

Chemické parametry jedlých olejů na trhu v ČR

Bc. Jaromír Šebela

Diplomová práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

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

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Jaromír Šebela
Osobní číslo: T18705
Studijní program: N2901 Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Technologie tuků, detergentů a kosmetiky
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Chemické parametry jedlých olejů na trhu

Zásady pro vypracování

I. Teoretická část

Student prostuduje dané okruhy jež napomohou a navedou k úspěšnému zvládnutí laboratorních experimentů:

1. Vybrané oleje – slunečnicový a řepkový.
2. Zdrojové rostliny, výrobní technologie, složení.
3. Hodnotící parametry olejů.
4. Stárnutí olejů.

II. Praktická část

Je rozdělena na následující kroky jednotlivých experimentů, které student samostatně provede v laboratořích:

1. Refraktometrická kontrola vzorků.
2. Stanovení chemických čísel.
3. Stanovení kyselinového zastoupení.
4. Urychlený oxidační test.

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

Seznam doporučené literatury:

- [1] GUNSTONE, F. D. (2011). Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses. Hoboken: Wiley-Blackwell. ISBN 978-1-4443-3268-1.
- [2] GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L., DIJKSTRA, A. J. (2007). The lipid handbook with CD-ROM. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-0-8493-9688-5.
- [3] KAMAL-ELDIN, A., POKORNY, J. (2005). Analysis of lipid oxidation. Champaign: AOCS Press. ISBN 18-939-9786-3.
- [4] CHOE E., MIN D. B. Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf., 2006, 5, 169?186, DOI: 10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x.

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

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 20. února 2021

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 užít 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 práce se zaměřuje na zhodnocení kvality a trvanlivosti vybraných běžně dostupných řepkových a slunečnicových olejů určených pro potravinářské a kosmetické využití na českém maloobchodním trhu. U těchto olejů byla stanovena čísla kyselosti, zmýdelnění, peroxidové a jodové. Součástí práce bylo také stanovení zastoupení mastných kyselin na plynovém chromatografu a stanovení oxidační stability olejů metodou Rancimat. U této metody byl vysledován trend zvýšení teploty a zkrácení IT v závislosti na složení MK. Se stoupající teplotou se jednotlivé IT při srovnání vzorků mezi sebou vzájemně přibližují.

Klíčová slova:

Tuky, kvalita, slunečnicový olej, řepkový olej, tuková čísla, GC analýza složení MK, test zrychlené oxidace.

ABSTRACT

This work is focused on measurement of quality and longevity chosen commonly available rapeseed and sunflower oils intended for food and cosmetics use on Czech retail market. Acid, saponification, peroxide and iodine numbers were determined for these oils. Part of the work also dealt with the determination of fatty acids content by gas chromatography and determination of oxidative stability of oils by the Rancimat method. With this a trend of temperature rising and IT shortening was observed. With each rising temperature, each sample's IT is more near to each other.

Keywords: Lipids, quality, Sunflower Oil, Rapeseed Oil, lipid values, GC content analysis, accelerated stability test

Děkuji především panu Rudolfovi, paní Kašparkové a také celému týmu kantorů a laborantek na FT UTB za šest nádherných let, plných nových poznatků, zajímavých laboratoří a také občas svaté trpělivosti.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI TUKŮ A OLEJŮ	11
1.1 MASTNÉ KYSELINY	11
1.2 ACYLGLYCEROLY	16
1.2.1 Krystalizace acylglycerolů	17
1.2.2 Hydrolyza, esterifikace a transesterifikace triacylglycerolů	19
1.2.3 Oxidace triacylglycerolů	24
1.3 SLUNEČNICOVÝ OLEJ.....	28
1.3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti slunečnicového oleje.....	30
1.4 ŘEPKOVÝ OLEJ	32
1.4.1 Fyzikální a chemické vlastnosti	33
2 HODNOCENÍ KVALITY TUKŮ A OLEJŮ	38
2.1 TUKOVÁ ČÍSLA	38
2.1.1 Číslo kyselosti (Acid value/Acidity).....	38
2.1.2 Číslo zmýdelnění (Saponification value)	39
2.1.3 Jodové číslo (JČ, IV – Iodine Value).....	40
2.1.4 Peroxidové číslo	41
2.2 SLOŽENÍ MASTNÝCH KYSELIN (PLYNOVÁ CHROMATOGRFIE, FAME).....	42
2.3 OXIDAČNÍ STABILITA (ZRYCHLENÝ TEST)	43
2.4 DALŠÍ METODY.....	45
II PRAKTICKÁ ČÁST	46
3 CÍL PRÁCE	47
4 TESTOVANÉ PRODUKTY A METODIKA STANOVENÍ	48
4.1 VZORKY SLUNEČNICOVÝCH OLEJŮ	49
4.2 VZORKY ŘEPKOVÝCH OLEJŮ	49
4.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, MATERIÁL A CHEMIKÁLIE.....	49
4.4 POUŽITÉ METODY STANOVENÍ A JEJICH POSTUPY	51
4.4.1 Příprava a standardizace roztoků.....	51
4.4.2 Číslo kyselosti a číslo zmýdelnění	52
4.4.3 Jodové číslo	53
4.4.4 Peroxidové číslo	54
4.4.5 Metoda zrychlené oxidace.....	54
4.4.6 Plynová chromatografie (GC)	54
4.4.7 Statistická metoda	56
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	57
5.1 SLUNEČNICOVÉ OLEJE	58
5.2 ŘEPKOVÉ OLEJE.....	62
ZÁVĚR	66
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	68
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	73
SEZNAM OBRÁZKŮ	74

SEZNAM TABULEK.....	75
SEZNAM PŘÍLOH.....	76

ÚVOD

Tuky (lipidy) jsou vedle cukrů a proteinů jednou ze tří nejvýznamnějších složek lidské stravy. Ačkoli jsou mnohými dietology zavrhovány, jejich význam pro lidský organismus je nesporný – ať už je to jejich funkcí jako nepolárního rozpouštědla, zdroje energie, tepelné izolace, nebo tvorby buněčných membrán, k životu jsou nezbytné a naše lidské tělo jich hojně využívá. V moderní době bývají, a to především v naší západní civilizaci, ve stravě hojně zastoupeny a jejich energetický příjem není kompenzován výdejem v podobě pohybu, což vede k nárustu obezity populace ve všech věkových skupinách. [1]

Lipidy (a jejich frakce) nachází využití i v řadě dalších lidských činností – mimo potravinářství jsou například základem mnoha přípravků (hlavně mastí a emulzí) ve farmacii a kosmetice.

Kromě využití v potravinářském, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu se také značná část výroby lipidů spotřebovává v chemickém a petrochemickém průmyslu, především za účelem výroby mazadel, vosků, tenzidů, emulgátorů, antioxidantů a biopaliv.

Právě u posledního jmenovaného využití roste spotřeba nejrychleji, především díky politicko-ekologickým snahám nahradit omezené zásoby ropy obnovitelným zdrojem energie. Tímto zdrojem jsou v případě lipidů methylestery mastných kyselin, komerčně označované jako bionafta. Tento trend růstu spotřeby k výrobě bionafty se však může v dohledné době zastavit díky plánům EU zakázat výrobu aut se spalovacími i hybridními motory po roce 2035. [2]

Dlouhodobá spotřeba rostlinných olejů však roste i bez použití coby biopaliva. [3, s. 16] Je proto důležité znát jejich základní ukazatele kvality a oxidačního chování, k čemuž se v praxi používá řada analytických metod. Následující práce se pokusí alespoň ty nejběžnější ukázat a přiblížit.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI TUKŮ A OLEJŮ

Tuky a oleje jsou strukturně různorodé směsi látek, rozdílně definované dle několika hledisek: původu, struktury a použití. Dle původu lze tyto látky rozdělit na plně syntetické, minerální (získávané z převážně ropy a uhlí) a recentní, jež jsou produkty zemědělství. Tyto tři skupiny se také liší svou strukturou – u syntetických a minerálních produktů lze většinou hovořit o dlouhých alifatických a cyklických řetězcích atomů uhlíku anebo křemíku. U tuků a olejů (lipidů) je většinovým společným znakem přírodní původ, rozpustnost v hexanu a nepolárních rozpouštědlech.

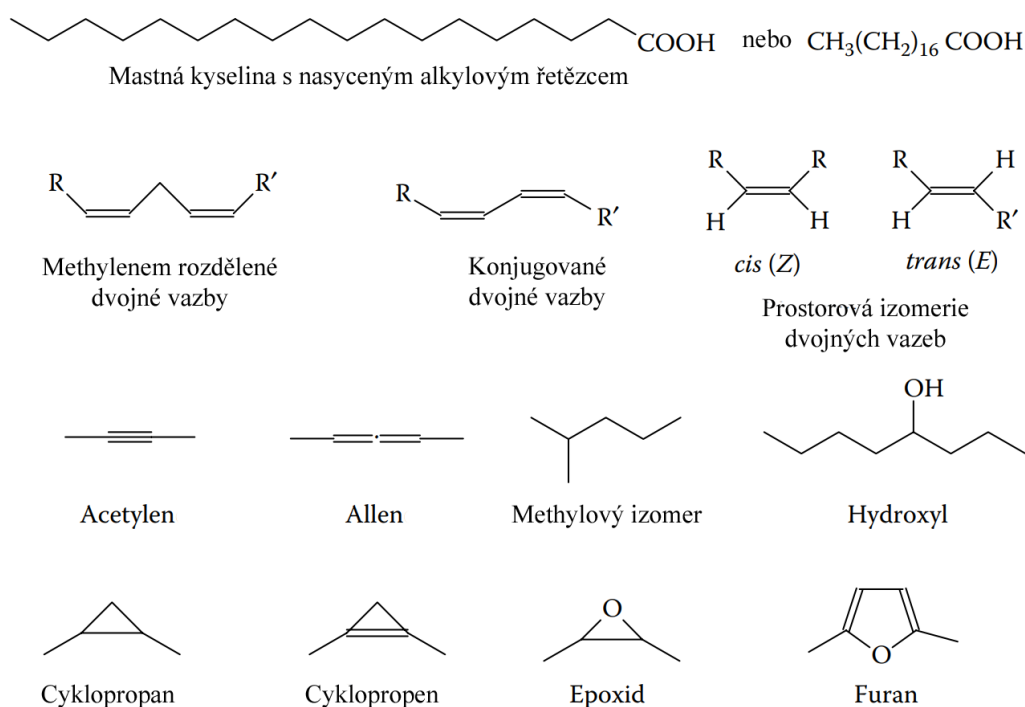
Strukturně jsou lipidy definovány obsahem alespoň jedné mastné kyseliny (nebo příbuzných látek jako jsou mastné alkoholy a sfingosiny). [4, s. 1] Ta mívá obvykle mezi 4–22 uhlíky v řetězci (nejčastěji 18) [5, s. 2] a bývá obvykle estericky vázaná na základní strukturu glycerolu (propan-1,2,3-triol).

Dle struktury můžeme tuky a oleje (lipidy) rozdělit na volné mastné kyseliny (dále MK) a jejich soli (mýdla), homolipidy (estery MK a alkoholů, tedy acylglyceroly a vosky), heterolipidy (vedle MK a alkoholů obsahují další látky, či jejich estery např. kys. fosforečnou, sírovou) a komplexní lipidy (obsahují nelipidické složky, zastoupeny jsou zde např. lipoproteiny) [6, s. 6]

Tyto původem převážně rostlinné oleje jsou po procesu vyčištění (rafinaci) ponejvíce složeny z homolipidů a to především látek zvaných Triacylglyceroly (dále TAG). Struktura TAG se skládá ze tří acylů mastných kyselin estericky navázaných na nosné strukturu glycerolu. Složení jednotlivých kyselinových zbytků je závislé na druhu a odrůdě rostlin (případně živočichů z nichž se tyto homolipidy získávají).

1.1 Mastné kyseliny

Mastné kyseliny jsou alifatické, většinou nerozvětvené, nasycené, či více nebo méně nenasycené, řetězce uhlovodíků, zakončené karboxylovou skupinou na jedné straně a methylovou skupinou na straně druhé. V tucích běžně se vyskytující mastné kyseliny mají většinou délku mezi čtyřmi a dvaadvaceti uhlíky v řetězci. Je známo přes 1000 MK lišících se délkou řetězce, mírou nasycení řetězce, izomerací, substituenty a prostorovou konfigurací. Přirozeně se jich však běžně vyskytuje pouze něco přes 20. Z těchto dvaceti mají více než 80% zastoupení pouhé tři MK: palmitová, olejová a linolová kyselina. [7] [5]



Obr. 1 – Struktura mastných kyselin a některých jejich funkčních skupin [8]

Systematické pojmenování mastných kyselin je odvozeno od počtu uhlíků na karboxylovém řetězci (názvy počítání vychází ze starořečtiny), množství (mono-, di-, x-enové MK) a polohové izomerie (*cis*, *trans*) dvojných vazeb nebo větvení na řetězci přítomném. Toto systematické pojmenování, ač přesné, je nepohodlné pro běžné využití. Proto v potravinářském, farmaceutickém a kosmetickém oboru nejen přežívají, ale jsou běžně využívány triviální názvy mastných kyselin.

Tyto triviální názvy vychází často z historie jejich objevování. Zajímavým příkladem je třeba nejkratší mastná kyselina, kyselina butanová, v ČR nejznámější pod triviálním názvem kyselina máselná. Ta byla poprvé objevena francouzským chemikem Michele Eugène Chevreulem (1786–1889), nejprve v nečisté formě v r. 1814 a o čtyři roky později i v izolované formě. Jak již z názvu vypovídá, našel tuto mastnou kyselinu v másle, když hledal příčinu pachu másla. Máslo obsahuje běžně 3–4 % vázané kyseliny máselné. Při procesu žluknutí se tato MK hydrolyticky uvolňuje z TAG a dochází ke vzniku zápachu, protože volná kyselina máselná je silně zapáchající. Protože Chevreul objev nepublikoval, došlo ke sporům o autorství nálezu s dalším francouzským chemikem a badatelem v oblasti tuků Henri Braconnotem (1780–1855).

Tab. 1 – Nejběžnější mastné kyseliny [8]

Strukturní vzorec	Systematický název	Triviální název	Zkratka	n-/ ω-
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Dodekanová	Laurová	C12:0	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Tetradekanová	Myristová	C14:0	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Hexadekanová	Palmitová	C16:0	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-Hexadecenová	Palmitoolejová	C16:1 $_{\Delta 9c}$	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Oktadekanová	Stearová	C18:0	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Oktadec-9-enová	Olejová	C18:1 $_{\Delta 9c}$	9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$		Cis-vakcenová	C18:1 $_{\Delta 11c}$	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$		vakcenová	C18:1 $_{\Delta 11t}$	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		Linolová	C18:2 $_{\Delta 9c,12c}$	6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	all- <i>cis</i> -9,12,15-oktadekatrienová	α -Linolenová	C18:3 $_{\Delta 9c,12c,15c}$	3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	all- <i>cis</i> -6,9,12-oktadekatrienová	γ -Linolenová	C18:3 $_{\Delta 6c,9c,12c}$	6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	eikosanová	arachidová	C20:0	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	all- <i>cis</i> -5,8,11,14-eikosatetraenová	arachidonová	C20:4 $_{\Delta 5c,8c,11c,14c}$	6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_5(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	all- <i>cis</i> -5,8,11,14,17-eikosapentaenová	EPA	C20:5 $_{\Delta 5c,8c,11c,14c,17c}$	3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	dokosanová	behenová	C22:0	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	<i>cis</i> -dokos-13-enová	eruková	C22:1 $_{\Delta 13c}$	9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_6(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	all- <i>cis</i> -4,7,10,13,16,19-dokosahexaenová	DHA	C22:6 $_{\Delta 4c,7c,10c,13c,16c,19c}$	3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	tetrakosanová	lignocerová	C24:0	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	<i>cis</i> -tetrakos-15-	nervonová	C24:1 $_{\Delta 15c}$	9

Plně popsána však byla kyselina máselná až v rámci 5. kapitoly Chevreulovy knihy *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* (1823, Chemický výzkum mastných látek živočišného původu, [9]). Tito dva pánové v dalších letech postupně popsali nejen tuto mastnou kyselinu, ale řadu dalších. Pojmenovávali je v řečtině, většinou dle produktu, ve kterém tyto mastné kyseliny poprvé našli: kyselina máselná má tak anglické označení butyric ze starořeckého βούτυρον, což znamená máslo. Obdobně Chevreul pojmenoval v r. 1820 jím nalezenou kyselinu stearovou, podle řeckého slova *stéar* znamenající lůj. Chevreul se dále věnoval výzkumu živočišných tuků (oblevil též kyselinu margarovou, olejovou a triolein) a také revolučně vylepšil výrobu mýdla na proces, který známe dnes. Věnoval se též lékařství (našel vyloučenou glukózu v moči diabetických pacientů) a coby ředitel továrny také barevným spektrům a míchání barev (v roce 1839 vydal *Principy harmonie a kontrastu barev*). Jeho soupeřník Henri Braconnot, který již dříve objevil Chitin (1811) v houbách

pokračoval ve výzkumu rostlin. Izoloval a popsal kyseliny ellagovou, gallovou (1818, nalezena v duběnkách) a pyrogallovou.

Systematické názvosloví bývá dlouhé, pro zjednodušení bývá obvykle zkracováno číselným vyjádřením počtu atomů uhlíku ku počtu dvojných vazeb s upřesněním polohové izomerie dvojných vazeb pomocí předpon *cis*- a *trans*- (zkracováno jako „c“ a „t“, případně *Z/E*) a symbolu velkého řeckého písmene delta (Δ). To vyjadřuje přesnou polohu dvojných vazeb zapsaných dolním indexem a počítaných směrem od karboxylového konce (např. kys. alfa-linolenová je takto zapsána jako C18:3 $\Delta_{9c,12c,15c}$). V lékařství bývá také používán ještě jiný typ zkracování a rozdělení, a to podle vzdálenosti poslední dvojně vazby od methylového konce nenasycené mastné kyseliny, vyjadřované buďto latinským malým „n“, nebo malým řeckým písmenem omega (ω) s pomlčkou a polohou vazby. Tyto mastné kyseliny tak bývají obvykle rozdělovány do dvou hlavních kategorií zapisovaných jako ω -3 a ω -6. Každá z těchto kategorií má rozdílné působení na lidský metabolismus. Výše uvedená tab. č. 1 ukazuje nejčastější MK vyskytující se v lipidech.

Struktura mastných kyselin je přímým důsledkem jejich biosyntézy. Ta je většinou třístupňová a odehrává se v plastidech, mytochondriích a na cytoplazmatickém retikulu. Je provázána v rámci energetických cyklů (dýchání rostlin), kdy za spotřeby energie (získané přenosem fotonů přes cytochromatické sloučeniny a proteiny) v podobě adenosintrifosfátu (ATP) nebo nikotinamidadeninukleotidfosfátu (NADPH) a dalších kofaktorů, např. acetylkoenzym-A (CoA), hydrogenuhlíčitanových iontů (zdroj CO₂) a přítomnosti řady nejrůznějších enzymů, nejprve vzniká malonyl-CoA. Ten poté enzymaticky kondenzuje s acetátem. Druhým stupněm je prodloužení takto vzniklého butyrátu dalším enzymatickým komplexem postupně (vždy po dvou uhlících) až na obvyklou délku 16-20 uhlíků, tak jak daný organismus vyžaduje. Posledním stupněm je vytvoření případných dvojných vazeb, to se starají enzymy z třídy desaturáz.

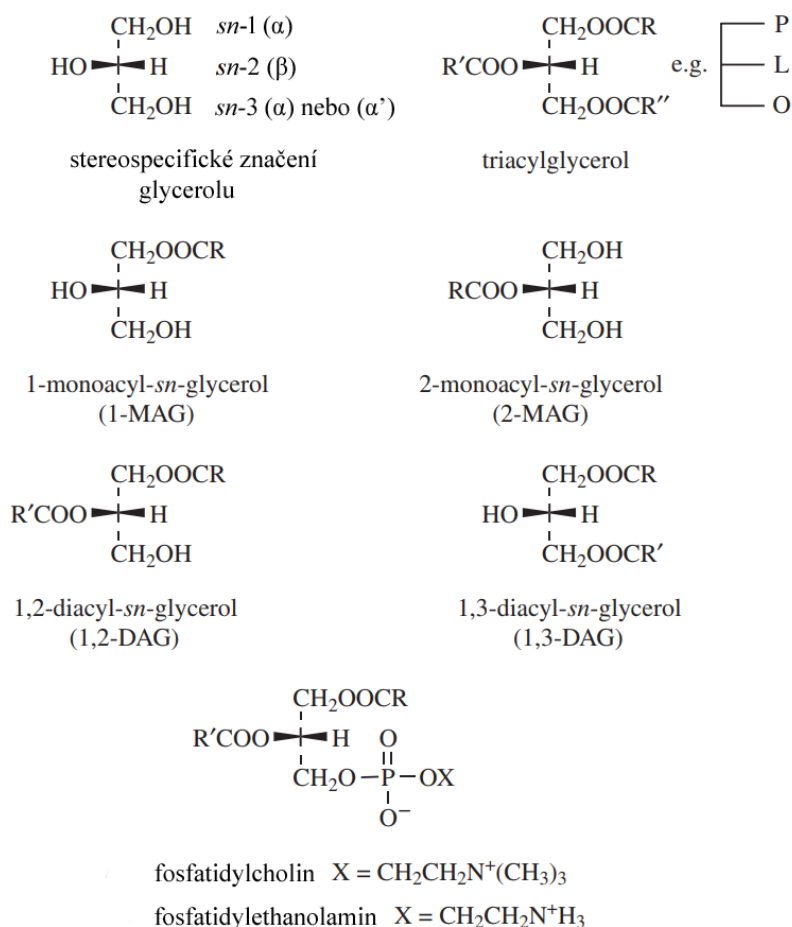
Různorodost mastných kyselin způsobují variace při způsobu jejich syntézy, kdy acetát nemusí být vždy základní jednotkou syntézy. Výsledkem mohou být např. MK s lichým počtem uhlíků nebo konjugovanými dvojnými vazbami. Krom desaturáz, existují i další třídy enzymů, jež mohou řetězce dále upravovat a třeba přidat i další větvení, či funkční skupinu. Tyto funkční skupiny mohou mít výrazný dopad na fyzikálně-chemické vlastnosti mastných kyselin a potažmo i TAG. Obecně se dá říci, že se vzrůstající délkou řetězce mastné kyseliny, vzrůstá její teplota tání a naopak se vzrůstajícím množstvím dvojných vazeb teplota tání klesá. Míra snížení teploty bodu tání přítomností dvojně vazby je větší než míra zvýšení

teploty bodu tání delším alkylovým řetězcem. Dvojně vazby v *cis* izomerii snižují bod tání více než dvojně vazby v *trans* izomerii. Mastné kyseliny se sudým počtem uhlíků v řetězci mají vyšší teplotu tání, než ty s lichým počtem uhlíků. [5, s. 5] Nasycené mastné kyseliny s uhlíkovým řetězcem kratším než 10 uhlíků zůstávají za normálních podmínek kapalné, zatímco ty s řetězcem delším 10 uhlíků jsou v tuhém skupenství. Teploty varu MK nemají praktické využití, při dosažení těchto teplot za atmosférického tlaku se již MK rozkládají. Významnou fyzikální vlastností MK je schopnost krystalizace, tedy uspořádání jednotlivých molekul do pravidelných struktur bez vzájemného silového působení. Mastné kyseliny jsou polymorfní, mohou tedy mít více než jednu teplotu tání a krystalickou formu. Díky vazebným úhlům nabývají uhlovodíkové řetězce v prostoru vlnitou střídavou strukturu. Když krystalizují, tak jsou proti sobě vzájemně položeny v *trans* pozici, podobně, jako do sobě zapadají články zipu, přičemž polární konce jsou vždy otočeny vzájemně k sobě a naopak. Čisté mastné kyseliny mohou krystalizovat ve trojklonné či jednoklonné soustavě, směsi MK pak v soustavě jednoklonné. Vyskytují se ve třech hlavních modifikacích: A, B, C, resp. A', B', C'. Z hlediska stability jsou nejméně stabilní modifikace A a A', zatímco C, C' jsou stabilní nejvíce. Modifikace A, A' jsou trojklonné a obsahují 12 molekul kyselin v jedné krystalické jednotce, uspořádaných ve skupinách po 3. Modifikace B, B' jsou již jednoklonné a uhlovodíkové řetězce jsou kolmé k základní rovině. Modifikace C, C' mají strukturu podobnou modifikacím B, B' s tím rozdílem, že se základní rovinou svírají úhel 55°. Tento popis krystalizace je platný pro čisté látky, směsi MK mají chování podstatně složitější a nebylo dosud podrobně prostudováno. [10] Toto chování se přenáší i na krystalizaci triacylglycerolů, které tuhnou rovněž ve třech modifikacích značených jako α , β' , β . Kapalné tuky většinou krystalizují pouze do formy α , β' , tuky s větším počtem nasycených kyselin a vyšším bodem tání jsou schopny krystalizovat až do formy β .

