

Sledování oxidace kosmetických olejů

Bc. Monika Pihrtová

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika Pihrtová**
Osobní číslo: **T17386**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Sledování oxidace kosmetických olejů**

Zásady pro vypracování:

Osnova: Teoretická část Významné oleje pro kosmetiku Stárnutí olejů Oxidace olejů
Sledování oxidačních produktů olejů Přehled nynějšího stavu řešení oxidačního stárnutí
Praktická část: Charakterizace testovaných olejů GC analýza mastných kyselin olejů
Oxidace vybraných olejů na zařízení RANCIMAT

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

GUNSTONE, F. D. Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, c2011. ISBN 978-144-4332-681.

GUNSTONE, F. D., John L. HARWOOD a Albert J. DIJKSTRA. The lipid handbook with CD-ROM. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, c2007. ISBN 978-0-8493-9688-5.

KAMAL-ELDIN, Afaf. a Jan POKORNY. Analysis of lipid oxidation. Champaign, Ill.: AOCS Press, c2005. ISBN 18-939-9786-3.

CLARK, George a Frank RUGG. Measuring Oxidation of Vegetable Oil. 2002, 13(4), 243-244. DOI: 10.1021/i560092a016. ISSN 0096-4484.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

20. května 2019

Ve Zlíně dne 12. března 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou 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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně, 17.5.2019



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlédnutí veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³¹ 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybného projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Rostlinné oleje, které jsou významné v kosmetice, mohou být díky svému jedinečnému složení velmi náchylné k degradaci. Diplomová práce se zabývá oxidací a stárnutím olejů, vznikem jejich oxidačních produktů a metodami jejich sledování. V teoretické části jsou jednotlivě popsány rostlinné oleje, se kterými se pracovalo v experimentální části. Vybrané oleje byly esterifikovány a pomocí plynové chromatografie byl stanoven jejich obsah mastných kyselin. Výsledky byly porovnány se složením olejů stejného typu. Bylo prověřeno i jejich peroxidové číslo jako ukazatel primární oxidace. Ke sledování oxidační stability byla použita moderní metoda pomocí přístroje Rancimat 892, která využívá zrychlených podmínek stárnutí oleje. Jako vzorky byly použity oleje – arganový, avokádový, dýňový, hroznový, kokosový, konopný, lněný, mandlový, olivový, ostropestřecový a sezamový. Vyhodnoceny byly při teplotách 80, 100, 120 a 130 °C a vzájemně porovnány i na základě použití antioxidantu.

Klíčová slova: rostlinné oleje, oxidace olejů, Rancimat, mastné kyseliny, antioxidant

ABSTRACT

Vegetable oils that are important in cosmetics can be highly susceptible to degradation due to their unique composition. The thesis deals with the oxidation and aging of oils, the formation of their oxidation products and methods of their monitoring. In the theoretical part, the vegetable oils that have been worked on in the experimental section are described individually. The selected oils were esterified and their fatty acid content determined by gas chromatography. The results were compared to that of the same type of oils. Their peroxide number has also been determined as an indicator of primary oxidation. To monitor the oxidation stability, a modern method was used using the Rancimat 892, which uses accelerated oil aging conditions. As samples were used – argan, avocado, pumpkin, grape, coconut, hemp, linseed, almond, olive, milk thistle and sesame oils. They were evaluated at temperatures of 80, 100, 120 and 130 °C and compared to each other using an antioxidant.

Keywords: vegetable oils, oxidation of oils, Rancimat, fatty acids, antioxidant

Tímto bych ráda chtěla poděkovat Ing. Ondřeji Rudolfovi, PhD. za cenné rady, odborné vedení, vstřícný přístup a čas, který mi při zpracování této práce věnoval.

Dále bych chtěla poděkovat firmě Topvet a panu Dr. Pantůčkovi za laskavé poskytnutí jejich komerčních výrobků a vzorků olejů použitých v experimentální části.

Velký dík patří rovněž i mojí rodině, která mě ve studiu velmi podporovala.

