfonát

TEAC - Trolox Equivalent Antioxidant Capacity

ORAC - Oxygen Radical Absorbance Capacity

DPPH - 2,2-difenyl-1-picrylhydrazyl

ADI – Acceptable daily intake (akceptovatelný denní příjem)

TBARS - Thiobarbituric Acid Reactive Substances

DMPD - dimethylfenylendiamin

SEZNAM TABULEK

Tab. 2: Seznam povolených antioxidantů v ČR [1]

18

Tab. 2: Příklady přírodních antioxidantů [1]

viz příloha

SEZNAM PŘÍLOH

PI:Tab 2: Příklady přírodních antioxidantů

PŘÍLOHA P I: TAB. 2: PŘÍKLADY PŘÍRODNÍCH ANTIOXIDANTŮ

Surovina	Sloučeniny s antioxidační aktivitou
Ovoce	
Olivy	Fenolové kyseliny a jejich glykosidy, fenoly
Bobuloviny	Flavonoidy, fenoly, kyselina askorbová, karoteny a tokoferoly
Citrusy	Kyseliny citronová, kyselina askorbová, narirutin
Zelenina	
Česnek	Allicin
Cibule	Flavonoidy (kvercetin), fenolové kyseliny
Koření	
Rozmarýna	Diterpeny – karnosol, karnosová kys., estery fenol. kys. – rozmarýnová kys., rosmanol
Šalvěj	Karnosová kyselina, karnosol, rosmanol
Zázvor	Gingeroly, zingeron, kurkuminoid
Olejniny	
Sója	Tokoferoly, isoflavony, glykosidy, fosfolipidy, fenolové kyseliny
Obiloviny	
Oves	Tokoferoly, flavonoidy, fosfolipidy, fenolové kyseliny a estery
Čaj	Polyfenoly - Katechiny, theaflaviny, thearubiginy