Dalším faktorem, ovlivňujícím fyzikálně-chemické vlastnosti, je polarita. Nejčastější MK jsou dlouhé řetězce atomů uhlíku a vodíku, a tudíž jsou silně nepolární (nejsou nabitě) s výjimkou jejich karboxylového zakončení, které je silně polární. Této amfifilní vlastnosti MK lidstvo již dlouho využívá k výrobě tenzidů – látek snižujících povrchové napětí a využívaných nejčastěji ke stabilizaci emulzí a detergentů. Míra snížení povrchového napětí je závislá hlavně na povaze polární části molekuly a o něco méně na délce nepolárního řetězce. Většina chemických procesů výroby tenzidů se zabývá úpravou polární karboxylové části. ([5], s. 5)

1.2 Acylglyceroly

Acylglyceroly jsou estery mastných kyselin a trojsytného alkoholu Glycerolu (propan-1,2,3-triol) a řadí se do skupiny homolipidů. Glycerol má sice rovinu symetrie, nicméně pokud jsou na hydroxylová místa navázány rozdílné substituenty, je výsledná molekula chirální a vyskytuje se ve dvou enantiomerech. K zápisu rozdílných enantiomerů je možné použít stereospecifického zápisu nebo zákresu pomocí Fišerovy projekce. V ní se zapisuje páteřní osa glycerolu svisle s prostředním hydroxylem jdoucím do leva (viz obr. 2). Uhlíky jsou očíslovány od 1 do 3. Předpona „sn-“ (z ang. stereospecific numbering) označuje určitý enantiomer, „rac-“ pak stejnorodou směs enantiomerů a „x-“ pro neznámé směsi. V asymetrickém prostředí, jako jsou vazebná místa enzymů, nejsou skupiny 1 a 3 zaměnitelné a reakce proběhne vždy jen v jedné pozici. K zápisu se však většinou používá zjednodušení bez vyznačených enantiomerů např.: 1-palmitoyl-2-linoleoyl-3-oleoyl-*sn*-glycerol se běžně zkracuje na PLO nebo zakresluje jako na obr. 2.



Obr. 2 – struktura a stereospecifický zápis acylglycerolů [5]

Zásobní tuky (živočišné i rostlinné) běžně obsahují kolem 98 % triacylglycerolů (TAG) s rozdílnou distribucí MK mezi druhy molekul. Za přítomnosti pouze dvou kyselin je možných pouze osm kombinací vč. enantiomerů. Častěji jsou však TAG označovány celkovým počtem uhlíků, mírou nenasycenosti za využití analýzy pomocí plynové (GC) nebo vysokoúčinné kapalinové (HPLC) chromatografie.

Zastoupení MK v přirozeně se vyskytujících TAG není náhodné. V rostlinných olejích nejméně nasycené kyseliny obsazují sn-2 pozici, zatímco ty nasycenější obsazují krajní pozice sn-1 a sn-3. Zastoupení MK v pozicích 1 a 3 bývá podobné, avšak ne identické. Jen rostlinné oleje, které jsou výrazně bohaté na určitou MK obsahují výraznější zastoupení TAG s obsahem jen jedné MK (např. olivový - triolein (OOO), slunečnicový – trilinolein (LLL) a lněný – trilinolenin (LnLnLn)).

Tání triacylglycerolů odpovídá složení MK v nich estericky navázaných. Triacylglyceroly s delšími a více nasycenými MK mají vyšší rozmezí teplot tání než TAGy s kratšími nasycenými nebo nenasycenými kyselinami.

Mono a diacylglyceroly (zkracováno MAG a DAG) mívají v rostlinných olejích nízké zastoupení. Jejich zvýšené množství však lze zaznamenat např. u špatně skladovaných semen jako výsledek aktivity lipolytických enzymů. Bývají však běžně průmyslově vyráběny především pro potravinářství jako emulgátory.

Další menšinou zastoupenou látkou v rostlinných olejích jsou fosfolipidy, které mívají odpovědnost za kalný vzhled nerafinovaných olejů. Z těchto bývají odstraňovány buďto enzymaticky, nebo bobtnáním ve fázi rafinace zvané odslizování. Pod obecným označením „lecitin“ s přívlaskem původu (např. slunečnicový, sojový) pak bývají využívány v potravinářství coby emulgátory. Nejvíce zastoupenými látkami bývají fosfatidylcholin, fosfatidylethanolamin, fosfatidylserin a fosfatidylinositol.

V rostlinných olejích nejméně zastoupenou skupinou jsou tzv. nezmýdelnitelné látky – látky, které alkalickou hydrolyzou nelze převést na mýdlo. Většinou se jedná o tokoferoly, steroly, karotenoidy a jiné.

1.2.1 Krystalizace acylglycerolů

Podobně jako u MK, i triacylglyceroly jsou polymorfní, tedy schopny existovat ve více než jedné krystalické formě za tepelně rozdílných podmínek. To bylo zjištěno pozorováním cho-

vání tuků již v 19. a 20. století, kdy byl polymorfismus TAG objeven Clarksonem a Malkinem. [11]. Triacylglyceroly lze rozdělit do dvou skupin – symetrické s obsahem pouze jednoho druhu MK a na asymetrické, smíšené (obsahují 2 nebo 3 různé MK). Chování obou skupin při krystalizaci se zásadně liší, už jen proto, že TAG s obsahem 3 druhů MK vykazují chirální chování. Rovněž fyzikální chování obou skupin je rozdílné.

V krystalickém stavu zauímají molekuly TAG ideální pozici ve vztahu ke svým sousedům tak, aby vnitro a mezimolekulární interakce dosáhly efektivního poskládání v rámci Gibbsovy volné energie (G). Na základě studií provedených Larssonem se tři základní krystalické formy nazývají α , β' a β , jež byly identifikovány za pomoci RTG difrakce. Z těchto tří forem je nejméně stabilní forma α , β' je částečně stabilní a nejstabilnější je forma β . Každá z těchto forem má u TAG jinou teplotu tání. Tyto základní formy se většinou vztahují ke symetrickým TAG. U asymetrických TAG s obsahem nenasycených mastných kyselin je chování odlišné. Formy β' a β mohou existovat společně, nebo forma β zcela chybí a krystalická forma β' se stává nejstabilnější strukturou s nejvyšším bodem tání. [10, s. 47]

Kvůli své monotropní povaze je přeměna mezi krystalickými fázemi nevratná a jde od nejméně stabilní formy α přes formu β' , až k nejvíce stabilní formě β , do které ovšem, ne vždy dospěje. Rychlost přeměny je závislá na teplotě a času a může probíhat dvěma různými způsoby: přechod v pevném skupenství (*solidus-solidus*) a přechod mezi taveninou a pevnou látkou (*liquidus-solidus*). Přechod prvním způsobem nastává za teplot nižších, než jsou teploty tání všech přítomných forem. Naproti tomu přechod mezi taveninou a pevnou látkou nastane za podmínek, že teplota je vyšší než je bod tání méně stabilních forem a probíhá v následujících krocích:

- 1) Tání méně stabilní formy
- 2) Srovnání a růst více stabilní formy
- 3) Přenos hmoty v kapalině způsobený táním méně stabilní formy

Bylo pozorováno, že některé TAG vykazují rychlejší krystalizaci v tavenině než přechodem v pevném skupenství. Krystalizace nastává ve 2 fázích – nukleace (vytvoření jádra) a růst krystalu. Krystalické jádro je nejmenší možnou jednotkou, která se může v roztoku/tavenině vyskytnout. Jeho vytvoření závisí na koncentraci a teplotě. U tuků se obvykle samovolně (homogenní) vytvoření jádra vyskytuje zřídka. Mnohem častější je heterogenní růst, který probíhá na pevných částicích, obvykle nečistotách či stěnách nádoby v níž krystalizace probíhá. Po vytvoření zárodečných krystalů se tyto mohou dělit a tak rychlost tvorby dalších krystalů

vzrůstá, a to v pořadí α , β' , β , kdy krystaly α a β' vznikají snadněji, ačkoli je forma β nejstabilnější a po termodynamické stránce energeticky nejvýhodnější. Krystalické struktury lze popsat následovně:

Forma α krystalizuje v šesterečné (hexagonální) soustavě a její řetězce leží kolmo k rovině krystalu, zároveň jsou umístěny tak, aby jejich struktura nerušila volnost uspořádání

Forma β' je uspořádána v kosočtverečné krystalografické soustavě, řetězce jsou zde natěsnány a vytváří mezi sebou specifické meziřetězcové vazby. Vůči rovině krystalu jsou nakloněny o $68\text{--}70^\circ$

Forma β krystalizuje v trojklonné soustavě a představuje těsně uspořádané řetězce s meziřetězcovými vazbami, nakloněné vůči rovině krystalu v úhlu 59° . Tato forma je typická pro TAG s jedním druhem nasycené mastné kyseliny.

Triacylglyceroly obsahují tři dlouhé řetězce MK, struktura TAG však neumožňuje, aby byly vyrovnány vedle sebe. V závislosti na modifikaci tak jejich struktury mohou vizuálně připomínat ladičku (forma α , řetězce na uhlících 1 a 3 jdou společným směrem, řetězec 2 směrem vůči nim opačným) nakloněnou ladičku (forma β' , řetězce šikmo k rovině krystalu), anebo židličku (forma β , řetězec 1 nebo 3 je umístěn v rovině s řetězcem 2).

Krystaly TAG se dále sdružují do řetězovitých lamelárních struktur. Triacylglyceroly se stejnou či velmi podobnou délkou MK (do rozdílu 4 uhlíků) obvykle vytváří vrstvu o délce dvou řetězců a tvoří je především symetrické TAG (např. S-O-S nebo O-S-O) které krystalizují až do formy β . Struktury s trojitou délkou řetězce se většinou vytváří, pokud se jedna nebo dvě MK výrazně liší od ostatních. Toto chování je typické pro asymetrické TAG (např. LLS, POL), ty díky této struktuře krystalizují ve formě β jen obtížně a obvykle se nachází ve formě β' . Běžný je i výskyt více krystalických forem. V modifikaci β' krystalizuje např. palmový, řepkový olej a máslo, v modifikaci β pak např. slunečnicový, kokosový a olivový olej, kakaové máslo a sádlo.

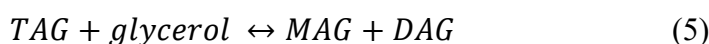
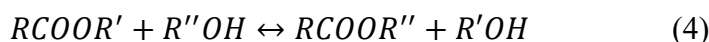
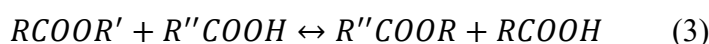
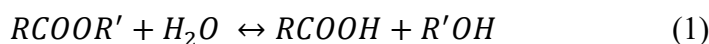
1.2.2 Hydrolýza, esterifikace a transesterifikace triacylglycerolů

Reakce přeměny esterů glycerolu na volné kyseliny a zpět, či výměny se v průmyslu hojně využívá. Nachází využití od analýzy (např. příprava esterů na GC) po průmyslovou výrobu glycerolu, mýdel, bionafty a dalších produktů. Výměna esterových skupin je rovnovážný proces poháněný k produktu buďto přebytkem reaktantu, nebo průběžným odstraňováním produktu a obvykle využívá katalyzátoru, kterým může být kyselina, zásada, či lipolytický

enzym. Tyto reakce jsou obvykle prvním bodem oleochemické výroby. Jako hlavní vedlejší produkt je získáván čistý glycerol, který je ceněnou látkou v kosmetice, farmacii, potravinářství a dalších odvětvích. Účinná separace glycerolu během výroby výrazně vylepšuje ekonomickou stránku ve velkovýrobě.

Ve velkoobjemové výrobě se zvyšuje využití lipáz. Ty ovšem potřebují ke správnému průběhu poněkud jemnější podmínky, spotřebovávají méně rozpouštědla a výsledný produkt je čistější, více „ekologický“. Enzymy mohou vykazovat reakční specifitu, a to jak na místo reakce, tak na i typ mastné kyseliny, což je ve srovnání s běžnými procesy výhodné.

Obecné příklady typu reakcí na karboxylové skupině:



Kde výchozím esterem RCOOR' bývá často TAG. (1) Hydrolyza, (2) Esterifikace, (3) Acidolýza, (4) Alkoholýza, (5) Glycerolýza

Hydrolyza

Tato reakce může být katalyzována kyselinou, zásadou nebo lipázou, avšak za vhodných teplotních (a tlakových) podmínek může probíhat i samovolně, je-li tuk v kontaktu s vodou. Viz typické rychlé kažení fritovacích olejů, vnikne-li do nich voda. Této reakce také využívá velkoobjemová výroba za průmyslových podmínek (~250 °C, 2–6 MPa), kdy je voda relativně rozpustná v tukové fázi. Proces většinou probíhá protiproudě za průběžného odstraňování glycerolu. Lze tak dosáhnout až 99% konverze tuku na MK.

Bazicky katalyzovaná hydrolyza je zřejmě historicky nejstarší metodou úpravy tuků a olejů. Protože výsledným produktem bylo mýdlo (sůl MK), označuje se dodnes tento proces jako zmýdelňování, neboli saponifikace. Mýdlo se dříve vyrábělo přímo alkalickou hydrolyzou, dnes se vyrábí neutralizací volných MK vzniklých štěpením tuku. Nicméně alkalická hydrolyza bývá vhodnější u MK citlivých na teplo.

Esterifikace

Mastné kyseliny jsou přeměny na estery reakcí s přebytkem alkoholu za přítomnosti kyselého katalyzátoru nebo lipázy. Pro přípravu methylesterů na plynovou chromatografii (GC) se jako katalyzátory využívají např. Fluorid boritý (BF_3), kys. sírová, nebo bezvodá kys. chlorovodíková v methanolu. Některé funkční skupiny jako peroxidy, cyklopropany, cyklopentany v méně obvyklých MK jsou cytlivé na kyseliny a je proto nutné použít jiné metody. Dá se použít reakce s diazomethanem nebo bezpečnější trimethylsilyl-diazometan. [5, s. 11-12]

Transesterifikace

Mastné kyseliny nebo alkoholy obsažené v esterech lze vyměnit několika způsoby: reakcí s přebytkem jiné MK (acidolýza), alkoholu (alkoholýza), nebo jiných esterů (interesterifikace). Obecně vzato, v počátku máme vždy TAG a tyto reakce určují cesty, kterými dosáhneme změny složení a vlastností výsledného produktu.

Acidolýza bývá katalyzována enzymem nebo kyselinou a dá se využít k úpravě složení MK v triacylglycerolu. Acidolýza oleje s obsahem kys. palmitové a stearové, mastnými kyselinami bohatými na kys. laurovou (např. z palmo-jádrového oleje) vyústí v triacylglycerol s nižším rozmezím teplot tání, obohacený o středně dlouhé řetězce MK.

Alkoholýza (resp. methanolýza) je využívána v procesu nazývaném transesterifikace. Může být kysele či bazicky katalyzována, metoda se volí na základě citlivosti MK na kyselinu nebo zásadu a také k minimalizaci reakčního času. Steroly esterů MK reagují pomaleji než TAG a vzorky jež je obsahují vyžadují náročnější podmínky.

Bionafta se v průmyslovém měřítku vyrábí methanolózou rostlinných olejů (zpravidla řepkového či sojového) nebo odpadního tuku, často pak z přepálených fritovacích olejů. Pokračuje se přidáním bazického katalyzátoru, za předpokladu nízkého obsahu volných MK a vody v tuku (tyto látky jsou katalytickými jedy). Obsah volných MK může být snížen fyzikálními nebo chemickými úpravami před methanolózou, ale u odpadních tuků může být vhodnější použít proces nevyužívající bazické katalýzy. Methanolýza katalyzovaná lipázou již byla využita jak v dávkových, tak průběžných reaktorech na konverzi odpadních tuků v bionaftu.

Glycerolýza, reakce triacylglycerolů s glycerolem a zásaditým katalyzátorem (obvykle hydroxid sodný nebo methanolát sodný), se využívá k výrobě MAGů a DAGů v průmyslovém

měřítka. Molekulární destilací se vyrábí MAGy, jejichž čistota dosahuje 90–95 % a které nacházejí největší využití v potravinářství, farmacii a kosmetice.

Interesterifikace je intra- (uvnitř molekuly TAG) a inter- (mezi molekulami TAG) molekulární výměna MK estericky připojených na kostře TAG tvořené glycerolem. Tento pojem se může volněji také vztahovat na acidolýzu a jiné reakce při nichž dochází k výměně esterů. Využívá se buďto na samostatné TAG, či směsi olejů s cílem vytvořit TAG s jinými vlastnostmi. Protože distribuce určité MK v přirozeně se vyskytujících TAG není náhodná, tak vykazuje větší či menší selektivitu MK mezi krajními pozicemi na 1. a 3. uhlíku a prostřední pozicí na 2. uhlíku. Toto a celkové zastoupení kyselin v tuku výrazně ovlivňuje jeho fyzikální a chemické vlastnosti, např. bod tání nebo obsah pevných tukových podílů u násad (solid fat content, SFC) při výrobě margarínů.

Hodnota SFC je definována jako % zastoupení celkových lipidů, jež při dané teplotě v pevném stavu, viz rovnice níže, kde m_{solid} je hmotnost pevných podílů a m_{total} celková hmotnost tuku za dané teploty:

$$SFC = \frac{m_{\text{solid}}}{m_{\text{total}}} \cdot 100 [\%]$$

Hodnota SFC ovlivňuje mnoho fyzikálních a jiných vlastností tuku, např. roztíratelnost, stabilitu nebo organoleptické vjemy. [10, s. 122]

Chemická interesterifikaci bývá prováděna za mírných podmínek (70–100 °C) ve vyčištěném tuku (zbaveném vody a volných MK) za pomoci nízké koncentrace zásaditého katalyzátoru (<0,4 %, methanolát/ethanolát sodný, případně Na/K slitina) dochází současně k inter- i intraesterifikaci. Protože nebyla pozorována žádná selektivita mezi vyměněnými MK, je výsledkem reakce zcela náhodný produkt. Tento proces je tak označován jako Randomizace (z ang. random = náhodný), tedy neřízená interesterifikace. Složení MK výsledného produktu je statisticky náhodné, avšak závislé na složení a koncentraci MK ve vstupní surovině.

Složení produktu lze ovlivnit tak, že se sníží teplota tak, aby vykrytalizoval TAG s nejvyšším bodem tání (zpravidla s nejvíce nasycenými a nejdelšími řetězci), který je posléze ze směsi odstraněn a interesterifikace je opakována. Postupně se tak dají získávat frakce bohaté na trojnasyčené a nenasycené MK. Tento proces bývá nazýván řízenou interesterifikací.

Interesterifikace se využívá jako náhrady za částečnou hydrogenaci (nasycení) tuku, při níž mohou a vznikají *trans* polohové izomery MK jež jsou dietology považovány za nežádoucí

a také podléhají legislativní úpravě EU (nařízení č. 649/2019 a č. 1925/2006), která stanovuje max. obsah transmastných kyselin v potravinách na 2 g/100 g tuku. [12]

Tekuté tuky mohou být interesterifikací nasycenými MK (většinou tristearinové frakce nebo plně hydrogenované oleje) ztuženy bez rizika změny polohové izomerie MK.

Lipázy jsou enzymy, které v živých organismech hydrolyzují MK z lipidů. V průmyslu se často využívají lipázy bakteriálního původu, jež jsou k mání většinou navázané na pevném podkladě, a tak připraveny k použití. Imobilizované lipázy katalyzují celou řadu již dříve zmíněných reakcí (alkoholýzu, acidolýzu, esterifikaci i hydrolýzu). Mezi nimi a chemickými katalyzátory existují dva podstatné rozdíly. Prvním je, že lipázami katalyzované reakce se uskutečňují za nižších teplot a menšího množství doprovodných (a často nechtěných) reakcí, což vede k čistším produktům a větším výnosům. Druhým rozdílem je, že katalyzované reakce jsou více selektivní, nabízí tak větší kontrolu nad průběhem procesu, kterou chemické katalyzátory neumožňují. Tato selektivita se může vztahovat jak na umístění MK na 1., 2., či 3. uhlíku glycerolu, tak na určitou MK rozpoznatelnou dle délky řetězce, anebo pozice dvojně vazby. Např. do hloubky prostudovaná lipáza RM IM izolovaná z plísně *Rhizomucor miehei* přednostně hydrolyzuje MK s krátkým řetězcem před delšími a hydrolýza v pozici *sn*-1 je rychlejší než u pozice *sn*-3 a v pozici *sn*-2 je velmi pomalá.

Na lipázami katalyzované reakce se používá buďto rafinovaný olej nebo nepolární uhlovodíkové rozpouštědlo. Účinnost reakce závisí na více proměnných – množství vody, rozpouštědla, teplotě a poměru reaktantů. Inženýrský přístup může být využit k optimalizaci podmínek. V interesterifikačních reakcích se využívá nejčastěji 1,3-specifických enzymů, jež poskytují kontrolu nad složením produktu, která je chemických katalyzátorů (bez procesu řízené interesterifikace) nemožná. Pokud bychom interesterifikovali např. SOS a OOO, chemická katalýza by vytvořila všech 8 možných izomerů, zatímco enzymatická vytvoří pouze dva SOO a OOS. V reálných podmínkách chemická a enzymatická interesterifikace může produkovat podobný nebo stejný počet druhů molekul, avšak v jiných poměrech.

Lipázy jsou také specifické na místech s dvojnými vazbami. Reakce MK s dvojnými vazbami $\Delta 4$, $\Delta 5$ a $\Delta 6$ je výrazně pomalejší než MK s $\Delta 9$. To se dá ukázat na příkladu, kdy snahy o zvýšení podílu kys. γ -linolenové (GLA) v brutnákovém oleji (*Borago officinalis*) za pomoci lipázy z *Candida rugosa* vyústily v hydrolýzu především MK s $\Delta 9$, za zvýšení podílu GLA v ostatních acylglycerolech. Účinnost obohacení byla ovlivněna složením původních TAG a rozsahem hydrolýzy. Původní olej obsahoval 22 % GLA a horní hranice obohacení

dosáhl až 46 %, ale bylo jej dosaženo opakovanou hydrolyzou získaných TAG. Dvoustupňový proces obsahující jak enzymatickou hydrolýzu, tak reesterifikaci, dosáhl ještě lepších výsledků. Celkově se po několika dalších krocích podařilo zkoncentrovat obsah GLA až na 99,1 % s celkovou účinností 72,8 %.

1.2.3 Oxidace triacylglycerolů

Poškození lipidů (a výrobků lipidy obsahující) oxidací je vážný problém pro potravinářský, kosmetický a farmaceutický průmysl. Oxidační produkty zhoršují nejen senzoryckou kvalitu výrobku, ale snižují také jejich výživovou hodnotu a mohou v organismu dále reagovat (např. s bílkovinami a narušovat biochemické procesy).

K procesu oxidace dochází za různých podmínek, na kterých jsou závislé i její mechanismy. K těm nejčastějším druhům oxidace lipidů patří oxidace radikálová vzdušným kyslíkem, singletovým kyslíkem (fotooxidace) a působením tepla (termální). Dále pak oxidace katalyzovaná, a to jak enzymaticky, tak těžkými kovy nebo chinony a jim podobnými sloučeninami. Z praktického hlediska však mají největší význam oxidace radikálová, singletová a tepelná.

Rychlost procesu oxidace závisí na mnoha podmínkách. Z těch nejvýznamnějších lze jmenovat teplotu, povahu materiálu (např. nenasycené MK jsou oxidaci náchylnější vzhledem k nižší aktivační energii potřebné ke tvorbě radikálu) a (ne)přítomnosti katalyzátorů nebo inhibitorů reakce.

Produkty vzniklé oxidační reakcí mohou mít mnoho podob s různou délkou řetězce, vlastnostmi a stabilitou. Nejčastěji jsou však rozlišovány 3 hlavní typy:

I) Primární oxidační produkty

Jedná se především hydroperoxydy, jež jsou nestálé a podléhají dalšímu rozkladu a kratší uhlíkové řetězce. Zastoupení hydroperoxidů záleží na původním složení TAG. Hydroperoxydy jsou nenasycené a mohou podléhat další oxidaci mechanismy podobnými radikálové oxidaci.

II) Sekundární oxidační produkty

Jsou rovněž velmi nestabilní. Existují tři skupiny: monomerní, nízkomolekulární a vysokomolekulární.

- 1) Monomerní vznikají různými reakcemi hydroperoxidů, reakcí hydroperoxidů s dvoujnou vazbou vznikají epoxidy. Hydroperoxydy se přeměňují redukcí hydroperoxilové skupiny na hydroxilové deriváty nebo dehydratací na ketony.
- 2) Nízkomolekulární látky jsou výsledkem štěpení hydroperoxidového řetězce často na uhlíku přiléhajícím k hydroperoxylové skupině. Výsledkem těchto reakcí jsou aldehydy, alkoholy a ketony, z většiny odpovědné za sensorické změny v lipidech.
- 3) Vysokomolekulární látky vznikají polymerizací degradačních produktů hydroperoxidů nebo kopolymerizací volných radikálových produktů s dalšími látkami. Dimery nebo trimery mohou být alifatické, monocyklické, či bicyklické.

III) Terciální oxidační produkty

Vznikají dalšími reakcemi sekundárních oxidačních produktů, např. aldehydů. Ty snadno oxidují na peroxokyseliny jež jsou nestabilní a rozpadají se na řadu dalších produktů. Nenasycené aldehydy, alkoholy nebo ketony se oxidují na hydroperoxydy a sloučeniny s kratším řetězcem vzniklé jejich štěpením. Kyselina mravenčí a jiné nízkomolekulární MK jež jsou koncovými produkty, mohou být zaznamenány přístroji typu Rancimat. [13, s. 8-10]

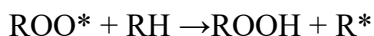
Druhy oxidace

Radikálová autooxidace je z nejčastějších typů oxidačních reakcí. Atmosférickým kyslíkem se za běžných podmínek oxidují pouze nenasycené MK a k oxidaci těch nasycených obvykle dochází až při vysokém tepelném namáhání (např. smažení, pečení). Radikálová autooxidace se odehrává ve třech základních krocích:

- 1) Iniciace, při které došlo ke ztrátě vodíkového radikálu na α -methylenové skupině a vznikl tak volný radikál MK. Tato část reakce bývá zahájena přítomností stopových množství vícevalentních kovů, UV zářením anebo teplem.
- 2) V propagační fázi vzniklý radikál MK reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxidového radikálu, který díky své vysoké reaktivitě brzy reaguje s další MK, čímž se vytvoří dva další produkty – hydroperoxid a zase další radikál MK. Celý cyklus se mnohokrát opakuje, zdroje uvádí, že jeden radikál může tímto způsobem reagovat i tisíckrát. Je-li přítomen dostatek molekul kyslíku, tak je reakce radikálu MK s ním mnohem rychlejší, než reakce s další molekulou MK či TAG.
- 3) Terminací oxidace končí, a to tehdy, jakmile množství vzniklých radikálů dosáhne takové úrovně, že reagují vzájemně mezi sebou za vzniku neradikálového stabilnějšího produktu.

Příkladem může být kombinace dvou hydroxyperoxidů, nebo reakce radikálu s antioxidantem. [10, s. 61-62] [13, s. 8]

Schéma radikálové oxidace:



Rychlost autooxidace obecně roste se zvyšujícím se obsahem nenasycených MK v TAG. Linoleát reaguje až 40× rychleji než oleát a u polyenových MK se tato rychlost s každou další dvojnou vazbou zdvojnásobí. Trilinolein se však této kinetiky nedrží a oxiduje ještě o něco rychleji. Na rychlost oxidační reakce má vliv i prostředí. Toto zobecnění nemusí platit v emulzních systémech, ve kterých se oxidace odehrává na fázovém rozhraní mezi tukovou a vodnou fází. Ve vodných micelách jsou např. DHA a EPA nečekaně stabilní. Během jednoho provedeného experimentu se více než polovina linoleátu zoxidovala za prvních 50 hodin, zatímco u DHA a EPA to bylo jen zhruba 10 % po 2000 hodinách. Stabilita vícenenasycených kyselin ve vodném prostředí je připisována jejich těsnému semknutí, jež činí útok radikálem či kyslíkem obtížnějším. Studie radikálové oxidace se zaměřovala především na methylenově přerušené MK, avšak tyto lze vztáhnout i na další sloučeniny. Konjugované mastné kyseliny jsou je třeba CLA, také oxidující skrze autokatalytickou reakci s volnými radikály s převládajícími hydroperoxy určenými izomerií konjugovaného systému vazeb. [5, s. 17]

Dalším druhem oxidace je fotooxidace, neboli oxidace singletovým kyslíkem 1O_2 . Přestože byla autooxidace dlouho studována, nebylo přesně známo, jakým způsobem proběhla iniciální reakce. Dnes je tato reakce přičítána singletovému kyslíku, který vzniká z běžného atmosférického tripletového kyslíku 3O_2 . Singletový kyslík je totiž mnohem reaktivnější (o 22,5 kcal/mol [8, s. 535]), a to natolik, že je schopen přímé interakce s dvojnými vazbami bez vzniku radikálu.

Atmosférický tripletový kyslík má 12 valenčních elektronů ve svých orbitalech, ovšem dva elektrony s nejvyšší energií se nacházejí v samostatných orbitalech se souhlasným spinem. U singletového kyslíku je tomu jinak. Existuje ve dvou formách, každá s jinou energetickou

hladinou a uspořádáním. První forma vykazuje dva nepárové elektrony v samostatných orbitalech s opačným spinem a má energetickou hladinu 157 kJ nad základním stavem tripletového kyslíku. Druhá forma se vyznačuje dvěma nepárovými elektrony opačného spinu v jednom orbitalu a energií 64 kJ nad základním stavem $^3\text{O}_2$. Díky těmto uspořádáním je singletový kyslík elektrofilní, vysoce reaktivní a má krátkou životnost (50–700 μs). Singletový kyslík vyhledává volné elektrony, aby si mohl doplnit svůj orbital. Ty může nalézt např. u sloučenin bohatých na dvojně vazby.

Díky vyšší reaktivitě $^1\text{O}_2$ oproti $^3\text{O}_2$ vzrůstá i rychlost jeho reakce. Dle druhu nenasycené MK může být průběh oxidace singletovým kyslíkem rychlejší 900× u linolenové kyseliny a až 30000× u kys. olejové. [8, s. 536]

Singletový kyslík může vznikat různými způsoby. Enzymaticky, chemicky, fotochemicky nebo rozpadem hydroperoxidů. Fotosenzibilizátory jsou látky schopné katalýzy oxidace organických látek vzdušným kyslíkem při ozáření fotony viditelného světla. Absorbují dopadající energii, čímž zvyšují svou vlastní, kterou předávají tripletovému kyslíku, z něhož se stává kyslík singletový. Tyto látky obsahují systém konjugovaných dvojných vazeb a snadno absorbují energii světla. Jako příklad fotosenzibilizátoru lze jmenovat riboflavin, hemová barviva, či různé metaloproteiny a aromatické uhlovodíky. V rostlinných olejích se vyskytují chlorofyly a jejich rozkladné produkty feofytiny. Reakce může probíhat dvěma způsoby: první, označený jako Typ I, funguje na principu excitace senzibilizátoru, přenesení energie na vazbu a vznik volného radikálu. Typ II je rozdílný v tom, že při přenosu energie nevzniká radikál a energie se přenáší přímo na tripletový kyslík, z něž vzniká kyslík singletový.

Vzniklý singletový kyslík reaguje přímo s dvojnou vazbou za vzniku konjugovaných i nekonjugovaných hydroperoxidů, čímž se liší od autooxidace, při které polynenasycených MK vznikají jen konjugované hydroperoxydy. Přímá interakce singletového kyslíku umožňuje tvorbu hydroperoxidů polynenasycených MK v pozicích, které při oxidaci tripletovým kyslíkem nevznikají. [10, s. 68]

1.3 Slunečnicový olej

Slunečnice roční (*Helianthus annuus*) patří do čeledi Hvězdnicovité (*Asteraceae*) je jednou z nejdříve pěstovaných olejnin. Pěstování slunečnic lze na základě archeologických vykopávek v severní Arizoně, USA u domorodého kmene Hopi doložit již v době 3000 let před naším letopočtem. Dle dalších archeologických nálezů a lidových vyprávění byla slunečnice domorodci pěstována v pásmu od nynějšího státu Nové Mexiko až po kanadskou provincii Ontario. Důkazy dále naznačují, že slunečnice byla kultivována ještě dříve než kukuřice. Domorodci upřednostňovali jednohlavé rostliny před vícehlavými divokými. Některé kmeny jedly plody/semena přímo, jiné je mlely a pekly z nich chléb. Další zpracování zahrnovalo vaření hlavic a drcení kořenů, čehož se využívalo v léčitelství. Olej vylisovaný ze semen sloužil jako mazání na tělo i vlasy. Semena, pyl i okvětní lístky sloužily k přípravě make-upů, barvení látek a nástrojů.

Slunečnice byla dovezena do Evropy Španěly na počátku 16. století. První evropská písemná zmínka o slunečnici pochází z vědecké studie sevillského doktora Nicoláse Bautista Monardes (1508–1588) zvané *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias Occidentales (Lékařský přehled věcí dovezených ze Západní Indie)* vydané v Seville ve třech vydáních v letech 1565, 1571 a 1574. Autor tohoto spisu nikdy nenavštívil Ameriku, informace získával pozorováním ve své botanické zahradě a také od námořních kapitánů, misionářů a cestovatelů. Ze Španělska se slunečnice rychle rozšířila přes Francii a Itálii do zbytku Evropy. Byla využívána jako potravina a také přípravě barviv a léčení.

První patent na extrakci slunečnicového oleje k průmyslovému využití byl v roce 1716 v Anglii udělen Arthuru Bunyanovi. Patent popisuje semena, která po vylisování vydávají sladký olej užitečný ve výrobě dřeva, barev a kůží.

Do Ruska přivezl slunečnici car Petr I. Veliký, kde se nejdříve pěstovala jako okrasná květina. Posléze se její využití rychle rozšířilo, především proto, že ruská Pravoslavná církev zakázala z postních důvodů tradiční olejninu a na slunečnici se zákaz nevztahoval. Sadba slunečnice se v Rusku poté velmi šířila. Od r. 1779, kdy byl ruskou vědeckou akademií navržen extrakční proces, se její pěstební výměra rozrostla na 150 000 hektarů v r. 1880 a dosáhla milionu hektarů kolem r. 1910. Od r. 1860 dále probíhalo šlechtění za účelem zvýšení obsahu oleje. V r. 1912 začal na šlechtění slunečnice pracovat ruský vědec Vasilij Stěpanovič Pustovoit (1886–1972). V Krasnodaru založil r. 1932 výzkumný institut, jehož byl ředitelem až do své smrti. Jeho zásluhou se podařilo zvýšit olejný obsah ruských kultivarů

z 330 g/kg v r. 1940 až na 550 g/kg v r. 1965. Ruští emigranti z počátku 20. století slunečnici dále rozšířili do Argentiny a také zpět do USA. V těchto zemích došlo dalšímu šlechtění, paralelně se sovětským. V r. 1975 byly v Argentině představeny kultivary odolné vůči nemocem.

Rod *Helianthus* se skládá z 68 druhů rozdělených do dvou skupin – jihoamerické a severoamerické. Obě nejsou vzájemně příbuzné. Severoamerická se rozšířila od Mexika až po Kanadu. Slunečnice je závislá na opylovačích, dorůstá výška 1 až 3 metrů, vyšlechtěné kultivary mají zpravidla jedno velké květenství/hlavici, zatímco divoké odrůdy jich mohou mít více. Květy v květenství jsou dvojího druhu: výrazné žluté až hnědé jazykovité květy umístěné na okrajové části úboru, jsou sterilní a slouží k přilákání opylovačů. Druhý trubkovitý druh se nachází ve vnitřní části úborů a dozrává v plody nazývané slunečnicová semena. V květenství jsou uspořádány do levo- a pravo-točivých spirál, jejich počet odpovídá Fibonacciho posloupnosti – obvyklý počet spirál je 34 a 55. Potřebná doba ke kultivaci od sadby ke květu je 70 dní, od sadby do sklizně pak 140 dní. Slunečnice roste v mírném a subtropickém pásmu především při teplotách od 20–25 °C, ideální teplotní rozmezí růstu je 27–28 °C. Roste dobře v suchém, slunečném počasí za předpokladu půdy schopné dodat dostatečnou vláhu. Slunečnice má vysokou odolnost vůči teplotním výkyvům mezi nocí a dnem, které mohou být v rozmezí 8–34 °C. Obsah oleje se liší dle klimatu, v oblastech s extrémním horkem bývá nižší. Nejvyšší obsah oleje mívají rostliny kvetoucí při teplotách 18–25 °C. Vzdušná vlhkost hraje velkou roli v obsahu oleje vždy 2–3 týdny před a po kvetení.

Semena je nutné skladovat při relativní vlhkosti nižší než 9,5 %, aby se předešlo nežádoucím enzymatickým reakcím. Některé z těchto reakcí mohou nastat již 12 hodin po sklizni při vlhkosti přesahující 20 %. Výnosy semen se liší se dle oblasti růstu – nejvyšší byly zaznamenány v Itálii, Řecku a Rakousku, kde dosáhly až cca 2600 kg/ha. Naopak nejnižší výnos byl zaznamenán v Tanzánii, kde bylo sklizeno 370 kg/ha. Tato čísla díky dalšímu šlechtění stále rostou.

Semena slunečnice jsou u základny špičatá a navrchu zakulacená. Rozměrově dosahují délky 10–15 mm a šířky 4–12 mm. Vnější vrstva, slupka či perikarp, dosahuje 18–45 % celkové hmotnosti semene. Obsah oleje se pohybuje mezi 30–55 % hmotnosti semene. Velikost semen se liší dle kultivaru a pozice semene v květenství. Vedle obsahu oleje ovlivňuje pozice semene i složení mastných kyselin. 1000 semen olejnatých hybridů zpravidla váží mezi 30 a 80 g. [5, s. 659-661]

1.3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti slunečnicového oleje

Slunečnicový se jako většina rostlinných olejů skládá především z triacylglycerolů (98–99 %) a malého množství nezmýdelnitelných součástí – především fosfolipidů, tokoferolů, sterolů a vosků.

Běžný slunečnicový olej mívá velmi vysoký (až 85% [14, s. 211]) obsah esenciální mastné kyseliny linolové a nízký, zpravidla do 15 %, obsah nasycených mastných kyselin. Existují však i zvláště šlechtěné kultivary se zvýšeným nebo vysokým (80-90 %) obsahem kyseliny olejové na úkor obsahu kyseliny linolové. Obsahy nasycených MK většinou u těchto kultivarů zůstávají obdobné jako u běžného slunečnicového oleje, avšak existují i kultivary s kombinací vysokého obsahu kys. stearové a olejové zkracované jako HS/HO (High Stearic/High Oleic), nebo s kombinovaným vysokým obsahem kyselin palmitové a linolové (HP/HL). Běžný slunečnicový olej má vůči ostatním rostlinným olejům výhodu v nízkém obsahu kyseliny palmitové, která je podezřelá ze zvyšování hladiny LDL cholesterolu.

Nejvíce zastoupenými TAG ve slunečnicovém oleji jsou trilinolein (LLL, ~36 %), následovaný oleo-dilinoleinem (OLL, ~29 %) a palmito-dilinoleinem (PLL, ~12 %). TAG, které obsahují čtyři nebo více dvojných vazeb, jsou zastoupeny více než 80 %. Z tohoto složení plynou i fyzikální vlastnosti oleje, jehož bod tání se nachází v rozmezí od $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Toho se využívá např. při výrobě majonéz, jejichž skladování v ledničce by u jiných olejů mohlo způsobit ztuhnutí tuku a rozpad emulze.

Kromě triacylglycerolů obsahuje nerafinovaný čerstvý slunečnicový olej také fosfolipidy, většinou v rozmezí mezi 0,5 a 1,2 hm. % obsahu. Oleje extrahované rozpouštědlem mívají vyšší obsah fosfolipidů než oleje lisované. Nejvíce zastoupenými fosfolipidy jsou fosfatidylcholin (lecitin), fosfatidylethanolamin (kefalin), fosfatidylinositol a fosfatidylový zbytek (větev řetězce zakončená pouze kyselinou fosforečnou). Většina fosfolipidů se ze slunečnicového oleje odstraňuje v procesu zvaném odslizování a stávají se ceněným vedlejším produktem rafinace určeným k dalšímu zpracování.

Dalšími látkami zastoupenými ve slunečnicovém oleji jsou tokoferoly a steroly. Tokoferoly jsou heterocyklické řetězce s fenolickou skupinou a postranním řetězcem rozvětvených uhlíků. Tato struktura způsobuje jejich vysokou rozpustnost v tucích. Kodex Alimentarius (Codex-Stan 210-1999) vydávaný WHO, uvádí obsah tokoferolů v syrovém slunečnicovém oleji v rozmezí 440–1520 ppm s až 90% zastoupením α -tokoferolu. Biologická účinnost jednotlivých izomerů tokoferolu jakožto vitamínu E je rozdílná, nejúčinnější je α izomer a

s každým dalším izomerem účinnost klesá. Vitamín E zde funguje především jako antioxidant, brání v oxidaci vícenenasycených MK (ang. zkratka PUFA). Hodnota slunečnicového oleje je o to vyšší díky faktu, že obsahuje vysoký obsah α -tokoferolu. Tokoferoly rovněž fungují jako pohlcovače volných radikálů. Alfa izomer vykazuje nejvyšší aktivitu vitamínu E, zatímco gama izomer vykazuje nejlepší antioxidační vlastnosti. Slunečnicový olej má ve srovnání s jinými druhy stolních olejů nejvyšší zastoupení α -tokoferolů, ale také velmi nízké zastoupení γ -tokoferolů, což se odráží na jeho oxidační stabilitě. [5, s. 669]

Steroly jsou polycyklické alkoholy odvozené od Steranu. Steroly tvoří většinu nezmýdelnitelné frakce slunečnicového oleje. Obsah sterolů v různých olejích je rozdílný a charakteristický pro každý druh oleje. Ve slunečnicovém oleji bývá ve srovnání s ostatními oleji střední obsah sterolů, jenž se pohybuje v rozmezí 2400–4600 mg/kg. Největší zastoupení má β -sitosterol (56–65 %), následovaný Δ -7-stigmasterolem (7–24 %), jenž může být použit k sledování kvality slunečnicového oleje, protože ostatní oleje mívají jeho obsah nízký (pod 7 %). Nezmýdelnitelné látky tvoří 0,5–1,5 % hm., nebo max. 15 g/kg slunečnicového oleje. Kromě sterolů a tokoferolů jsou zde obsaženy také terpeny, především skvalen, jehož obsah je ovšem celkově velmi nízký (0,008–0,019 %). Surový slunečnicový olej není příliš bohatý na karotenoidy ani chlorofyly. To mu dodává světle jantarovou barvu, které se po bělení mění na světle žlutou.

Chemické konstanty slunečnicového oleje

Číslo zmýdelnění udává kodex Alimentarius pro běžný slunečnicový olej v rozmezí 188–194 mg_{KOH}/g oleje, hodnota jodového čísla je pak udávána v rozmezí 110–143. Jiné zdroje [14, s. 211] uvádí pro běžný olej hodnoty čísla zmýdelnění v rozmezí 186–196 mg_{KOH}/g a jodového 115–145 g_{I₂}/100 g. Pro olej s vysokým obsahem kyseliny olejové se hodnoty jodové čísla liší a pohybují v rozmezí 75–90 g_{I₂}/100 g. [14, s. 212]

Fyzikální konstanty

Index lomu světla byl pro běžný slunečnicový olej stanoven na 1,474–1,476 při 20 °C. Hustota oleje byla stanovena volumetrickou metodou a udána v rozmezí 0,918–0,923 g/cm³ při 20 °C. Dynamická viskozita slunečnicového oleje s rostoucí teplotou klesá od cca 50 mPas při 25 °C až po cca 20 mPas při 55 °C. Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku a teploty 20 °C činí 2197 J/kgK.

Bod zakouření odpovídá teplotě 209 °C, teplota vzplanutí 316 °C a teplota hoření 341 °C.

1.4 Řepkový olej

Brukev řepka olejka (*Brassica napus* subsp. *napus*) je rostlina z rodu Brukev (*Brassica*) a čeledi brukvovité (*Brassicaceae*). Mezi její nejznámější příbuzné patří tuřín, květák, brokolice, ředkvička a hořčice. Stejně jako poslední jmenované se v případě Brukve řepky olejky (dále jen řepky) využívají semena. Rod Brukev má pravděpodobně s rody Hořčice (*Sinapis*) a Roketa (*Eruca*) společného předka. [5, s. 62] Brukvovité rostliny byly člověkem domestikovány již od mladší doby kamenné. [15, s. 33-61] Nejstarší záznamy o pěstování řepky olejky a hořčice lze doložit v Indii, zhruba v době 2000–1500 let př. n. l. Podobné záznamy zachycující popis a lékařské využití brukvovitých rostlin pochází ze starověkého Řecka, Říma a Číny kolem let 500–200 př. n. l. [16] V Asii se stal upřednostňovaným olejem na vaření. [17, s. 254] První písemné záznamy o pěstování řepky v Evropě ve velkém pochází ze 13. století, především ze střední a severní Evropy, kde se využíval k vaření i svícení. Tyto rané odrůdy vysokoerukového řepkového oleje dle všeho neměly žádné výrazné negativní účinky, nebo se o nich alespoň nedochovaly žádné záznamy. [17, s. 254]

První zprávy o nepříznivých účincích řepkového oleje s vysokým obsahem kyseliny erukové (HEAR) pochází ze 40. let 20. století a objevily se při debatě srovnávání prospěšnosti másla s margaríny. V r. 1947 byla provedena studie na krysách, kdy si Boer všiml, že tempo růstu mladých krys krmených vysokoerukovým řepkovým olejem bylo menší než u krys krmených máslem. Výsledky byly potvrzeny Deulem (1944, 1948), který si povšiml, že i řada jiných rostlinných olejů vycházela lépe než řepkový. Vyvodil, že krysy řepkový olej hůře tráví a pojal podezření, že hlavní příčinou je kyselina eruková ($C_{22}:1\Delta_9$). Toto podezření bylo potvrzeno v polovině 50. let, kdy Thomasson a Boldingh provedli několik experimentů. Jejich podstatou bylo přidání takového množství HEAR oleje, aby tvořilo určité procento kalorické hodnoty stravy krys od třech týdnů věku. Podle očekávání tempo růstu krys se snižovalo úměrně s rostoucím obsahem HEAR oleje. Při extrémních dávkách (73 %) pak krysy žily pouze 16 dnů. Naopak při dávce 50% obsahu HEAR došlo k prodloužení života krys o pětinu až čtvrtinu (Thomasson, 1955). Booth a kol. (1972) naopak neshledali žádný podstatný rozdíl v úmrtnosti mezi krysami krmenými po dobu 18 měsíců 20 kal. % sójovým, katránovým a HEAR olejem. U člověka byla stravitelnost HEAR oleje stanovena poprvé v r. 1918 Holmesem (98,8 %) a potvrzena Deulem (99,0 %). Pro srovnání, stravitelnost lněného oleje činila 96,5 % (Deuel a kol., 1949). U krys však byla prokázána podstatně menší stravitelnost surového (77 %) a rafinovaného (82 %) HEAR oleje. [17, s. 254]

V 70. letech též vědci společnosti Unilever pozorovali výrazné zanášení myokardu tukem (viditelná změna barvy již po 1 dnu) u krys jejichž stravu tvořilo 50 kal. % HEAR oleje s 49% obsahem kys. erukové. [4, s. 258]. Celkově výzkumy potvrdily, že přítomnost kyseliny erukové je větší hrozbou pro krys nežli pro člověka. [5, s. 64]

Nejstarší odrůdy řepky se vyznačovaly vysokým obsahem kyseliny erukové (C22:1) v oleji a glukosinolátů (thioglykosidů) v drti. Rostlina využívá těchto látek k ochraně proti škůdcům, avšak jejich přítomnost je nežádoucí z hlediska výživy člověka i zvířat. Glukosinoláty jsou v lidském těle i tělech zvířat metabolizovány a jejich štěpné produkty mohou vést od zvětšení štítné žlázy po poškození jater, ledvin a nadledvinek. Semeno řepky běžně obsahuje přibližně 10 druhů glukosinolátů, největší zastoupení však mají jen 2 – progoitrin a glukonapin tvoří 75–90 % obsahu glukosinolátů v drti. [18] Tyto látky jsou ve vodě rozpustné, a tudíž snadno odstranitelné při zpracování řepkového oleje.

Odstranění vysokého obsahu kyseliny erukové bylo mnohem obtížnější a vyžadovalo vyšlechtění nových kultivarů. Jako první byl vyšlechtěn kultivar Oro (1968). [5, s. 62] To probíhalo především v Evropě, kde v 70. letech poklesla výměra výsadby v důsledku obav z možných zdravotních rizik. V r. 1977 byla uzákoněna povinnost pěstovat nízkoerukové (LEAR) kultivary. Tyto kultivary měly zpočátku nižší výtěžnost na hektar i obsah oleje. Následné další šlechtění tyto nedostatky napravilo a v r. 1984 již produkce nízkoerukového oleje značně vzrostla. Čína a Indie se však přechodu k používání nízkoerukového oleje neúčastnily a používání vysokoerukového řepkového oleje zde zůstává dominantním.

1.4.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Výsledkem šlechtění na nízký obsah kys. erukové je výrazný nárůst obsahu kyseliny olejové (ze cca 14 na 61 %). Šlechtitelé dále vyvinuli kultivary s nízkým obsahem (2 %) kys. lino- lenové. Stabilita tohoto oleje při skladování ve srovnání s běžným vzrostla a zlepšil se též i výkon oleje při smažení a udržitelnost výrobků (hranolků a lupínků) na něm usmažených. Při šlechtění bylo dosaženo 60–85% obsahu kyseliny olejové.

V posledních desetiletích byly rovněž vyvinuty i kultivary s velkým (38,8 %) obsahem kyseliny laurové, které nachází uplatnění v polevách, sušených smetanách a šlehačkách. K dostání je též olej s 10% obsahem kys. palmitové a vylepšenými krystalizačními vlastnostmi

nebo olej s až 40% obsahem kys. stearové určený jako náhrada ke ztuženým tukům v margarínech. [5, s. 65]

Z méně (pod 1 %) zastoupených MK v řepkovém oleji je svým obsahem relativně významná kyselina palmitoolejová (cca 0,3 %), ostatní MK mívají obsahové zastoupení v rozmezí 0,1–0,01 % a nejčastěji se liší pozicí dvojně vazby. Ta se u těch MK nejčastěji vyskytuje na 7. nebo 9. uhlíku. V řepkovém oleji byly též nalezeny konjugované (střídání *trans* a *cis* izomerie) C18:2 kyseliny. Některé mohou být produkty zpracování řepkového oleje, nicméně byly též objeveny i jako přirozené složky v řepkovém semeni.

V sedimentech po průmyslové winterizaci byla nalezena též stopová množství TAG a vosků s MK a alkoholy o délce 26 až 32 uhlíků v řetězci. Většina těchto složek je obsažena ve slupce semene a může vést ke vzniku usazenin v řepkovém oleji.

Triacylglyceroly jsou nejvíce zastoupenou formou lipidů v řepkovém oleji. Stejně jako ve slunečnicovém oleji, ani zde není jejich zastoupení zcela náhodné. Nejvyšší zastoupení, ať už se jedná o nízko-linolenový (LLCO) nebo řepkový olej s vysokým obsahem kyseliny olejové (HOCO), mívá obecně triolein (OOO), těsně následovaný linoldioleinem (LOO). Pořadí % zastoupení ostatních triacylglycerolů se již liší dle druhu oleje.

U původního vysokoerukového (HEAR) oleje tomu bylo jinak, v pozicích 1 a 3 se daly najít i kyseliny s dlouhým nasyceným řetězcem (C20–C24), zatímco pozici 2 dominovaly nenasycené C18 kyseliny, obzvláště linolová a linolenová. Jáky a Kurník [19] zkoumali koncentrace kyseliny linolové v jednotlivých pozicích. Zjistili, že u HEAR oleje se 95 % obsahu kys. linolové nacházelo v pozici 2, zatímco u nízkoerukového oleje se v této pozici nacházelo jen 54 % kys. linolové. Zvýšené množství kys. linolové se tak nacházelo v krajních pozicích 1 a 3, kde nahradilo chybějící kyselinu erukovou. Kallio a Currie [20] dále zjistili, že TAG s acylovým uhlíkovým číslem (ACN, počet všech uhlíků v acylech glycerolu) 54 a dvěma dvojnými vazbami se skládaly z acylglycerolů, ve kterých byla přítomna kyselina stearová převážně na 2. pozici. Acylglyceroly s nasycenými mastnými kyselinami v této pozici obvykle mívají vyšší bod tání, špatnou rozpustnost a mohou způsobovat zažívací potíže. Vyšší teplota tání může rovněž způsobit vznik sedimentů a zvýšit opacitu oleje. [21]

Fosfolipidy

Sosulski a kol. [22] publikovali r. 1981 výzkum, ve kterém studovali polární lipidy v několika řepkových kultivarech vč. ozimého nízkoerukového. Zjistili, že zastoupení fosfolipidů

v oleji dosahuje 3,6 %, zatímco obsah glykolipidů pouze 0,9 %. Pozdější studie Przybylského, Eskinia a kol. (1991) [23] ukázala, že během raných fází zpracování řepkového oleje dochází k nárůstu obsahu fosfatidové kyseliny v důsledku hydrolyzy jiných fosfolipidů. Autoři tento nárůst vysvětlují aktivitou fosfolipáz a hydrotermálního procesu během kondicionování rozdrčených semen. Zajíc a kol. (1986) [24] pozorovali za různých podmínek 0,5–15 % nárůst obsahu fosfolipidů během kondicionování semen. Hydratovatelné fosfolipidy, jakými jsou např. fosfatidylcholin a fosfatidylethanolamin, pomáhají s uvolňováním nehydratovatelných fosfolipidů, kterými jsou fosfatidová kyselina a fosfatidylinositol, jež bývají během odslizování hůře odstranitelné. Kyselina fosforečná je nejúčinnější používanou při odslizování, v praxi se však nejčastěji používá směs kyseliny citronové ve vodě. Dosahuje se tak snížení obsahu fosfolipidů v oleji pod 0,1 %. [25, s. 251-276]

Tokoferoly a steroly

Tokoferoly jsou velmi účinnými antioxidanty. Řepkový olej obsahuje relativně vysoká celková množství tokoferolů, jak u HEAR oleje (770–1165 mg/kg), tak zejména nízkoerukového (424–2680 mg/kg). [5, s. 68] [14, s. 177] V potravinách se účinnost jednotlivých druhů izomerů tokoferolů snižuje následující řadou: $\gamma > \delta > \beta > \alpha$. [26] Antioxidační působení tokoferolů je 250× účinnější než butylhydroxytoluen (BHT). [27] Lipidové peroxy radikály reagují několikrát rychleji s tokoferoly nežli s jinými lipidy. Jediná molekula tokoferolu dokáže ochránit 10^3 – 10^6 molekul vícenenasycených MK (PUFA). Vysvětluje to také, proč obvyklý obsah tokoferolů v buňkách k PUFA dosahuje poměru 1:500. [28, s. 89] Tyto sloučeniny jsou rovněž účinnými zhášeci singletového kyslíku, avšak méně než karotenoidy. Jediná molekula tokoferolu zvládne reagovat s až 120 molekulami singletového kyslíku. [29] Vysoká schopnost tokoferolů, jako antioxidantů a zhášeců singletového kyslíku, je založena na jejich schopnosti vrátit se zpět z oxidované formy do aktivní díky přítomnosti sloučenin jako je kys. askorbová a glutathion. [5, s. 68]

Steroly jsou v řepkovém oleji přítomny ve dvou formách – volné a esterifikované. Rozložení mastných kyselin v těchto sterolech je odlišné od volných, ve srovnání s volnými v nich byly zaznamenány vyšší obsahy kyseliny palmitové a stearové. Řepkový olej obsahuje tři hlavní steroly (β -sitosterol, kampesterol, brassicasterol). První dva jsou rovnoměrně zastoupeny mezi esterifikovanými i volnými steroly, avšak brassicasterol má mezi volnými dvojnásobné zastoupení. Celkový obsah sterolů v řepkovém oleji se pohybuje mezi 0,7 až 1,8 %. [3, s. 117]. Brassicasterol je sterol vyskytující se pouze v řepkovém oleji, v kterém má významné zastoupení. Díky jeho jedinečnosti se využívá hladina jeho obsahu ke kontrole falšování

řepkového oleje. [25, s. 81]. Proces rafinace významně ovlivňuje hladinu sterolů (nejen) v řepkovém oleji. Během deodorizační fáze bývá odstraněno zhruba 40 % přítomných sterolů. [30] Protože svou strukturou jsou si fytosteroly podobné s cholesterolem, mohou se tyto látky účastnit podobných oxidativních reakcí. Produkty oxidace fytosterolů byly nalezeny v řepkovém a sójovém oleji, pšeničné mouce a smažených výrobcích. [30] Kvůli zdravotním rizikům, známým o oxidačních produktech cholesterolu, jsou i oxidační produkty fytosterolů dále zkoumány. Oxidy fytosterolů jsou mutagenní, zdrojem volných radikálů, ovlivňují životaschopnost buněk, podněcují zánětlivost, ovlivňují hormonální aktivitu a mají i další účinky. [31]

Pigmenty přítomné v řepkovém oleji jsou jeho nežádoucí složkou. Podněcují fotooxidaci a inhibují katalyzátory používané při hydrogenaci. Přítomné chlorofyly a jejich deriváty mohou rovněž vést ke vzniku fotosenzitivních dermatitid. K jejich odstranění je nutné využít procesu bělení. Protože se chlorofyly během rafinačního procesu rozpadají, k jejich odstranění je třeba využít značného množství aktivních hlinek. Mimo chlorofyly jsou v řepkovém oleji také přítomny karotenoidy, v přibližném množství 130 mg/kg. Až 90 % z nich tvoří xantofyly a 10 % karoteny. Po rafinaci a bělení se obsah zbytkových karotenoidů v oleji pohybuje kolem 10 mg/kg. [5, s. 70]

Oxidační stabilita řepkového oleje je omezena přítomností linolenové kyseliny, chlorofylu a produktů jeho rozkladu a jiných složek s vysokou chemickou reaktivitou (např. stopová množství MK s více než třemi dvojnými vazbami). [32] Přítomnost 7 až 11 % kyseliny linolenové staví, co se oxidační stability a chuti týče, řepkový olej na stejnou úroveň s olejem sójovým. [5, s. 73]

Rozpustnost kyslíku v oleji je zhruba 3 až 5× větší než ve vodě. Množství kyslíku rozpustitelného v oleji během manipulace je dostatečné na to, aby peroxidové číslo oleje dosáhlo hodnoty 10. [33] Rychlost oxidace závisí na parciálním tlaku kyslíku, přístupu kyslíku, míře nenasyčenosti MK, přítomnosti světla, tepla, antioxidantů a pro-oxidantů (např. kovy, pigmenty). Optimální stability oleje bylo dosaženo, pokud bylo množství přítomného železa a mědi sníženo pod 0,1 resp. 0,02 mg/kg. [34]

Chemické konstanty řepkového oleje

Číslo zmýdelnění se u HEAR oleje pohybuje v rozmezí 168–183 mg_{KOH}/g a u nízkoerukového oleje (LEAR) 182–193 mg_{KOH}/g. Jodové číslo pro HEAR olej je udáváno v oblasti hodnot 97–108 g_{I₂}/100 g dle Baileyho, jinde uvádí 94–120 g_{I₂}/100 g, pro LEAR olej pak oba zdroje shodně uvádí rozmezí hodnot 110–126 g_{I₂}/100 g. [5, s. 74] [14, s. 177-178] Vyšší hodnota jodového čísla u LEAR oleje je způsobena změnou jeho složení, kdy kyselinu erukovou nahradily nenasycené C18 kyseliny. [5, s. 76]

Fyzikální konstanty

Index lomu světla se u řepkového oleje pohybuje v rozmezí 1,465–1,469.

Relativní hustota řepkového oleje se v závislosti na druhu (HEAR, LEAR) pohybuje mezi 0,907 až 0,920 g/cm³ při teplotě 20 °C.

Kinematická viskozita činí u HEAR 84,6 mm²/s při 20 °C, u LEAR pak 78,2 mm²/s. Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku a teploty 20 °C činí 1900–1916 J/kgK.

Bod zakouření odpovídá teplotě 226–234 °C, teplota vzplanutí 278–282 °C pro HEAR, resp. 220–230 °C a 275–290 °C pro LEAR.

Tab. 2 – Srovnání chemických a fyzikálních vlastností řepkových a slunečnicového olejů [14, s. 177; 204] [5, s. 2:74]

	Slunečnice	S.High Oleic	HEAR	LEAR
Č. zmýdelnění[mg _{KOH} /g]	186–196	–	168–183	182–293
Jodové číslo [g _{I₂} /100 g]	115–145	75–90	94–120	110–126
Hustota [kg/dm ³]	0,918–0,923	0,915–0,920	0,913–0,916	0,914–0,920
Index lomu	1,472–1,476	1,467–1,469	1,465–1,469	1,465–1,467
Bod zakouření [°C]	209	–	226–234	220–230
Bod vzplanutí [°C]	316	–	278–282	275–290
Měrná tep. kapacita	2197	–	1900–1911	1910–1916
Steroly celkem [mg/kg]	2440–4550	–	881	4820–11280
Tokoferoly celkem	400–950	450	1165	424–2680
Nezmýdelnitelné látky	0–1,5	0,8–2,0	0–2	0–2
Bod tuhnutí [°C]	-18 až -16	–	-10 až -2	–
Složení [%]				
C14:0	0–0,2	–	0,1–0,2	0–0,2
C16:0	4,9–8	3,0–5,2	1,5–6,3	3,3–6,0
C16:1	0–0,3	0,1	0,2–0,3	0,1–0,6
C18:0	1,3–7	3,0–5,0	0,5–3,1	1,1–2,5
C18:1	13–40	70–92	8–60,1	52–67
C18:2	17–85	2,0–20	10,0–40	16–25
C18:3	0–0,5	–	4,0–25	6,0–14
C20:0	0,1–4	0,3	0–3	0,2–0,8
C22:1	0–0,5	0,1	0–60	0–4,7

2 HODNOCENÍ KVALITY TUKŮ A OLEJŮ

Důvody pro důležitost analýzy tuků a olejů jsou především dva – bezpečnost potravin a spotřebitelských produktů a pak samozřejmě závazky mezi smluvními stranami v obchodním styku. Díky tomu bylo k hodnocení kvality tuků a olejů v průběhu 20. století vypracováno mnoho analytických metod. Ať už se jednalo o jednotlivé národní normy nebo ty mezinárodní, tak pro ukázkou jen v rámci mezinárodních ISO standardů jich existuje přes 70 [8, s. 417-419]. Stanovují se fyzikální i chemické veličiny, ať už se jedná o složení tuků, olejů a jejich příměsí, nebo látek vzniklých stárnutím či rafinací. Je tak možné zjistit složení, bod tání, index lomu, hustotu, obsah vody, primárních, sekundárních peroxidů, fosfolipidů, tokoferolů, zbytkového hexanu, polyaromatických uhlovodíků a řady dalších látek.

2.1 Tuková čísla

Zahrnují řadu zkoušek zaměřených na různé chemické vlastnosti olejů, obsahu nežádoucích látek a dalších. Mnohé z těchto metod jsou popsány ve formě mezinárodních (ISO) a evropských (EN) norem. Mezi nejznámější a nejvíce využívané patří číslo kyselosti, zmýdelnění, jodové a peroxidové číslo a jiné testy.

2.1.1 Číslo kyselosti (Acid value/Acidity)

Stanovuje obsah volných mastných kyselin v tucích, vyjádřený jako hmotnost KOH v mg potřebná k neutralizaci volných mastných kyselin v 1 g tuku na soli mastných kyselin (mýdla). [35, s. 6]

Jedná se o užitečný a jednoduchý ukazatel čerstvosti tuků, protože v čerstvě zpracovaných tucích je množství volných MK velmi nízké, zatímco s postupem času (a rozpadem TAG) roste. Ke stanovení čísla kyselosti bývá využívána níže popsaná titrační metoda.

Tab. 3 – Hmotnosti zkušebních podílů a koncentrací zásad pro stanovení čísla kyselosti [35, s. 8]

Skupina produktů (příklady)	Číslo kyselosti přibližně	Hmotnost zkušebního vzorku [g]	Koncentrace KOH [mol/l]	Přesnost navážování vzorku [g]
Rafinované rostlinné oleje Živočišné tuky	0 až 1	20	0,1	0,05
Surové rostlinné oleje Technické živočišné tuky	1 až 4 4 až 15	10 2,5	0,1 0,1	0,02 0,01
MK pro výrobu mýdla	15 až 75	0,5 3,0	0,1 0,5	0,001
Technické MK	> 75	0,2 1,0	0,1 0,5	0,001

V závislosti na očekávané hodnotě se dle výše uvedené tabulky zvolí hmotnost zkušebního podílu a koncentrace zásad. Vzorek se odváží do zkušební baňky o objemu 250 ml. Poté se přidá 50–100 ml neutralizované směsi rozpouštědel (diethylether či toluen ve směsi s 96% ethanolom v poměru 1:1, u tvrdých či živočišných tuků 3:1). Pro vzorky s vysokým bodem tání je vhodná směs ethanol-toluen.

Dále se ke směsi přidává 0,5 ml indikátoru. Jako indikátor je možno použít ethanolické roztoky buďto fenolftaleinu (1 g/100 ml), thymolftaleinu (2 g/ 100 ml) nebo alkali blue 6B (2 g/100 ml). Pro tmavě zbarvené tuky je nutné použít indikátor alkali blue nebo thymolftalein. Titrovat je možné za tepla i studena ethanolickým 0,1M roztokem KOH. Titrace končí v momentě, kdy přidavek 1 kapky zásady vytvoří mírnou, ale jednoznačnou změnu barvy, jež trvá nejméně 15 s. Spotřebu lze rovněž stanovit potenciometricky za studena. Ze stanovené spotřeby se vypočítá číslo kyselosti.

Stanovení čísla kyselosti je možné použít pro surové i rafinované, rostlinné nebo živočišné tuky a oleje, mastné kyseliny tuků pro výrobu mýdla nebo technické MK. Tato metoda není použitelná pro vosky.

2.1.2 Číslo zmydlnění (Saponification value)

Znamená celkový obsah mastných kyselin přítomný v tuku, vyjádřený jako hmotnost v mg KOH potřebná ke zmydlnění 1 g tuku. Tato hodnota je nepřímo úměrná molekulární hmotnosti tuku, jinými slovy – čím větší hmotnost molekuly tuku, tím nižší je číslo zmydlnění. Např. nahrazení obsahu kys. erukové (C22:1) v HEAR oleji za nenasycené C18 MK vedlo u LEAR oleje ke zvýšení čísla zmydlnění. [5, s. 75] Číslo zmydlnění popisuje mezinárodní norma ČSN EN 3657.

Principem metody je považení vzorku v přebytku hydroxidu, což vzorek zmydlní, a posléze je provedeno stanovení přebytku KOH zpětnou titrací.

Dle očekávaného čísla zmydlnění je výběrem z následující tabulky zvolena hmotnost navážky zkušební vzorku tuku. S přesností na min. 5 mg je tuk navážen do baňky.

Tab. 4 – Hmotnost zkušební podílu pro číslo zmydlnění dle ISO 3657

Očekávaná hodnota čísla zmydlnění	Hmotnost zkušební podílu
150 až 200	2,2 až 1,8 g
200 až 250	1,7 až 1,4 g
250 až 300	1,3 až 1,2 g
> 300	1,1 až 1,0 g

Pomocí pipety se ke zkušebnímu podílu přidá 25,0 ml ethanolickeho 0,5M roztoku KOH, přidá 0,5–1,0 ml ethanolickeho roztoku indikátoru (fenolftalein 0,1g/100 ml, či alkali blue 6B 2,5 g/100 ml), takto připravený vzorek se vaří pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Poté je vzorek zpětně titrován 0,5M roztokem HCl o přesné koncentraci.

Metoda je použitelná pro rafinované i surové rostlinné a živočišné tuky. Jsou-li přítomny minerální kyseliny, výsledky poskytnuté touto metodou nejde použít, nejsou-li minerální kyseliny stanoveny samostatně. [36, s. 6] Při využití KOH ke stanovení, lze číslo zmýdelnění stanovovat současně s číslem kyselosti.

2.1.3 Jodové číslo (JČ, IV – Iodine Value)

Vyjadřuje celkovou míru nasycenosti (množství dvojných vazeb) MK v tuku. Vyjadřuje se jako „množství halogenu, vyjádřené jako jód, absorbované zkušebním podílem vzorku podle specifického postupu, dělené hmotností zkušebního podílu“. Je zapisováno jako hmotnostní podíl v gramech na 100 g tuku. Tato metoda není vhodná pro rybí oleje. [37, s. 7]

Pro stanovení jodového čísla se využívá rozpuštění vzorku v nepolárním rozpouštědle (obvykle chloroform či cyklohexan). Dle očekávaného jodového čísla (viz literární zdroje) je zvolena navážka vzorku. Pokud očekávaná hodnota není známa, je provedena předběžná zkouška různých zkušebních podílů. Navážka musí být taková, aby přebytek činidla (Wijsovo či Hanušovo) byl mezi 50–60 % přidaného množství, tzn. mezi 100–150 % množství absorbovaného.

Tab. 5– výchozí (teoretická) navážka zkušebního podílu pro očekávané JČ dle ISO 3961

Očekávané JČ	Výchozí navážka pro 150% přebytek [g]	Výchozí navážka pro 100% přebytek [g]	Výchozí přesnost navážky [g]	Směs rozpouštědla [ml]
< 3	10	10	0,001	25
3	8,461	10,576	0,001	25
5	5,077	6,346	0,001	25
10	2,538	3,173	0,001	20
20	0,846	1,586	0,001	20
40	0,634	0,793	0,001	20
60	0,432	0,529	0,001	20
80	0,317	0,397	0,001	20
100	0,254	0,317	0,0005	20
120	0,212	0,264	0,0005	20
140	0,181	0,227	0,0005	20
160	0,159	0,198	0,0005	20
180	0,141	0,176	0,0005	20
200	0,127	0,159	0,0005	20

Wijsovo činidlo obsahuje jód monochlorid v kyselině octové, poměr I/Cl v činidle musí být v rozmezí $1,1 \pm 0,1$. Wijsovo činidlo je citlivé na teplotu, vlhkost a světlo. Uchovává se v temnu při teplotě do 30 °C.

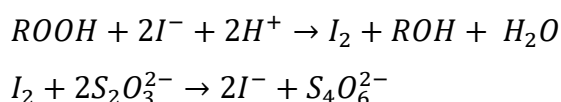
Hanušovo činidlo obsahuje jód monobromid v koncentrované kyselině octové. Je opět citlivé na teplotu, světlo i vlhkost. Pro stanovení jodového čísla při spotřebě slepého pokusu do 25 ml je vhodné použít koncentraci 8 g/l.

Po přidání činidla se vzorky s očekávanou hodnotou JČ pod 150 nechají v temnu po dobu 1 hodiny. U vzorků s očekávaným JČ nad 150 a pro polymerované výrobky a oleje obsahující konjugované MK a jakékoli oleje obsahují ketokyseliny se ponechají vzorky stát v temnu po dobu 2 hodin. Na konci reakční doby je přidáno 20 ml KI a 150 ml vody. Provádí se zpětná titrace roztokem thiosíranu sodného do žlutého zabarvení. Poté je přidáno pár kapek škrobu a pokračuje se v titraci do vymizení modrého zabarvení (odbarvení) za intenzivního třepání. Je zaznamenána spotřeba roztoku potřebná k dosažení koncového bodu. Potenciometrické stanovení je též přípustné. Současně se stejným způsobem provede i stanovení slepého vzorku. [37, s. 9] Ze získaných spotřeb vlastního i slepého pokusu se vypočte jodové číslo.

2.1.4 Peroxidové číslo

Udává obsah primárních oxidačních produktů v tuku. Je definováno jako „množství těch látek ve vzorku, vyjádřených z hlediska aktivního kyslíku, které oxidují jodid draselný za podmínek specifikovaných v této mezinárodní normě.“ [38] Vyjadřuje se μval na 1 g tuku, tzn. μmol nebo μeq aktivního kyslíku ($1/2 \text{O}_2$) na 1g tuku, nebo také v mmol/kg . Přepočet μeq na jednotky SI probíhá vynásobením hodnoty peroxidového čísla ekvivalentní hmotností kyslíku (rovnající se 8). Obsah se stanovuje jodometrickou titrací s vizuálním (ISO 3960) nebo potenciometrickým stanovením (ISO 27107) koncového bodu.

Titrace je založena rozpuštěním vzorku v nepolárním rozpouštědle (bývá použita směs chloroform (1:1) nebo izooktan (2:3) s odplyněnou ledovou kyselinou octovou). Jedná se o redukci hydroperoxidové skupiny (ROOH) jodidy:



Množství uvolněného jódu je tak přímo úměrné obsahu peroxidu v tuku. K rozpuštěnému vzorku se dále přidá nadbytek KI (nasycený roztok, cca 175 g/100 ml), převařená a na 20 °C zchlazená demineralizovaná voda a uvolněný jód se stanoví odměrným roztokem thiosíranu

sodného o přesné koncentraci. Stanovení probíhá buďto potenciometricky, metodou inflexního bodu, nebo na indikátor škrobový maz.

Tato metoda (dle Wheelera) byla poprvé standardizována před více než 50 lety různými normalizačními orgány a je široce uznávána mezi výrobci, odběrateli i kontrolními orgány a zakotvena v mezinárodní legislativě vč. Kodexu Alimentarius. Je široce použitelná na rostlinné i živočišné tuky.

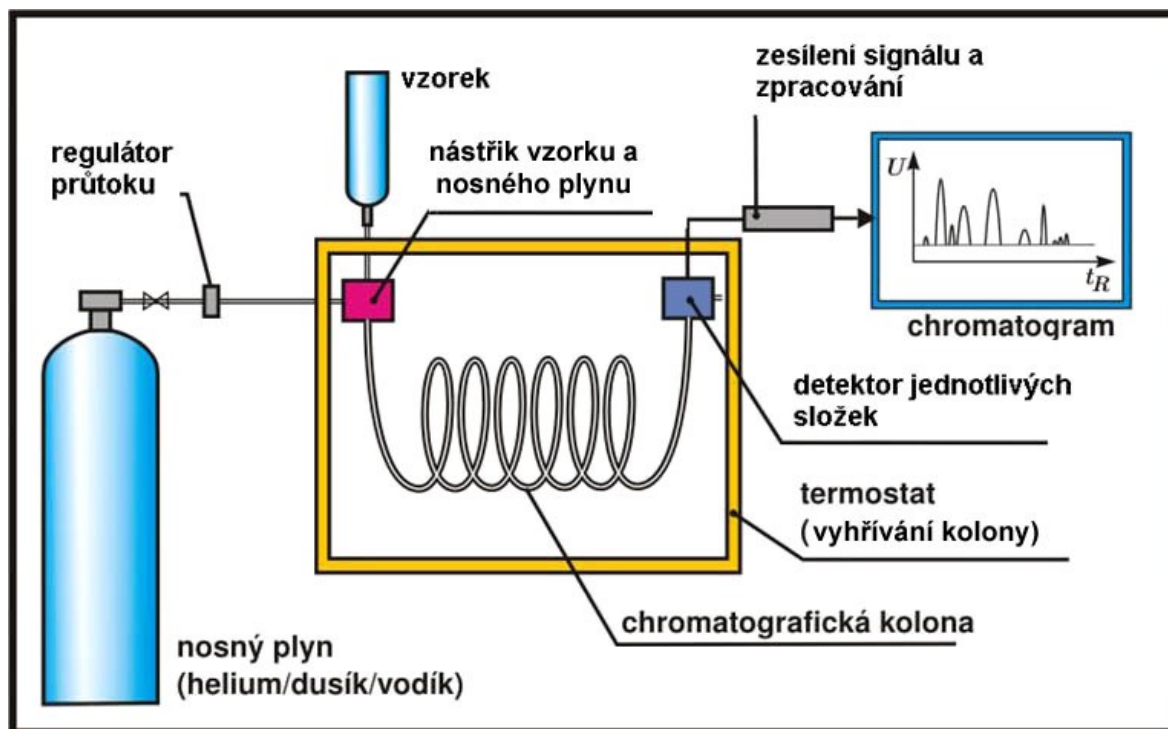
Peroxidové číslo je vysoce empirická, proměnlivá hodnota závislá na hmotnosti vzorku. Hodnoty peroxidového čísla u vzorků s vyšší hmotností mohou být nižší než u vzorků s hmotností vyšší. Mezinárodní ISO norma doporučuje hmotnost vzorku 5 g pro očekávané peroxidové číslo v rozmezí od 1 do 30. Pro hodnoty mezi 0 a 1, je doporučená hmotnost vzorku stanovena na 10 g. [38, s. 7] Případné změny v postupu mohou ovlivnit výsledky stanovení. Za pomoci této metody nejde s dostatečnou spolehlivostí stanovit nízké hodnoty peroxidového čísla, a to hlavně kvůli problémům se stanovením koncového bodu titrace. Jako možná alternativa byla navržena možnost elektrochemickou detekci nebo kalorimetricky oxidací Fe^{2+} na Fe^{3+} a následnou detekcí Fe^{3+} coby thiokyanátu. [10, s. 83]

2.2 Složení mastných kyselin (Plynová chromatografie, FAME)

Složení MK vázaných ve triacylglycerolech bývá nejčastěji prováděno za pomoci separační techniky plynové chromatografie. Protože TAG jsou látky s vysokou molekulovou hmotností, před vlastní analýzou složení je nejdříve nutné je přeměnit na methylestery MK (FAME), které lze již pomocí většiny kolon na základě polarity a retenčního času rozdělit a analyzovat. Toto zpracování i analýza je popsána v mezinárodní normě ČSN EN ISO 12966.

Příprava methylesterů je dle výše zmíněné normy možná až 5 různými způsoby. Každý z těchto způsobů má své specifika a není vhodný pro všechny druhy tuků a olejů. [39, s. 7] Obecná transmethylace, použitá v praktické části, je použitelná pro tuky a oleje, avšak nedoporučuje se pro lipidy s obsahem kys. laurové. U této metody rovněž dochází ke ztrátám methylesterů s krátkými řetězci MK.

Takto připravené estery jsou nastříknuty do vyhřátého dávkovače, odkud jsou nosným plynem unášeny do kolony, v které jsou na základě polarity zadrženy a rozděleny. Detekce probíhá prostřednictvím plamenoionizačního detektoru (FID) a výsledky byly zaznamenány do počítače. Získaná data byla srovnána s referenčními izolovanými standardy na stejné koloně a porovnána na základě retenčního času a plochy píků.



Obr. 3 – zjednodušené schéma plynového chromatografu

2.3 Oxidační stabilita (zrychlený test)

Při této metodě dochází ke zrychlenému procesu stárnutí vzorků jejich vystavením zvýšené teplotě a průchodu vzduchu vzorkem. Měří se čas, jenž uplyne do velmi rychlého zoxidování vzorku. Tato změna je rozpoznána na základě skokového zvýšení vodivosti vzorků v důsledku vzniklých produktů oxidace. Takto získaný čas je označován jako indukční (IT), či index oxidační stability. Měření vzorků se provádí na specializovaném přístroji s vyhodnocením v počítači, většinou za pomoci specializovaného softwaru. Tato metoda je popsána v rámci mezinárodní normy ISO 6886, a také národních amerických (AOCS Cd 12b-92) a japonských norem (2.4.28.2-93).

Přístroj musí dle ISO normy splňovat následující podmínky: mít vzduchový filtr, programovatelný kompresor schopný vyvinout proudění vzduchu 10 l/hod s max. odchylkou $\pm 1,0$ l/hod. od nastavené hodnoty, vzorkové nádoby z borosilikátového skla, uzavřené měřicí buňky vybavené elektrodami pro měření vodivosti v rozsahu od 0 do 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, certifikovaný teploměr, záznamové zařízení a vyhřívací blok z litého hliníku s nastavitelnou teplotou do $150 \pm 0,1$ °C. [40, s. 2-3]

Do vyčištěného přístroje se připraví vzorky, každý o hmotnosti cca 3 g, vážené s minimální přesností na $\pm 0,01$ g. Do záznamového softwaru se nastaví název vzorku, metoda a teplota (obvykle 100–120 °C) oxidace.

Vzduch je nasáván kompresorem rychlostí 10 l/hod. přes filtr do nádoby se zahříváním vzorkem, kterým prochází a strhává sebou oxidační produkty. Ty jsou dále unášeny do měřících buněk, naplněných 50 ml destilované či demineralizované vody, ve kterých se nachází měřící elektrody, zaznamenávající každých 20 s. změny ve vodivosti. Měření končí při dosažení max. hodnoty vodivosti 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Metoda je postavena na skutečnosti, že rychlost oxidace MK je závislá na teplotě. Pomocí extrapolace tak lze předvídat chování tuků za normálních (20 °C, 1 ATM) podmínek. K extrapolaci jsou využívány dva modely – empirický Q10, založený na pozorování, že indukční čas vzorku se s každým snížením teploty zahřívání o 10 °C zhruba zdvojnásobí. Druhý model je založen na Arrheniově rovnici, jež popisuje závislost teploty na rychlosti reakce.



Obr. 4 – Metrohm Professional Rancimat 892

2.4 Další metody

K testování tuků a olejů patří také řada fyzikálních metod, např. stanovení hustoty, dynamické/kinematické viskozity, index lomu světla, bodů tání tuků posunem v kapiláře, vlhkosti a těkavých a další. Mezi fyzikální metody patří též test chladu.

Test chladu

Test chladu (Cold test) měří odpor oleje vůči tvorbě sedimentu při teplotě 0 nebo 4 °C. Vznik sedimentu je obvykle způsoben látkami s vysokou teplotou tání, především pak vosky a TAG s dlouhým řetězcem nasycených kyselin.

Produkty oxidace lipidů

Ke stanovení produktů oxidace lipidů se kromě výše uvedených volumetrických metod a metody zrychlené oxidace dá využít též i ultrafialové spektrofotometrie, vysokoúčinné velikostně vylučující chromatografie (HPSEC – High Performance/Pressure Size Exclusion Chromatography), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry) a také za pomoci nukleární magnetické rezonanční spektroskopie (NMR – Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy). [13]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo porovnání základních chemických parametrů kvality a složení dvou nejběžnějších druhů rostlinných olejů dostupných na českém maloobchodním trhu, a to oleje slunečnicového a řepkového.

4 TESTOVANÉ PRODUKTY A METODIKA STANOVENÍ

V této práci bylo otestováno 12 vzorků stolních olejů běžně dostupných na maloobchodním trhu v ČR. Zastoupeny jsou dva druhy rostlinných olejů – řepkový a slunečnicový, každý 6 vzorky.

Pro všechny následující stránky platí tyto zkratky:

Měř. – číslo měření

S – směrodatná odchylka dle Dean-Dixona

x – aritmetický průměr

Všechny roztoky o procentuální koncentraci jsou udávány v hmotnostních procentech.

4.1 Vzorke slunečnicových olejů

Pro testování slunečnicových olejů bylo v české maloobchodní síti zakoupeno 6 následujících vzorků olejů (uvedeno vč. instrukcí ke skladování a čísla šarže, bylo-li uvedeno):

Nobilis – datum spotřeby 30. 12. 2019, číslo šarže: 2190516, lisovaný za studena

Bewit – datum spotřeby neuvedeno, lisovaný za studena, nerafinovaný

Lukana – datum spotřeby 8. 6. 2020

Vegetol – datum spotřeby 22. 6. 2020, vícedruhový, slunečnice s vysokým obsahem kys. olejové

Giana – datum spotřeby 1. 3. 2021, skladujte v chladu

Sunol – datum spotřeby 20. 5. 2021, rafinovaný, neskladujte v chladu

4.2 Vzorke řepkových olejů

Pro testování řepkových olejů bylo v české maloobchodní síti zakoupeno 6 následujících vzorků olejů (uvedeno vč. instrukcí k uchování a čísla šarže, bylo-li uvedeno):

Rapso – datum spotřeby 20. 9. 2020, číslo šarže: L19070, bez obsahu GMO, obsahuje více než 90 % nenasycených MK (z toho více než 60 % MUFA)

Lukana – datum spotřeby 5. 7. 2020, nízkoerukový

Amphora – datum spotřeby 15.11.2020, číslo šarže: L80015468, skladujte v chladu

Manka – datum spotřeby 6. 10. 2020, číslo šarže: L107415

Kaufland – datum spotřeby 29. 6. 2020

Tesco – datum spotřeby 17.9.2020, číslo šarže: 92605

4.3 Použité přístroje, materiál a chemikálie

Běžné laboratorní sklo (varné a odměrné baňky, nedělené pipety, byrety)

Analytické váhy VWR WA-33 s přesností na $\pm 0,0001$ g

Přístroj k měření oxidační stability Metrohm 892 Professional Rancimat

Plynový chromatograf Shimadzu GC-14A s detektorem FID, vybavený kolonou Agilent DB-WAX 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m (polární)

Ethanol (96%, Neutrální)

Petrolether, fr. 40–60 °C

Toluen, p. a.

Xylen, p. a.

Chloroform, p. a.

Kyselina chlorovodíková, p. a.

Hydroxyd draselný, p. a.

Hydrogeuhličitan sodný, p. a.

Kyselina šŕavelová, dihydrát, p. a.

Thiosíran sodný, p. a.

Dichroman draselný, p. a.

Chlorid sodný, p. a.

Jod-monobromid, roztok v kyselině octové

Jodid draselný, p. a.

Methanolát sodný, p. a.

Indikátory: 1% roztoky methylované, fenolftaleinu a škrobového mazu.

4.4 Použité metody stanovení a jejich postupy

K charakterizaci stanovovaných vzorků byly využity metody stanovení tukovými čísly (kyselosti, zmýdelnění, jodové a peroxidové), zrychlené oxidace a plynové chromatografie s FID detekcí.

Ke stanovení slepých pokusů bylo metodicky přistupováno stejně jako ke vzorkům, jen bez jejich navážky.

4.4.1 Příprava a standardizace roztoků

Pro všechny připravované roztoky byla dle požadované koncentrace a objemu spočtena teoretická navážka dle následujícího vzorce:

$$m = M \cdot c \cdot V$$

Kde:

m – hmotnost [g]

M – molární hmotnost [g/mol]

c – koncentrace [mol/l]

V – objem [l]

U všech standardizací bylo provedeno 5 měření a výsledky byly statisticky zpracovány.

Standardizace ethanického 0,5M roztoku KOH

Byla spočtena teoretická navážka na 1 litr 0,5M ethanického KOH s přebytkem 10 %. Z takto připraveného zásobního roztoku bylo do kádinky pipetováno 10 ml, přidáno 10 ml vody a 3 kapky roztoku fenolftaleinu. Směs v kádince byla titrována 0,5M roztokem $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o přesné koncentraci do odbarvení. Výsledná koncentrace KOH byla spočtena dle vzorce:

$$c_{\text{KOH}} = \frac{10 \text{ ml} \cdot \frac{1}{2} \cdot c_{(\text{COOH})_2} [\text{mol/l}]}{V_{(\text{COOH})_2} [\text{ml}]} [\text{mol/l}]$$

Kde $V_{(\text{COOH})_2}$ je spotřeba roztoku na titraci [ml].

Standardizace vodného 0,5M roztoku HCl

Do odměrné baňky bylo připraveno 100 ml 0,5 M roztoku NaHCO_3 o přesné koncentraci spočtené na základě skutečné navážky. Z ní bylo pipetováno 10 ml do kádinky, přidáno 10 ml H_2O a 3 kapky indikátoru Methyloranž. Směs v kádince byla titrována 0,5 M roztokem HCl do cibulového zabarvení, poté povařena 2 min. (pro vyloučení CO_2) a dotitrována do

odbarvení. Ze získané spotřeby byla spočtena přesná koncentrace roztoku HCl dle následujícího vzorce:

$$c_{HCl} = \frac{10 \text{ ml} \cdot c_{NaHCO_3}}{V_{HCl}} \text{ [mol/l]}$$

Standardizace 0,1M a 0,01M roztoků Na₂S₂O₃

0,01M roztok Na₂S₂O₃ byl připraven pipetováním 20 ml 0,1M zásobního roztoku Na₂S₂O₃ do 200ml odměrné baňky a doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

Do Erlenmayerovy baňky se zábrusem o objemu 100ml bylo pipetováno 10 ml 0,01N K₂Cr₂O₇, přidáno 2 ml konc. HCl a 1 ml 46% roztoku KI. Roztok byl promíchán a ponechán stát na temném místě po dobu 5 min. Poté bylo přidáno 20 ml H₂O, 2 ml konc. HCl a 6–10 kapek škrobového mazu. Takto připravená směs byla titrována roztokem 0,01 M roztok Na₂S₂O₃ do odbarvení. Výsledná koncentrace byla spočtena dle vztahu:

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{0,01 \cdot 10 \text{ ml}_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3} \text{ [ml]}} \text{ [mol/l]}$$

4.4.2 Číslo kyselosti a číslo zmýdelnění

Ke společnému stanovení čísla kyselosti a zmýdelnění bylo připraveno:

3 ks 250 ml zábrusových varných baněk, do nichž byly diferenčně odváženy vzorky s přesností na 0,0001 g. Každý vzorek byl rozpuštěn přidáním 5 ml xylenu a 30 ml neutrálního ethanolu. Jako kontrastní látka bylo přidáno do každého vzorku 20 kapek 1% ethanolického fenolftaleinu. Vedle vlastních byl stejným způsobem (kromě navážky) připraven i slepý vzorek.

Vzorky byly 15 min. vařeny spodním ohřevem na topných hnízdech pod zpětným chladičem.

Poté bylo titrací za horka 0,5M ethanolickým roztokem KOH (do zbarvení) provedeno stanovení čísla kyselosti.

Pro stanovení čísla zmýdelnění byl ve vzorku doplněn objem 0,5M ethanolického KOH na 20 ml, vzorky dány vařit za stejných podmínek dalších 120 minut. Dále byla provedena zpětná titrace za horka 0,5M HCl do odbarvení vzorku.

Čísla kyselosti a zmýdelnění byla vypočtena dle následujících vzorců:

$$\text{číslo kyselosti} = \frac{(a - b) \cdot c_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m} \text{ [mg}_{KOH}/g]$$

Kde:

a – spotřeba 0,5M KOH pro vlastní titraci [ml]

b – spotřeba 0,5M KOH pro slepý pokus [ml]

c_{KOH} – koncentrace odměrného roztoku KOH [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]

M_{KOH} – molární hmotnost KOH [$M_{\text{KOH}} = 56,106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

m – navážka vzorku [g]

$$\text{číslo zmýdelnění} = \frac{(b - a) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{KOH}}}{m} \text{ [mg}_{\text{KOH}}/\text{g}]$$

Kde:

a – spotřeba 0,5 M HCl pro vlastní titraci [ml]

b – spotřeba 0,5 M HCl pro slepý pokus [ml]

c_{HCl} – koncentrace odměrného roztoku HCl [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]

M_{KOH} – molární hmotnost KOH [$M_{\text{KOH}} = 56,106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

m – navážka vzorku [g]

Ke stanovení čísla kyselosti a zmýdelnění bylo použito 6 souběžných stanovení

4.4.3 Jodové číslo

Do Erlenmayerovy baňky se zábrusem o objemu 250 ml bylo diferenčně odváženo 0,2 g vzorku (s přesností na 0,0001 g) v množství odpovídajícím očekávanému jodovému číslu (10–150 $\text{g}_{\text{I}_2}/100 \text{ g}$). Ke vzorku bylo přidáno 25 ml chloroformu a obsah baňky byl promíchán do rozpuštění vzorku. K rozpuštěnému vzorku bylo přidáno 25 ml Hanušova činidla (Jódmonobromid rozpuštěný v koncentrované kys. octové), vzorek byl promíchán a ponechán odpočívat 1 hodinu na temném místě.

Poté byly vzorky doplněny o 20 ml 10% vodného roztoku KI, zátky opláchnuty destilovanou vodou a bylo přidáno dalších 100 ml H_2O . Takto připravená směs byla titrována 0,1M roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do žlutého zabarvení. Poté bylo přidáno po 1 ml 2% roztoku škrobového mazu a za stálého míchání titrováno do odbarvení vodné frakce.

Na základě spotřeby při titraci bylo vypočteno jodové číslo dle vzorce:

$$J.\text{č.} = \frac{(a - b) \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{I}_2} \cdot 100}{2 \cdot m \cdot 1000} \left[\frac{\text{g I}_2}{100 \text{ g tuku}} \right]$$

Kde m je navážka vzorku v g, c koncentrace thiosíranu v mol/l a M_{I_2} molární hmotnost jódu v g/mol.

Ke stanovení jodového čísla bylo použito 3–5 opakování měření.

4.4.4 Peroxidové číslo

Do 250ml Erlenmayerovy baňky se zábrusem bylo odváženo 1–1,5 g vzorku (s přesností na 0,0001 g) a rozpuštěno ve 25 ml směsi chloroform:kyselina octová 1:1. K roztoku bylo přidáno 1 ml 46% roztoku KI, promícháno se ponecháno stát na tmavém místě 5 minut. Poté bylo odměrným válcem nejprve přidáno 2 ml škrobového mazu, dále 75 ml destilované vody, a titrováno za intenzivního protřepávání 0,01M roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do odbarvení. Peroxidové číslo bylo vypočteno podle vzorce:

$$P. \text{ č.} = \frac{1000 \cdot M \cdot (a - b)}{m} \text{ (}\mu\text{val/g tuku)}$$

kde:

M – přesná koncentrace roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

a – spotřeba 0,01M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ při vlastním stanovení [ml]

b – spotřeba 0,01M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ při slepém pokusu [ml]

m – navážka vzorku [g]

Ke stanovení jodového čísla bylo použito 5 měření

4.4.5 Metoda zrychlené oxidace

Pro metodu zrychlené oxidace byl použit přístroj Metrohm 892 Professional Rancimat.

V nastavení byly zvoleny testovací teploty 100, 110, 120 a výjimečně 130 °C.

Průtok vzduchu: 20 l/hod. Detekční buňky: naplněny 50 ml H_2O , počáteční vodivost max. 2 $\mu\text{S/cm}$. Množství vzorku bylo stanoveno na 3 g a naváženo s přesností na 0,0001 g.

Přístroj zaznamenával vodivost a vyhodnocoval se indukční čas (IT), potřebný ke skokovému zvýšení vodivosti v důsledku přítomnosti vzniklých oxidačních produktů.

Ke stanovení zrychlené oxidace bylo při každé teplotě použito 4 měření.

Získané indukční časy byly přepočteny skrze navážku na standardní hmotnost vzorku (3 g)

4.4.6 Plynová chromatografie (GC)

Příprava vzorků methylesterů

Do 100 ml varné baňky se zábrusem byl navážen 1 g vzorku. Ke vzorku bylo přidáno 15 ml 1% methanolátu sodného v methanolu a 1 ml toluenu. Obsah baňky byl vařen na topném hnízdě pod zpětným chladičem po dobu 30 minut.

Poté byl obsah zchlazen a přelit do dělicí nálevky. Baňka byla 2× promyta 5 ml petroletheru. Roztok petroletheru byl přilít do dělicí nálevky k reakční směsi a bylo přidáno 10 ml 15% roztoku NaCl. Směs byla důkladně protřepána, rozdělena a vodná část odpuštěna. K organické části bylo přidáno dalších 10 ml 15% NaCl, opět důkladně protřepána a vodná část oddělena. Organický podíl byl na papírovém filtru vysušen přes bezvodý Na₂SO₄ a přelit do 10 ml odměrné baňky.

Nastavení GC:

Na plynovém chromatografu Shimadzu GC 14A zapojeném s FID a polární kolonou Agilent DB-WAX (délka 30m, vnitřní průměr 0,2 mm, tloušťka vrstvy 0,2 μm) byla použita následující nastavení:

Teplota nástřiku: 225 °C; teplota detektoru: 230 °C

Gradient kolony:

COL INIT TEMP 110 °C; COL INIT TIME 3.0; COL PROG RATE 15; COL FINAL TEMP 220; COL FINAL TIME 10

Použité plyny: H₂, N₂, Vzduch

Tlak plynů:

Dusík – nosný plyn, 2,5 kg/cm²

Dusík – na oplachování, 0,5 kg/cm²

Vzduch – 0,3–0,5 kg/cm²

Vodík – 0,5 kg/cm²

4.4.7 Statistická metoda

Každý ze vzorků byl otestován následujícími metodami a získané výsledky byly statisticky zpracovány. Metodou dle Dean-Dixona byl proveden test odlehlých hodnot, spočítán aritmetický průměr a stejnou neparametrickou metodou byla spočtena směrodatná odchylka dle následujícího vzorce a hodnoty Dean-Dixonova koeficientu pro 3 až 6 měření:

$$S = K_n \cdot R$$

$$K_{n=3} = 0,591$$

$$K_{n=4} = 0,486$$

$$K_{n=5} = 0,430$$

$$K_{n=6} = 0,400$$

Kde:

S – směrodatná odchylka

K_n – Dean-Dixonův koeficient

R – rozpětí (rozdíl nejvyšší a nejnižší hodnoty)

Test odlehlých hodnot byl prováděn na úrovni spolehlivosti $Q_{\text{krit}} 95 \%$.

Kritické hodnoty pro Dean-Dixonův test odlehlých hodnot:

Počet měření:	4	5	6
$Q_{95\%}$:	0.765	0.642	0.560

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výše popsanými metodami byly nejprve provedeny testy na tuková čísla – kyselost, zmýdelnění, jodové a peroxidové číslo. Do tabulky byly pro srovnání rovněž zahrnuty kvalitativní požadavky dle dnes již neplatné (zrušeno bez náhrady k 1. 7. 2003) legislativní normy a to Prováděcí vyhlášky č. 328/1997 sb. k zákonu č. 110/1997 sb. O potravinách a tabákových výrobcích. [41, s. příl. 8]

Z důvodu přehlednosti, uvádí tabulky v této sekci pouze celkové výsledky (aritmetické průměry a směrodatné odchylky). Tabulky se všemi změřenými a spočtenými hodnotami jsou uvedeny v přílohách č. I.–IV.

Celkově nejvyšší číslo kyselosti bylo změřeno u vzorku slunečnicového oleje Lukana, které dosáhlo hodnoty $0,52 \pm 0,12$ mg_{KOH}/g. Naopak nejnižší hodnoty byly zaznamenány u vzorků slunečnicových olejů Sunol a Nobilis, které byly na dolní hranici stanovitelnosti pomocí použité titrační metody. Všechny výsledky se vešly do limitů uváděných legislativou.

Nejvyšší číslo zmýdelnění bylo zaznamenáno u vzorků Tesco ($213,5 \pm 1,1$ mg_{KOH}/g) a Vegetol (214 ± 4 mg_{KOH}/g). Na opačném konci rozsahu výsledků se nachází vzorek Bewit ($174,9 \pm 1,9$). Tyto krajní výsledky se vymykají rozsahům uváděných v tabulkách z literatury i legislativy (182–193 mg_{KOH}/g u LEAR, 186–196 mg_{KOH}/g u slunečnicových olejů). [5, s. 74] [14, s. 177-178] [41]

Celkově nejvyšší jodové číslo bylo změřeno u vzorku Giana ($116,0 \pm 1,4$ g_{I₂}/100 g), naopak nejmenší u vzorku Sunol (73 ± 3 g_{I₂}/100 g). Hodnoty všech vzorků řepkových olejů (80–103 g_{I₂}/100 g) se pohybovaly pod spodní hranicí udávanou legislativou (105–126 g_{I₂}/100 g) i literaturou (110–126 g_{I₂}/100 g).

Oxidační stabilita obou olejů byla měřena dvěma ukazateli: peroxidovým číslem a zrychleným oxidačním testem na přístroji Rancimat. Většina testů na peroxidové číslo byla prováděna téměř ihned po zakoupení, některé však z provozních důvodů až o několik měsíců později. Tomu též odpovídají získané výsledky. U testů provedených ihned po zakoupení (většina vzorků) jsou výsledné hodnoty nízké i ve vztahu k maximální přípustné hodnotě pro potravinářské oleje (10) dle legislativy [41]. U testů vzorků Nobilis, Giana a Amphora, provedených později, je pozorován nárůst peroxidového čísla, avšak stále v legislativní toleranci.

5.1 Slunečnicové oleje

V testu slunečnicových olejů bylo otestováno celkem 6 vzorků (vč. 2 vzorků s vysokým obsahem kyseliny olejové), které dosáhly výsledků v níže uvedených tabulkách:

Tab. 6 – Výsledky měření tukových čísel u slunečnicových olejů

Slunečnicový olej	Číslo kyselosti [mg _{KOH} /g]	Číslo zmýdelnění [mg _{KOH} /g]	Jodové číslo [g _{I₂} /100 g]	Peroxidové číslo [μval/g]
Lukana	0,52 ± 0,12	211,6 ± 1,7	104,6 ± 1,8	2,6 ± 0,5
Vegetol	0,40 ± 0,01	214 ± 4	87,4 ± 0,3	1,3 ± 0,3
Bewit	0,38 ± 0,11	174,9 ± 1,9	76,7 ± 1,1	3,7 ± 0,3
Nobilis	N. D.	183,0 ± 1,2	120 ± 3	10,3 ± 1,3
Sunol	N. D.	184 ± 6	73 ± 3	3,2 ± 0,6
Giana	0,25 ± 0,01	186 ± 3	116,0 ± 1,4	6,5 ± 1,1
Slunečnicový OBYČ. [41]	max. 0,6	188–194	118–141	max. 10
Slunečnicový HO [41]	max. 0,6		75–90	max. 10

V rámci testování čísla kyselosti u vzorků Nobilis a Sunol byla v obou případech spotřeba v polovině měření rovna slepému stanovení a v druhé jednu kapku titračního činidla nad ním. Test je tedy neprůkazný, avšak lze konstatovat, že množství volných mastných kyselin v obou vzorcích je na spodní hranici stanovitelnosti (viz tabulka č. 6 a přílohy). Pro zvýšení přesnosti metody by bylo možné snížit koncentraci titračního činidla za cenu většího titračního objemu a vzorky stanovovat odděleně od stanovení čísla zmýdelnění, nebo případně doplnit indikátorové stanovení stanovením potenciometrickým.

Obecně vzato, u všech vzorků bylo zaznamenáno velmi nízké číslo kyselosti, což odpovídá faktu, že byly pořízeny nové, čerstvé oleje, tak i splňuje požadavky dnes již neplatné legislativní normy.

Jodová čísla byla dle dosažených výsledků spíše nižší, než uvádí literární i legislativní zdroje pro běžné slunečnicové oleje. Velmi nízké jodové číslo u vzorku Sunol je možné vysvětlit vyšším obsahem skupiny nasycených mastných kyselin.

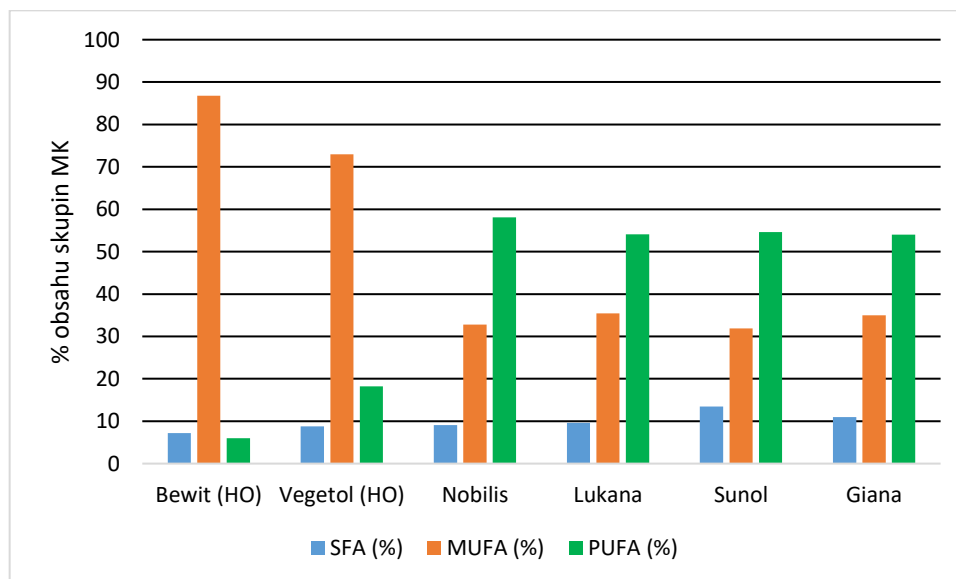
Tab. 7 – Poměrné zastoupení mastných kyselin ve slunečnicových olejích

Mastné kyseliny	RT [min.]	Lukana [%]	Vegetol [%]	Nobilis [%]	Bewit [%]	Sunol [%]	Giana [%]
Palmitová	9,35	6,3	5,7	6,0	4,3	8,7	6,0
Stearová	10,7	3,3	3,1	3,1	2,9	4,9	5,0
Olejevá	10,9	35,4	73	32,8	86,8	31,9	35
Linolová	11,28	54,1	18,2	58,1	6	54,6	54
???	15,23	0,9	0	0	0	0	0

Tab. 8 – Slunečnicové oleje dle zastoupení MK s dvojnými vazbami

Vzorky	SFA [%]	MUFA [%]	PUFA [%]
Bewit (HOSO)	7,2	86,8	6
Vegetol (HOSO)	8,8	73	18,2
Nobilis	9,1	32,8	58,1
Lukana	9,6	35,4	54,1
Sunol	13,5	31,9	54,6
Giana	11	35	54

Jak je vidět z tabulek výše, složení slunečnicových olejů na trhu je velmi různorodé, avšak s jedním společným rysem – největší % zastoupení má většinou (4 vzorky z 6) kyselina linolová (6–58 %) následovaná kyselinou olejovou (32–86 %) a nasycenými MK v řádu jednotek procent. Kyseliny linolenové ani jiné MK s vyšším počtem uhlíků než 18 nebyly u slunečnicových olejů detekovány, s výjimkou jednoho neznámého píku v čase 15,23 minut u vzorku slunečnicového oleje Lukana.



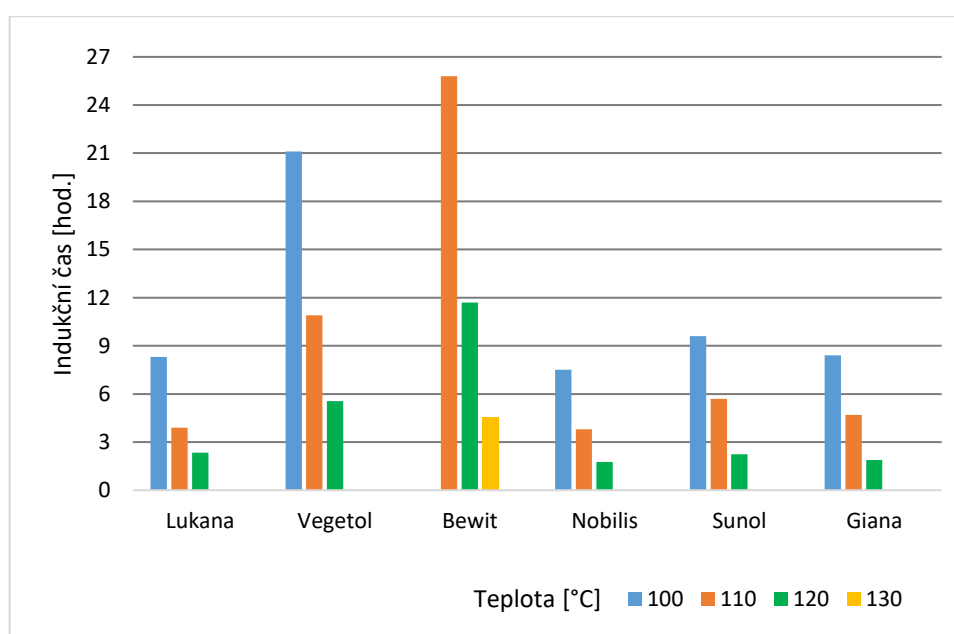
Obr. 5 – Slunečnicové oleje dle skupin nasycenosti MK

U vzorků z odrůd šlechtěných na vysoký obsah kyseliny je v grafu výše viditelný nárůst mono-nenasycených MK (konkrétně kys. olejová) na úkor skupiny více-nenasycených MK (kys. linolová). U ostatních vzorků běžných olejů jsou zastoupení MK velmi podobné. Obsah nasycených kyselin se mezi vzorky výrazně neliší, výjimku opět tvoří vzorek Sunol, který měl nejvyšší obsah nasycených MK (13,5 %). To se mírně projevilo i na jeho oxidační stabilitě.

Tab. 9 – Zrychlená oxidace slunečnicových olejů

Slunečnicový olej	IT [hodin]			
	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C
Lukana	8,3 ± 0,2	3,89 ± 0,15	2,34 ± 0,11	–
Vegetol	21,1 ± 0,7	10,9 ± 0,5	5,6 ± 0,1	–
Bewit	–	25,8 ± 1,3	11,7 ± 0,8	4,56 ± 0,15
Nobilis	7,5 ± 0,3	3,78 ± 0,18	1,77 ± 0,04	–
Sunol	9,6 ± 0,3	5,7 ± 0,3	2,24 ± 0,06	–
Giana	8,4 ± 0,3	4,7 ± 0,2	1,88 ± 0,05	–

– neměřeno



Obr. 6 – Zrychlená oxidace slunečnicových olejů

Nerafinovaný olej Bewit dosáhl nejnižších hodnot čísla zmýdelnění a velmi nízkého jodového čísla, což svědčí o jeho původu z kultivaru šlechtěného na vysoký obsah kyseliny olejové, což bylo následně potvrzeno i plynovou chromatografií (viz tab. 8), pomocí které bylo stanoveno zastoupení kyseliny olejové ve výši 86 %. Je tak velmi vhodný k použití do teplé kuchyně, kde se očekává vysoké tepelné namáhání a je nutná vysoká oxidační stabilita.

Zrychlený oxidační test tato očekávání potvrdil, když tento olej dosáhl při všech teplotách nejdelšího času nutného k oxidaci 3 gramů vzorku (např. $11,7 \pm 0,8$ hodin/g při 120 °C). Při teplotě 100 °C nebyl u tohoto vzorku zrychlený oxidační test proveden z důvodu očekávaného velmi dlouhého času indukce a byl tak nahrazen vyšší teplotou 130 °C, při níž dosáhl indukčního času $4,56 \pm 0,15$ hodiny.

Vzorek značky Vegetol rovněž patří původem mezi kultivary šlechtěné na vysoký obsah kyseliny olejové a uvádí toto i na obalu balení. V jeho složení má kyselina olejová druhé nejvyšší zastoupení (73 %) ze všech vzorků testovaných v této práci. Druhý největší podíl MK v tomto vzorku tvoří kyselina linolová (18 %). Zbylé, nasycené, MK jsou zastoupeny v jednotkách procent. Vzorek rovněž dosáhl nejvyššího čísla čísla zmýdelnění 214 ± 4 mg_{KOH}/g (avšak s vysokou chybou stanovení). Tento vzorek měl také druhý nejdelší oxidační čas na standardní gramáž vzorku ($5,56 \pm 0,10$ hodin při 120 °C).

Oba vzorky slunečnicových olejů s vysokým zastoupením kyseliny olejové (Bewit a Vegetol) dokázaly při zrychleném oxidačním testu svou stabilitou překonat všechny vzorky olejů řepkových, obecně branných jako vhodnější pro použití v teplé kuchyni (smažení, fritování).

Vyšší hodnoty peroxidového čísla u vzorků Giana a Nobilis jsou spíše způsobeny hlavně pozdějším otestováním, nežli sníženou kvalitou původně zakoupených olejů.

5.2 Řepkové oleje

V rámci testování bylo také zkoumáno celkem 6 vzorků rafinovaných řepkových olejů se sníženým obsahem kyseliny erukové, které dosáhly výsledků uvedených v následujících tabulkách:

Tab. 10 – Výsledky měření tukových čísel u řepkových olejů

Řepkový olej	Číslo kyselosti [mg _{KOH} /g]	Číslo zmýdelnění [mg _{KOH} /g]	Jodové číslo [g _{I₂} /100 g]	Peroxidové číslo [μval/g]
Lukana	0,39 ± 0,12	211 ± 4	103,1 ± 1,4	1,3 ± 0,2
Kaufland	0,33 ± 0,12	211,4 ± 1,7	94 ± 3	2,1 ± 0,8
Rapso	0,37 ± 0,11	212 ± 3	92,8 ± 1,2	1,54 ± 0,17
Manka	0,22 ± 0,01	199,5 ± 0,3	82 ± 3	3,5 ± 0,9
Amphora	0,22 ± 0,01	198,9 ± 1,5	103 ± 4	6,4 ± 1,5
Tesco	0,21 ± 0,01	213,5 ± 1,1	80 ± 3	1,9 ± 0,3
Řepkový olej (LEAR) [41]	max. 0,6	182–193	105–126	max. 10

U těchto olejů bývá dle literatury očekávané jodové číslo vyšší než u vysokoerukových (HEAR) olejů, přesto však testy ukázaly, že se jodová čísla testovaných vzorků drží spíše v rozmezí očekávaném právě u HEAR olejů, jsou nízká (dokonce nižší, než udává literatura i legislativa [5, s. 74] [14, s. 177-178] [41]). Protože jodové číslo je závislé na množství dvojných vazeb, vysvětlení tohoto poklesu je možné ve změně složení MK v rámci dalšího šlechtění řepky olejky na vyšší obsah kyseliny olejové. Díky tomu mají tyto oleje lepší předpoklady pro využití v teplé kuchyni, kde je vyžadována vysoká oxidační stabilita, než tomu bylo dříve v době sepsání legislativy a literatury (1997–2009).

Ten samý důvod je možné použít i pro vysvětlení nárůstu čísel zmýdelnění nad očekávaný rozsah 182–193 mg_{KOH}/g, kdy další šlechtění řepky změnilo složení MK více ve prospěch kratších MK, především pak kyseliny olejové. To je vzhledem k používání řepkového oleje jako suroviny k výrobě biopaliv dosti pravděpodobné, hlavně z důvodu většího výnosu a snadnějšího zpracování.

Testy čísla kyselosti a peroxidového dopadly dle očekávání, u vzorků Manka a Amphora se projevilo pozdější testování než u ostatních vzorků. Přesto, všechny vzorky splnily legislativní požadavky na ně kladené.

Složením mastných kyselin se jednotlivé otestované řepkové oleje (na rozdíl od slunečnicových) mezi sebou příliš neliší, nejvyšší zastoupení u nich dosahuje kyselina olejová (63–67 %). Druhou nejvíce zastoupenou je pak ω6 mastná kyselina linolová, jejíž obsah se pohybuje mezi 16 a 21 procenty.

Všechny testované vzorky řepkových olejů se ukázaly být nízkoerukové řepkové oleje (LEAR) s obsahem kyseliny erukové do 2 %, v případě oleje značky Kaufland dokonce obsahem nulovým.

Tab. 11 – Poměrné zastoupení mastných kyselin v nízkoerukových řepkových olejích

Mastné kyseliny	RT [min.]	Lukana [%]	Kaufland [%]	Rapso [%]	Manka [%]	Amphora [%]	Tesco [%]
Palmitová	9,35	4,0	6,5	4,8	5,4	4,8	4,4
Palmitoolejová	9,64	0	0	0	0	0	0,2
Stearová	10,7	1,5	1,4	3,0	1,6	1,6	1,6
Olejová	10,9	64,8	64,4	66,2	63,2	66	65,4
Linolová	11,28	19,5	20,1	16,2	20,5	18,7	18,9
α/γ -linolenová	11,86	8,9	7,5	8,1	7,6	7,2	7,6
Arachová	12,46	0,4	0	0,4	0,5	0	0,6
Eruková	12,74	0,9	0	1,3	1,2	1,6	1,3

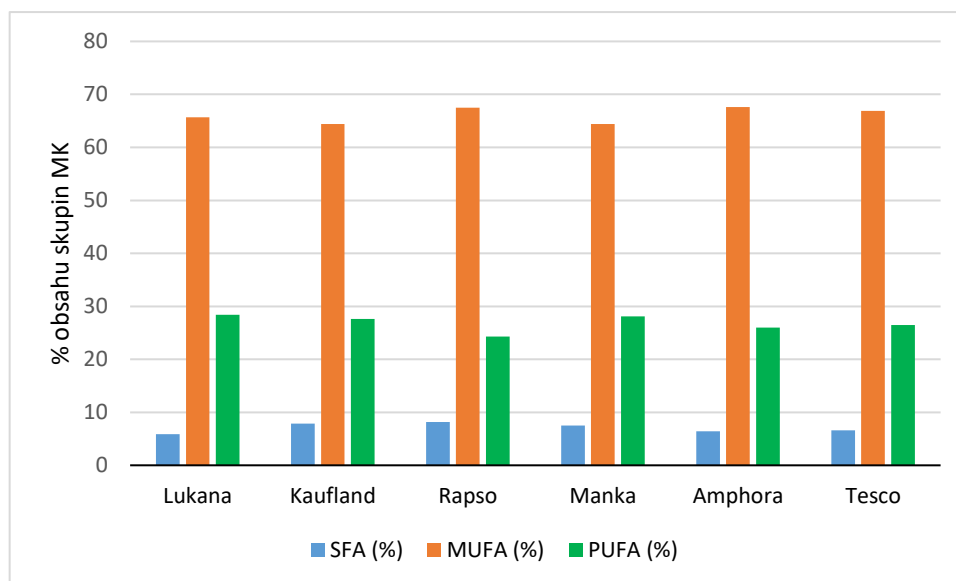
Dalším rozdílem je zde, proti slunečnicovým olejům, přítomný obsah kyseliny linolenové ve výši 7–9 %. Bohužel rozlišení, zda je jedná o typ alfa či gama, je za rozlišovací schopností použité polární kolony plynového chromatografu, ale např. 6. vydání *Bailey's Industrial Oil and Fat products* uvádí, že tento obsah je skutečně ω 3 MK α -linolenová. [5, s. 64]

Zbýlý obsah tvoří převážně nasycené MK, a to v nízkých jednotkách procent (0–7 %), tvořené především kyselinou palmitovou a v menší míře kyselinou stearovou a velmi nízkým (0,4–0,6 %) obsahem kyseliny arachové.

Tab. 12 – Řepkové oleje dle zastoupení MK s dvojnými vazbami

Vzorky	SFA [%]	MUFA [%]	PUFA [%]
Lukana	5,9	65,7	28,4
Kaufland	7,9	64,4	27,6
Rapso	8,2	67,5	24,3
Manka	7,5	64,4	28,1
Amphora	6,4	67,6	26
Tesco	6,6	66,9	26,5

Graf rozdělení mastných kyselin dle skupin nenasycenosti (níže) ukazuje celkově uniformní složení MK mezi jednotlivými vzorky. V kategorii MUFA, tedy mono-nenasycených MK, je krom kys. olejové přítomen většinou i malý (0–1,6 %) obsah kyseliny erukové a u vzorku Tesco i kyseliny palmitoolejové (0,2 %).



Obr. 7– Řepkové oleje dle skupin nasycenosti MK

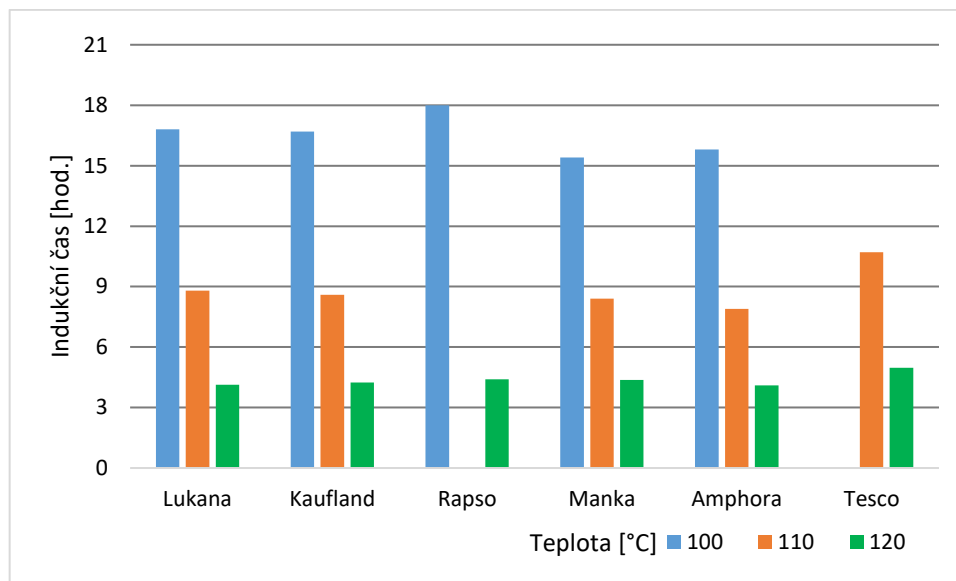
Testování oxidační stability rovněž potvrdilo docela časté tvrzení, že řepkové oleje mají vyšší oxidační stabilitu (4–5 hod. při 120 °C) než oleje slunečnicové (1,7–2,4 hod. při 120 °C) a proto jsou vhodnější pro postupy v teplé kuchyni (smažení, fritování). Jejich indukční čas je ve srovnání se slunečnicovými přibližně dvojnásobný.

Tab. 13 – Zrychlená oxidace řepkových olejů

Řepkový olej	IT [hodin]		
	100 °C	110 °C	120 °C
Lukana	16,8 ± 0,6	8,8 ± 0,3	4,14 ± 0,19
Kaufland	16,7 ± 0,5	8,6 ± 0,3	4,25 ± 0,11
Rapso	18,0 ± 0,5	*	4,40 ± 0,17
Manka	15,4 ± 0,6	8,4 ± 0,5	4,37 ± 0,18
Amphora	15,8 ± 0,3	7,9 ± 0,3	4,1 ± 0,3
Tesco	*	10,7 ± 0,5	4,97 ± 0,06

*Nepodařilo se stanovit (u více než dvou měření ze čtyř nevyšel výsledek)

Každé pravidlo má však i výjimku a tou byly v této práci vzorky Bewit a Vegetol – slunečnicové oleje z odrůdy slunečnic vyšlechtěné na vysoký obsah kyseliny olejové, které svým indukčním časem v případě vzorku Bewit zvládly překonat řepkové oleje i téměř trojnásobně (11,7 hod. při 120 °C)



Obr. 8 – Zrychlená oxidace řepkových olejů

Ze získaných indukčních časů je také možné vypočítat trend, kdy se vzrůstající teplotou, při skoku o 10 °C, se zkrátí indukční čas přibližně o polovinu, avšak se vzrůstající teplotou se tento zhruba dvojnásobný interval zkracuje, což je patrné hlavně u slunečnicových olejů, které mají vyšší obsah MK s dvojnými vazbami (jodová čísla).

Čím je tato indukční teplota vyšší, tím více se také smazávají rozdíly mezi indukčními časy u vzorků přibližně stejného složení. To je nejvíce patrné právě u této skupiny řepkových olejů.

ZÁVĚR

Řepkové a slunečnicové oleje nacházejí největší využití nejen v potravinářství, ale i v kosmetice a farmacii, kde slouží jako emolienty a okluziva. Jedná se rovněž o dva nejčastější druhy olejů, které lze v České republice zakoupit. Po palmovém a sojovém oleji se jedná o světově nejvíce vyráběné druhy oleje. [4, s. 10]

Diplomová práce se zabývala stanovením základních charakteristik těchto dvou druhů olejů. V průběhu praktické části byla u zvolených olejů stanovena čísla kyselosti a zmýdelnění, dále pak jodové a peroxidové číslo. Získaná čísla kyselosti a obsahu hydroperoxidů, které jsou ukazateli kvality, byla vesměs nízká a více než splňovala požadavky legislativy. [41] Řepkové oleje měly vůči dostupným literárním zdrojům (105–126 g_{I₂}/100g) nižší zjištěná jodová čísla (80–103 g_{I₂}/100g) a vyšší čísla zmýdelnění (199–214 oproti 182–193 mg_{KOH}/g v literatuře), pravděpodobně z důvodu dalšího šlechtění na vyšší obsah kyseliny olejové.

Převedením TAG na methylestery bylo GC analýzou zjištěno kvantitativní i kvalitativní zastoupení mastných kyselin v olejích. To je mezi vzorky řepkových olejů velmi podobné, zatímco u slunečnicových, i vzhledem k zastoupení olejů s vysokým obsahem kyseliny olejové, velmi rozdílné.

Slunečnicové oleje nejvíce obsahovaly mastné kyseliny linolovou a olejovou, které se, dle druhu vzorku, střídaly na první a druhé pozici. Následovány byly nízkým obsahem nasyčených MK v řádu jednotek procent.

Nejvíce zastoupená MK u řepkových nízkoerukových olejů byla kyselina olejová (64–66 %) a po ní kys. linolová. Řepkové oleje také, na rozdíl od slunečnicových, obsahovaly 7–9% podíl kyseliny α -linolenové a zbytkový (0–2 %) obsah kyseliny erukové.

Na závěr byly oleje podrobeny zrychleným oxidačním testům na přístroji Rancimat 892 při teplotách 100, 110, 120 a výjimečně i 130 °C.

Překvapením celého testování se staly slunečnicové oleje s vysokým obsahem kyseliny olejové, Bewit a Vegetol, které svou tepelnou oxidační stabilitou (IT 11,7, resp. 5,6 hodin při 120 °C) překonaly všechny ostatní vzorky, a to včetně řepkových olejů, u kterých se indukční časy pohybovaly při 120 °C mezi 4–5 hodinami. Nejkratší indukční časy tak byly zaznamenány u běžných slunečnicových olejů (1,7–2,4 hodin při 120 °C).

Do budoucna by bylo zajímavé zaměřit se také na znečištění těchto olejů nežádoucími látkami, jako jsou například rezidua hnojiv a pesticidů, zbytkového obsahu hexanu po rafinaci nebo polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Průměrný Čech trpí mírnou nadváhou. *Český statistický úřad* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2018 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/stoletistatistiky/jak-jsou-na-tom-cesi-s-chudobou-obezitou-ci-sportovanim>
- [2] Spalovací motory skončí za 14 let, zní z EU. Předpisy nesplní ani hybridy. *IDnes.cz* [online]. Praha: MAFRA a.s., 2021 [cit. 2021-03-24]. Dostupné z: https://www.idnes.cz/auto/zpravodajstvi/spalovaci-motory-skonci-v-eu-v-roce-2035.A200207_223709_auto_ojetiny_fdv
- [3] GUNSTONE, F. D. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2011. ISBN 978-144-4332-681.
- [4] GUNSTONE, F. D. *Oils and fats in the food industry*. Ames, Iowa: Wiley-Blackwell Pub., 2008. ISBN 14-051-7121-9.
- [5] SHAHIDI, Fereidoon a Alton BAILEY. *Bailey's industrial oil and fat products, Volumes 1-6 (6th Edition)*. 6th Edition. USA, NY, Chichester: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 978-0-4713-8460-1.
- [6] *CHEMIE TUKŮ A JINÝCH LIPIDŮ I* [online]. Zlín, 2008 [cit. 2020-04-13]. Distanční text. UTB.
- [7] GUNSTONE, Frank, John HARWOOD a Albert DIJKSTRA. *Lipid Handbook with CD-ROM 3rd Edition*. 3. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2007.
- [8] GUNSTONE, F., John HARWOOD a Albert DIJKSTRA. *The lipid handbook with CD-ROM*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 08-493-9688-3.
- [9] CHEVREUL, Michel Eugène. Chapitre V.: De l'acide butirique et des butirates. *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale: Chemický výzkum mastných látek živočišného původu: kapitola V.: kyselina máselná v másle* [online]. 1. Paříž, Francie: Levrault, 1823, s. 115 - 123 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <https://archive.org/details/rechercheschimi00chevgoog/page/n144/mode/2up>

- [10] KAŠPÁRKOVÁ, Věra. *Chemie a technologie tuků II: Projekt OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost - Zvyšování exkluzivity výuky technologie tuků, kosmetiky a detergentů Registrační číslo: CZ.1.07/2.2.00/28.0132* [online]. 1. Zlín: UTB, 2014 [cit. 2020-04-13]. Dostupné z: <http://kosmetika.ft.utb.cz/EntityDisplayTab.aspx?id=18>
- [11] CLARKSON, C. a T. MALKIN. Alternation in long-chain compounds. II. An X-ray and thermal investigation of the triglycerides. *Journal of the Chemical Society*. London, UK: Chemical Society (United Kingdom), 1934, **1934**, 666-671.
- [12] Nové nařízení stanoví limit pro obsah trans mastných kyselin v potravinách. *Potravinainfo.cz* [online]. Praha 6: , Verlag Dashöfer, nakladatelství, spol. s r. o., 2019 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.potravinainfo.cz/33/komise-prijala-narizeni-jimz-se-stanovi-limit-pro-obsah-trans-mastnych-kyselin-v-potravinach-uniqueidgOke4NvrWuMEMvw3uZDmFivLaTvT4slMy-Bjtz6NFBs/>
- [13] KAMAL-EDIN, Afaf a Jan POKORNÝ. *Analysis of Lipid Oxidation* [online]. 1. Champaign, Illinois, USA: AOCS Press, 2005, 293 s. [cit. 2021-05-10]. ISBN 1-893997-86-3.
- [14] FIRESTONE, David. *Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes*. 3rd edition. Urban, IL, USA: AOCS Press, 2013. ISBN 978-0-9830791-9-4.
- [15] HYAMS, Edward. *Plants in the service of man: 10,000 years of domestication*. 1. Littlehampton Book Services Ltd., 1971. ISBN 9780460039178.
- [16] PRAKASH, Shyam a K. HINATA. *Taxonomy, Cytogenetics and Origin of Crop Brassicas, a Review*. 1. Stockholm: Opera Botanica 55, 1980. ISBN 9789154602834.
- [17] KRAMER, John a Frank SAUER. *High and Low Erucic Acid Rapeseed Oils: Production, Usage, Chemistry, and Toxicological evaluation*. New York, USA: Academic Press Inc., 1983. ISBN 978-0-1242-5080-7.
- [18] Glukosinoláty. *Mendelova Univerzita v Brně: Katalog krmiv - Glukosinoláty* [online]. [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_222_multitext/krmiva/page.php?id=71&lang=cze
- [19] JÄKY, M. a E. KURNIK. Verteilung der Linolsäure in den Glyceriden unter besonderer Berücksichtigung der β -Stellung. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* [online].

- 1981, **83**(7), 267-270 [cit. 2020-05-03]. ISSN 0015038X. Dostupné z: doi:10.1002/lipi.19810830706
- [20] KALLIO, Heikki a Graeme CURRIE. Analysis of low erucic acid turnip rapeseed oil (*Brassica campestris*) by negative ion chemical ionization tandem mass spectrometry. A method giving information on the fatty acid composition in positions sn-2 and sn-1/3 of triacylglycerols. *Lipids* [online]. 1993, **28**(3), 207-215 [cit. 2020-05-03]. ISSN 0024-4201. Dostupné z: doi:10.1007/BF02536641
- [21] LIU, H., C. BILIADERIS, R. PRZYBYLSKI a N. ESKIN. Phase transitions of canola oil sediment. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 1993, **70**(5), 441-448 [cit. 2020-05-03]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02542573
- [22] SOSULSKI, F., R. ZADERNOWSKI a K. BABUCHOWSKI. Composition of polar lipids in rapeseed. *Journal of the American Oil Chemists Society* [online]. 1981, **58**(4), 561-564 [cit. 2020-05-04]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02541595
- [23] PRZYBYLSKI, R. a N. ESKIN. Phospholipid composition of canola oils during the early stages of processing as measured by TLC with flame ionization detector. *Journal of the American Oil Chemists Society* [online]. 1991, **68**(4), 241-245 [cit. 2020-05-04]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02657617
- [24] ZAJÍC, J., M. BAREŠ, E. VOLHEJN a J. CMOLIK. The influence of conditioning on the phospholipid content of pressure-extracted rapeseed oil. *Fette Seifen Anstrichmittel*. 1986, **1986**(88), 67-69.
- [25] SHAHIDI, Fereidoon. *Canola and Rapeseed: Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology* [online]. 1. New York, USA: Springer US, 1990 [cit. 2020-05-04]. ISBN 978-1-4615-3912-4. Dostupné z: <https://www.springer.com/gp/book/9781461367444>
- [26] KAMAL-ELDIN, Afaf a Lars-Åke APPELQVIST. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids* [online]. 1996, **31**(7), 671-701 [cit. 2020-05-04]. ISSN 0024-4201. Dostupné z: doi:10.1007/BF02522884
- [27] BURTON, GRAHAM a KEITH INGOLD. Vitamin E as an in Vitro and in Vivo Antioxidant. *Annals of the New York Academy of Sciences* [online]. 1989, **570**(1), 7-

- 22 [cit. 2020-05-04]. ISSN 0077-8923. Dostupné z: doi:10.1111/j.1749-6632.1989.tb14904.x
- [28] PATTERSON, L., M. RODGERS a E. POWERS. *Oxygen and Oxy-Radicals in Chemistry and Biology*. 1. New York, USA: Academic Press, 1981. ISBN 978-0-12563-780-0.
- [29] BOWRY, Vincent a Roland STOCKER. Tocopherol-mediated peroxidation. The prooxidant effect of vitamin E on the radical-initiated oxidation of human low-density lipoprotein. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1993, **115**(14), 6029-6044 [cit. 2020-05-04]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00067a019
- [30] RUDZIŃSKA, Magdalena, Waldemar UCHMAN a Erwin WąSOWICZ. PLANT STEROLS IN FOOD TECHNOLOGY. *Acta Scientiarum Polonorum* [online]. **2005**(41), 147-156 [cit. 2020-05-12]. ISSN 1898-9594. Dostupné z: https://www.food.actapol.net/volume4/issue/14_1_2005.pdf
- [31] HOVENKAMP, Egbert, Isabelle DEMONTY, Jogchum PLAT, Dieter LÜTJOHANN, Ronald MENSINK a Elke TRAUTWEIN. Biological effects of oxidized phytosterols: A review of the current knowledge. *Progress in Lipid Research* [online]. 2008, **47**(1), 37-49 [cit. 2020-05-12]. ISSN 01637827. Dostupné z: doi:10.1016/j.plipres.2007.10.001
- [32] CHAPMAN, D., E. PFANNKOCH a R. KUPPER. Separation and characterization of pigments from bleached and deodorized canola oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1993, (71), 401-407.
- [33] PRZYBYLSKI, R. a N. ESKIN. A comparative-study on the effectiveness of nitrogen or carbon dioxide flushing in preventing oxidation during the heating of oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1988, (65), 629-633.
- [34] SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. WARNER, K. a N. ESKIN. *Methods to Assess Oil Quality and Stability*. 1. Champaign, IL, USA: AOCS, 1994, s. 12-36.

- [35] ČSN EN ISO 660. *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení čísla kyselosti a kyselosti*. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015.
- [36] ČSN EN ISO 3657. *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení čísla zmydelnění*. Květen 2015. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015.
- [37] ČSN EN ISO 3961. *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení jodového čísla*. Březen 2019. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019.
- [38] *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení peroxidového čísla: Jodometrické (vizuální) stanovení koncového bodu*. Srpen 2017. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [39] ČSN EN ISO 12966-1. *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Plynová chromatografie methylesterů mastných kyselin: Část 1: Směrnice pro moderní plynovou chromatografii methylesterů mastných kyselin*. Červenec 2015. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015.
- [40] ČSN EN ISO 6886. *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test)*. Říjen 2016. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [41] *Prováděcí vyhláška č. 328/1997 Sb. k zákonu č. 110/1997*. In: . Praha, 2000, ročník 1997, číslo 328.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MK	Mastn(á/é) kyselin(a/y).
TAG	Triacylglycerol(y)
Konc.	Koncentrovan(á/é/ý).
Kys.	Kyselina
SHO, HOSO	Slunečnicový olej s vysokým obsahem kys. olejové (High Oleic Sunflower Oil)
HEAR	Řepkový olej s vysokým obsahem kys. erukové
LEAR	Řepkový olej s nízkým obsahem kyseliny olejové
COHO	Nízko erukový řepkový olej s vysokým obsahem kys. olejové
GC	Plynová chromatografie
FID	Plameno-ionizační detektor (Flame Ionization Detector)
FAME	Methylestery mastných kyselin (Fatty Acid Methyl Esters)
(s)	Pevné skupenství (solidus)
(l)	Tekuté skupenství (liquidus)
p. a.	Analytická kvalita (pro analýzi)
ds	Datum spotřeby
Měř.	Číslo měření
S	Směrodatná odchylka dle Dean-Dixona
x	Aritmetický průměr
N.D.	Nebyl detekován
IT	Indukční čas (Induction Time) – nutný k výrazné změně vodivosti vzorku
SFA	Nasyčené MK (Saturated Fatty Acids)
MUFA	Mono-nenasycené MK (Mono Unsaturated Fatty Acids)
PUFA	Poly-nenasycené MK (Poly Unsaturated Fatty Acids)

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – Struktura mastných kyselin a některých jejich funkčních skupin [8].....</i>	<i>12</i>
<i>Obr. 2 – struktura a stereospecifický zápis acylglycerolů [5]</i>	<i>16</i>
<i>Obr. 3 – zjednodušené schéma plynového chromatografu</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 4 – Metrohm Professional Rancimat 892</i>	<i>44</i>
<i>Obr. 5 – Slunečnicové oleje dle skupin nasycenosti MK</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 6 – Zrychlená oxidace slunečnicových olejů</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 7– Řepkové oleje dle skupin nasycenosti MK.....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 8 – Zrychlená oxidace řepkových olejů</i>	<i>65</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 – Nejběžnější mastné kyseliny [8]</i>	<i>13</i>
<i>Tab. 2 – Srovnání chemických a fyzikálních vlastností řepkových a slunečnicového olejí [14, s. 177; 204] [5, s. 2:74]</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 3 – Hmotnosti zkušebních podílů a koncentrací zásad pro stanovení čísla kyselosti [35, s. 8]</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 4 – Hmotnost zkušebního podílu pro číslo zmýdelnění dle ISO 3657</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 5– výchozí (teoretická) navážka zkušebního podílu pro očekávané JČ dle ISO 3961</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 6 – Výsledky měření tukových čísel u slunečnicových olejí</i>	<i>58</i>
<i>Tab. 7 – Poměrné zastoupení mastných kyselin ve slunečnicových olejí</i>	<i>58</i>
<i>Tab. 8 – Slunečnicové oleje dle zastoupení MK s dvojnými vazbami</i>	<i>59</i>
<i>Tab. 9 – Zrychlená oxidace slunečnicových olejí</i>	<i>60</i>
<i>Tab. 10 – Výsledky měření tukových čísel u řepkových olejí</i>	<i>62</i>
<i>Tab. 11 – Poměrné zastoupení mastných kyselin v nízkoerukových řepkových olejí</i>	<i>63</i>
<i>Tab. 12 – Řepkové oleje dle zastoupení MK s dvojnými vazbami</i>	<i>63</i>
<i>Tab. 13 – Zrychlená oxidace řepkových olejí</i>	<i>64</i>

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Měření čísla kyselosti a zmýdelnění (DATA).....	73
Příloha P II: Měření jodového čísla (DATA)	75
Příloha P III: Měření Peroxidového čísla (DATA).....	77
Příloha P IV: Měření zrychlené oxidace (DATA)	79

PŘÍLOHA P I: MĚŘENÍ Č. KYSELOSTI A ZMÝDELNĚNÍ

	řepkový Lukana		řepkový Kaufland		řepkový Rapso		řepkový Manka		řepkový Amphora		řepkový Tesco	
	Spotřeba titračního činidla [ml]											
Číslo měření	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění
1	0,054	4,20	0,018	3,65	0,054	3,90	0,036	4,20	0,036	4,10	0,036	2,70
2	0,054	3,90	0,036	4,10	0,036	3,95	0,036	4,30	0,036	4,10	0,036	1,80
3	0,036	3,90	0,054	4,00	0,054	3,70	0,036	4,20	0,036	4,30	0,036	2,70
4	0,036	4,30	0,036	4,00	0,036	3,90	0,036	2,90	0,036	4,40	0,036	3,30
5	0,036	3,80	0,036	4,00	0,036	4,30	0,036	4,00	0,036	4,40	0,036	3,10
6			0,054	4,10	0,036	3,80	0,036	4,05	0,036	4,20	0,036	3,20
	Navážky vzorků [g]											
1	2,0147		2,2130		2,0766		2,0352		2,0223		2,0726	
2	2,0746		2,0122		2,0146		2,0087		2,0309		2,1970	
3	2,0020		2,0065		2,0410		2,0293		2,0208		2,0616	
4	2,0142		2,0300		2,0464		2,1906		2,0190		2,0368	
5	2,0262		2,0462		2,0210		2,0382		2,0176		2,0208	
6			2,0246		2,0508		2,0309		2,0274		2,0183	
	Hodnota [mgKOH/g]											
	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění
1	0,5681	210,0	0,0000	198,6	0,5512	208,0	0,2195	198,1	0,2209	200,8	0,2061	215,0
2	0,5517	208,2	0,2844	211,8	0,2841	213,7	0,2224	199,3	0,2199	199,9	0,1944	214,3
3	0,2859	215,8	0,5704	213,8	0,5608	214,6	0,2201	198,7	0,2210	198,1	0,2072	216,1
4	0,2841	208,6	0,2819	211,4	0,2797	211,1	0,2039	200,8	0,2212	196,9	0,2097	210,4
5	0,2824	214,7	0,2797	209,7	0,2832	207,9	0,2192	200,6	0,2214	197,1	0,2114	214,9
6			0,5653	210,5	0,2791	212,1	0,2199	200,6	0,2203	198,9	0,2117	213,8
Průměr	0,394	211,476	0,330	211,427	0,373	211,913	0,220	199,525	0,221	198,940	0,207	214,8
Rozptyl	0,29	7,55	0,29	4,15	0,28	6,53	0,02	0,58	0,001	3,86	0,006	-0,07
Sm. Odch.	0,12	3,2	0,12	1,7	0,11	2,6	0,008	0,23	0,001	1,5	0,002	0,0
Výsledek	0,39	211	0,33	211,4	0,37	212	0,220	199,5	0,221	198,9	0,207	213,5
Chyba	0,12	4	0,12	1,7	0,11	3	0,008	0,3	0,001	1,5	0,002	1,1

Červeně jsou zvýrazněny hodnoty vyřazené na základě testu odlehých hodnot

	slunečnice Lukana		slunečnice Vegetol		slunečnice Nobilis		slunečnice Bewit		slunečnice Sunol		slunečnice Giana	
	Spotřeba titračního činidla [ml]											
Číslo měření	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění
1	0,036	3,80	0,036	3,80	0,018	5,4	0,036	5,8	0,018	4,5	0,036	4,6
2	0,054	4,05	0,036	3,90	0,018	5,2	0,036	5,9	0,018	4,8	0,036	4,9
3	0,054	4,30	0,036	4,10	0,018	5,3	0,036	6,1	0,036	4,8	0,036	4,7
4	0,054	4,00	0,036	4,05	0,036	5,4	0,054	6	0,018	5,6	0,036	5,2
5	0,054	4,20	0,036	3,90	0,036	5,5	0,054	6,1	0,036	5,6	0,036	5,3
6	0,054	4,30	0,036	4,20	0,036	5,4	0,054	6,1	0,036	5,5	0,036	5,4
	Navážky vzorků [g]											
1	2,0351		2,0202		2,0025		2,0164		2,0475		2,0727	
2	2,0125		2,0015		2,0448		2,0165		2,0869		2,0461	
3	2,0016		2,0295		2,0279		2,0222		2,0562		2,0812	
4	2,0180		2,0240		2,0181		2,0077		2,0206		2,0308	
5	2,0023		2,0392		2,0212		2,0209		2,0259		2,0245	
6	2,0056		1,9278		2,0281		2,0119		2,0457		2,0153	
	Hodnota [mgKOH/g]											
	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění	Kyselost	Zmýdelnění
1	0,281	213,7	0,2833	215,3	0,0000	184,5	0,2542	177,6	0,0000	192,8	0,2473	189,1
2	0,569	212,5	0,2859	215,9	0,0000	183,4	0,2542	176,2	0,0000	185,1	0,2505	187,4
3	0,572	209,9	0,2820	210,0	0,0000	183,5	0,2535	172,9	0,2493	187,9	0,2463	187,0
4	0,567	212,6	0,2827	211,3	0,2540	183,0	0,5107	175,6	0,0000	180,0	0,2524	184,7
5	0,572	211,3	0,2806	211,9	0,2536	181,4	0,5073	173,0	0,2530	179,6	0,2532	183,9
6	0,571	209,5	0,2969	219,5	0,2528	182,1	0,5096	173,8	0,2506	179,2	0,2544	183,3
Průměr	0,522	211,602	0,285	213,960	0,127	182,996	0,382	174,849	0,125	182,354	0,251	185,890
Rozptyl	0,29	4,23	0,02	9,54	0,25	3,10	0,26	4,69	0,25	8,68	0,01	5,81
Sm. Odch.	0,12	1,7	0,006	3,8	0,102	1,2	0,103	1,9	0,101	3,5	0,002	2,3
Výsledek	0,52	211,6	0,396	214		183,0	0,38	174,9	0,12	182	0,251	186
Chyba	0,12	1,7	0,009	4		1,2	0,11	1,9	0,10	4	0,002	3

Červeně jsou zvýrazněny hodnoty vyřazené na základě testu odlehlých hodnot

PŘÍLOHA P II: MĚŘENÍ JODOVÉHO ČÍSLA

vzorek	řepkový Lukana		řepkový Kaufland		řepkový Rapso		řepkový Manka		řepkový Amphora		řepkový Tesco	
	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]
1	0,2138	25,5	0,2329	7,7	0,2247	8,4	0,2189	5,25	0,3144	74	0,2453	4,5
2	0,2084	27,6	0,2647	6,2	0,2279	8,1	0,2038	5,8	0,2356	79	0,2803	3,4
3	0,1987	27,2	0,2245	8,3	0,2068	10	0,2072	5,6	0,2178	25,7	0,2789	3,5
4	0,2048	26,6	0,2314	8	0,2339	8	0,2359	4,5			0,3241	3,1
5	0,2379	23,6	0,2733	5,6	0,2399	7,7	0,2009	5,85			0,2411	4,65
slepý pokus		43,1		26,5		26,1		20,0		98,8		20,5
	Hodnota [g _{I2} /100 g]											
1	104,468		96,097		93,776		80,217		100,103		82,775	
2	94,387		91,298		94,026		82,948		106,651		77,419	
3	101,549		96,511		92,682		82,736		101,384		77,353	
4	102,242		95,176		92,123		78,221				68,131	
5	104,020		91,039		91,308		83,849				83,427	
Průměr	103,1		94,0		92,8		81,6		102,7		80,2	
Rozptyl	2,919		5,472		2,718		5,628		6,549		6,074	
Odchylka	1,4		2,4		1,2		2,4		3,9		2,6	
Výsledek	103,1		94		92,8		82		103		80	
Chyba	1,4		3		1,2		3		4		3	

Červeně jsou zvýrazněny hodnoty vyřazené na základě testu odlehlých hodnot

vzorek	slunečnice Lukana		slunečnice vegetol		slunečnice Nobilis		slunečnice Bewit		slunečnice Sunol		slunečnice Giana	
	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]
1	0,2299	6,55	0,2423	8,9	0,2034	80,1	0,2637	4,7	0,3123	3,4	0,2798	17,9
2	0,2355	6,2	0,2433	8,9	0,2068	79,3	0,2678	4,5	0,304	3,5	0,2057	24,4
3	0,2358	6,4	0,2358	9,3	0,2158	23,4	0,2079	7,65	0,2656	4,5	0,2435	20,8
4	0,2306	6,25	0,2146	11			0,2659	4,6	0,2794	4,1	0,2165	23
5	0,227	6,35	0,2338	9,5			0,2457	5,5	0,3424	1,8	0,2324	21,8
slepý pokus		26,7		26,7		98,8		20,5		20,5		43,1
	Hodnota [g ₁₂ /100 g]											
1	104,341		87,455		119,053		76,037		69,487		114,296	
2	103,629		87,096		122,105		75,820		70,966		115,368	
3	102,488		87,847		118,213		78,438		76,448		116,221	
4	105,573		87,094				75,885		74,489		117,819	
5	106,723		87,580				77,475		69,308		116,311	
Průměr	104,6		87,4		119,8		76,7		72,1		116,0	
Rozptyl	4,235		0,752		3,892		2,617		6,962		3,305	
Odchylka	1,8		0,3		2,3		1,1		3,0		1,4	
Výsledek	104,6		87,4		120		76,7		72		116,0	
Chyba	1,8		0,3		3		1,1		3		1,4	

PŘÍLOHA P III: MĚŘENÍ PEROXIDOVÉHO ČÍSLA

vzorek	řepkový Lukana		řepkový Kaufland		řepkový Rapso		řepkový Manka		řepkový Amphora		řepkový Tesco	
	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]
1	1,2107	0,20	1,0455	0,70	1,2855	0,25	1,1028	0,40	1,2048	1,1	2,9673	0,50
2	1,1112	0,35	1,0715	0,40	1,2774	0,25	1,2849	0,60	1,499	1	2,1576	0,55
3	1,1297	0,20	1,0461	0,30	1,3011	0,25	1,0736	0,50	1,3194	1	3,1007	0,75
4	1,1565	0,25	1,0798	0,25	1,2867	0,3	1,2856	0,65	1,143	0,85	1,6668	0,80
5	1,164	0,20	1,1922	0,20	1,279	0,25	1,0728	0,30	0,9957	0,55	2,4696	0,55
6	1,0844	0,20	1,1378	0,30	1,267	0,4						
slepý pokus		0,05		0,05			0,05			0,05		0,05
	Hodnota [$\mu\text{val/g}$]											
1	1,169	6,073	1,468	2,966	8,145	1,417						
2	2,547	3,191	1,477	4,000	5,923	2,166						
3	1,253	2,334	1,450	3,917	6,729	2,110						
4	1,631	1,809	1,833	4,362	6,541	4,205						
5	1,216	1,229	1,475	2,178	4,693	1,892						
6	1,305	2,146	2,606									
Průměr	1,315	2,14	1,468	3,485	6,406	1,896						
Rozptyl	0,463	1,962	0,027	2,184	3,452	0,748						
Odchylka	0,199	0,78	0,012	0,939	1,484	0,364						
Výsledek	1,3	2,1	1,468	3,5	6,4	1,9						
Chyba	0,2	0,8	0,012	0,9	1,5	0,3						

vzorek	slunečnice Lukana		slunečnice Vegetol		slunečnice Nobilis		slunečnice Bewit		slunečnice Sunol		slunečnice Giana	
	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]	m [g]	V [ml]
1	1,3738	0,36	1,287	0,25	1,8785	2,25	1,4052	0,55	2,2111	0,55	1,193	0,9
2	1,3002	0,38	1,4468	0,35	2,1706	2,90	1,1295	0,5	1,7250	0,7	1,2132	1,2
3	1,1308	0,42	1,3701	0,28	1,0906	1,10	1,0609	0,45	2,4494	1	1,2252	1,3
4	1,355	0,46	1,3217	0,18	1,1126	1,20	1,0635	0,5	3,165	1,05	1,5249	1,55
5	1,3003	0,42	1,2258	0,18	1,1545	1,25	1,0610	0,5	1,7074	0,7	1,2636	0,95
6			1,2579	0,2								
slepý pokus		0,05		0,05	0,05		0,05			0,05	0,25	
	Hodnota [μ val/g]											
1	2,129		1,466		10,945		3,325		2,113		4,894	
2	2,394		1,956		12,271		3,723		3,522		7,033	
3	3,087		1,584		8,998		3,524		3,625		7,698	
4	2,855		0,928		9,660		3,954		2,953		7,657	
5	2,684		1,001		9,714		3,964		3,558		4,976	
6			1,125									
Průměr	2,630		1,343		10,318		3,698		3,154		6,452	
Rozptyl	0,958		0,656		3,273		0,644		1,511		2,804	
Odchylka	0,412		0,262		1,309		0,258		0,605		1,122	
Výsledek	2,6		1,3		10,3		3,7		3,2		6,5	
Chyba	0,5		0,3		1,3		0,3		0,6		1,1	

PŘÍLOHA P IV: MĚŘENÍ ZRYCHLENÉ OXIDACE (DATA)

Zrychlená oxidace - slunečnicový olej, teplota 100(130*) °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	LUKANA			VEGETOL			NOBILIS		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	8,18	3,0399	8,07	21,3	3,0224	21,14	7,26	3,0151	7,22
2	8,61	3,0459	8,48	20,97	3,0292	20,77	7,76	3,0028	7,75
3	8,41	3,0485	8,28	20,78	3,0343	20,55	7,50	3,0431	7,39
4	8,45	3,0124	8,42	22,07	3,0253	21,89	7,67	3,0146	7,63
Průměr	8,41		8,31	21,28		21,09	7,55		7,50
Ochylka	0,21		0,20	0,63		0,65	0,24		0,26
	GIANA			SUNOL			BEWIT *		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	8,52	3,0078	8,50	9,78	3,0247	9,70	4,74	3,0551	4,65
2	8,18	3,0454	8,06	9,89	3,0383	9,77	4,65	3,0165	4,62
3	8,4	3,0036	8,39	9,64	3,0232	9,57	-	3,0113	-
4	8,54	3,007	8,52	9,36	3,0366	9,25	4,45	3,0289	4,41
Průměr	8,41		8,37	9,67		9,57	4,61		4,56
Ochylka	0,17		0,22	0,26		0,25	0,17		0,15

Zrychlená oxidace - slunečnicový olej, teplota 110 °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	LUKANA			VEGETOL			NOBILIS		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	4	3,067	3,91	11,29	2,9991	11,29	3,8	3,0265	3,77
2	3,76	3,0264	3,73	10,4	3,0262	10,31	3,68	3,1018	3,56
3	3,94	3,0365	3,89	10,91	2,9993	10,91	3,96	3,056	3,89
4	4,06	3,0184	4,04	11,11	3,0126	11,06	4,04	3,0919	3,92
Průměr	3,94		3,89	10,93		10,89	3,87		3,78
Ochylka	0,15		0,15	0,43		0,48	0,17		0,18

Zrychlená oxidace - slunečnicový olej, teplota 110 °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	GIANA			SUNOL			BEWIT		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	4,66	3,0296	4,61	5,62	3,0557	5,52	26,13	3,0646	25,58
2	4,52	3,0252	4,48	5,99	3,0552	5,88	26,15	3,1005	25,30
3	4,95	3,0789	4,82	5,56	3,0394	5,49	27,72	3,0327	27,42
4	4,92	3,0136	4,90	6,01	3,0223	5,97	24,94	3,0214	24,76
Průměr	4,7625		4,70	5,80		5,71	25,74		25,77
Ochylka	0,21		0,20	0,22		0,23	0,70		1,29

Zrychlená oxidace - řepkový olej, teplota 120 °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	LUKANA			VEGETOL			NOBILIS		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	2,31	3,0829	2,25	5,70	3,0273	5,65	1,85	3,0494	1,82
2	2,33	3,0319	2,31	5,68	3,0242	5,63	1,74	3,0175	1,73
3	2,33	3,0115	2,32	5,48	3,0241	5,44	1,75	3,0059	1,75
4	2,47	3,0044	2,47	5,56	3,0134	5,54	1,80	3,0154	1,79
Průměr	2,36		2,34	5,61		5,56	1,79		1,77
Ochylka	0,08		0,11	0,11		0,10	0,05		0,04
	GIANA			SUNOL			BEWIT		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	1,93	3,0265	1,91	2,24	3,0308	2,22	11,86	3,0020	11,85
2	1,91	3,0449	1,88	2,31	3,005	2,31	10,85	3,0283	10,75
3	1,82	3,0061	1,82	2,2	3,0177	2,19	12,35	2,9933	12,38
4	1,93	3,0308	1,91	2,27	3,0303	2,25	11,86	3,0089	11,82
Průměr	1,90		1,88	2,26		2,24	11,73		11,70
Ochylka	0,05		0,05	0,05		0,06	0,73		0,79

Zrychlená oxidace - řepkový olej, teplota 100 °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	MANKA			AMPHORA			LUKANA		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	15,65	3,0486	15,40	15,97	3,0305	15,81	17,36	3,0293	17,19
2	15,9	3,0047	15,88	16,05	3,039	15,84	16,51	3,0909	16,02
3	14,88	3,0139	14,81	16,21	3,0119	16,15	17,09	3,0124	17,02
4	15,6	3,0104	15,55	15,74	3,0439	15,51	17,15	3,0429	16,91
Průměr	15,51		15,41	15,99		15,83	17,03		16,79
Ochylka	0,50		0,52	0,23		0,31	0,41		0,57
	KAUFLAND			TESCO			RAPSO		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	-	3,0291	-		3,0083	0,00	18,6	3,0149	18,51
2	17,23	3,0093	17,18		3,0269	0,00	18,29	3,113	17,63
3	16,58	3,0364	16,38	20,38	3,0073	20,33	-	3,0216	-
4	16,45	3,0132	16,38		3,0216	0,00	18,01	3,0296	17,83
Průměr	16,75		16,65				18,30		17,99
Ochylka	0,46		0,47				0,35		0,52

Zrychlená oxidace - řepkový olej, teplota 110 °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	MANKA			AMPHORA			LUKANA		
Pozice	IT [hod]	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT [hod]	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT [hod]	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	9,15	3,013	9,11	7,65	3,0164	7,61	8,99	3,0177	8,94
2	8,15	3,0233	8,09	7,99	3,004	7,98	8,82	2,9940	8,84
3	8,46	3,0421	8,34	7,73	2,9827	7,77	8,46	3,0003	8,46
4	8,40	3,0958	8,14	8,09	2,9993	8,09	9,16	3,0463	9,02
Průměr	8,54		8,42	7,87		7,86	8,86		8,81
Ochylka	0,49		0,50	0,21		0,23	0,34		0,27

Zrychlená oxidace - řepkový olej, teplota 110 °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	KAUFLAND			TESCO			RAPSO		
Pozice	IT [hod]	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT [hod]	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT [hod]	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	8,43	2,995	8,44	10,54	3,0400	10,40	-	3,0371	-
2	8,58	3,0285	8,50	10,67	3,0346	10,55	-	3,0517	-
3	8,95	3,0269	8,87	11,34	3,0190	11,27	-	3,0338	-
4	8,70	3,0000	8,70	10,73	2,9961	10,74	-	3,0146	-
Průměr	8,67		8,63	10,82		10,74			-
Ochylka	0,25		0,21	0,39		0,42			-

Zrychlená oxidace - řepkový olej, teplota 120 °C; průtok 20 l/h; voda 50 ml									
	MANKA			AMPHORA			LUKANA		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	4,48	3,0065	4,47	4,32	3,0016	4,32	4,16	3,0347	4,11
2	4,18	3,0151	4,16	4,05	3,0278	4,01	3,99	3,0257	3,96
3	4,51	3,0274	4,47	3,86	3,0245	3,83	4,39	3,0323	4,34
4	6,41	3,0179	6,37	4,34	3,0432	4,28	4,21	3,0473	4,14
Průměr	4,39		4,37	4,14		4,11	4,19		4,14
Ochylka	0,20		0,18	0,23		0,24	0,19		0,19
	KAUFLAND			TESCO			RAPSO		
Pozice	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]	IT	Navážka [g]	IT/m [hod/3g]
1	4,22	3,0814	4,11	5,07	3,0273	5,02	4,36	3,0393	4,30
2	4,24	3,0071	4,23	4,96	3,0003	4,96	4,24	3,0072	4,23
3	4,39	3,0335	4,34	4,93	3,0004	4,93	4,52	3,0143	4,50
4	4,34	3,0100	4,33	6,69	3,0232	6,64	4,58	3,0002	4,58
Průměr	4,30		4,25	4,99		4,97	4,43		4,40
Ochylka	0,08		0,11	0,08		0,06	0,17		0,17

- Znak minus značí výsledky, které nevyšly.