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

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 11 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 12 |
| 1 LIPIDY | 13 |
| 1.1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ TUKŮ A OLEJŮ | 13 |
| 1.1.1 Glyceroly | 14 |
| 1.1.2 Mastné kyseliny | 15 |
| 1.1.3 Nasycené mastné kyseliny | 16 |
| 1.1.4 Nenasycené mastné kyseliny | 16 |
| 1.2 ZÍSKÁVÁNÍ ROSTLINNÝCH TUKŮ A OLEJŮ | 17 |
| 2 VÝZNAMNÉ OLEJE PRO KOSMETIKU | 18 |
| 2.1 ARGANOVÝ OLEJ | 18 |
| 2.2 AVOKÁDOVÝ OLEJ | 19 |
| 2.3 DÝŇOVÝ OLEJ | 20 |
| 2.4 HROZNOVÝ OLEJ | 20 |
| 2.5 KOKOSOVÝ OLEJ | 21 |
| 2.6 KONOPNÝ OLEJ | 21 |
| 2.7 LNĚNÝ OLEJ | 22 |
| 2.8 MANDLOVÝ OLEJ | 23 |
| 2.9 RAKYTNÍKOVÝ OLEJ | 23 |
| 2.10 RICINOVÝ OLEJ | 24 |
| 2.11 OLIVOVÝ OLEJ | 25 |
| 2.12 OLEJ Z OSTROPESTRĚCE MARIÁNSKÉHO | 25 |
| 2.13 SEZAMOVÝ OLEJ | 26 |
| 2.14 ŠÍPKOVÝ OLEJ Z JADER | 26 |
| 3 STÁRNUTÍ A OXIDACE OLEJŮ | 27 |
| 3.1 AUTOOXIDACE | 27 |
| 3.2 OXIDACE PEROXIDEM VODÍKU | 28 |
| 3.3 OXIDACE SINGLETOVÝM KYSLÍKEM | 28 |
| 3.4 OXIDACE KATALYZOVANÁ ENZYMY | 29 |
| 3.5 OXIDACE TĚŽKÝMI KOVY | 29 |
| 3.6 INHIBITORY OXIDACE – ANTIOXIDANTY | 30 |
| 4 SLEDOVÁNÍ OXIDAČNÍCH PRODUKTŮ OLEJŮ | 31 |
| 4.1 PRIMÁRNÍ OXIDAČNÍ PRODUKTY | 31 |
| 4.2 SEKUNDÁRNÍ OXIDAČNÍ PRODUKTY | 32 |
| 5 STANOVENÍ OXIDAČNÍ STABILITY OLEJŮ | 33 |
| 5.1 TESTY KVALITY TUKŮ A OLEJŮ | 33 |
| 5.2 STANOVENÍ STABILITY TUKŮ A OLEJŮ | 34 |
| 5.2.1 Shaalův test | 34 |
| 5.2.2 Metody aktivního kyslíku | 35 |
| 5.2.3 Metody kyslíkové bomby | 37 |

| | |
|---|-----------|
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 38 |
| 6 CÍL PRÁCE | 39 |
| 7 MATERIÁL A PŘÍSTROJE..... | 40 |
| 7.1 MATERIÁL A CHEMIKÁLIE | 40 |
| 7.2 PŘÍSTROJE A POMŮCKY | 42 |
| 8 METODIKA | 43 |
| 8.1 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH OLEJŮ POMOCÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE | 43 |
| 8.1.1 Bazicky katalyzovaná esterifikace olejů pomocí methanolátu sodného | 43 |
| 8.1.2 Stanovení mastných kyselin plynovou chromatografií | 43 |
| 8.2 STANOVENÍ PEROXIDOVÉHO ČÍSLA VYBRANÝCH OLEJŮ | 44 |
| 8.2.1 Příprava nasyceného roztoku jodidu draselného | 44 |
| 8.2.2 Příprava a stanovení přesné koncentrace roztoku Na ₂ S ₂ O ₃ | 44 |
| 8.2.3 Stanovení přesné koncentrace roztoku Na ₂ S ₂ O ₃ | 44 |
| 8.2.4 Stanovení peroxidového čísla | 45 |
| 8.3 STANOVENÍ OXIDAČNÍ STABILITY POMOCÍ PŘÍSTROJE RANCIMAT | 46 |
| 8.3.1 Příprava měřící jednotky a přístroje Rancimat..... | 46 |
| 9 VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 47 |
| 9.1 PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE – KVANTITATIVNÍ ZASTOUPENÍ MK VE VZORCÍCH..... | 47 |
| 9.1.1 Arganový olej..... | 48 |
| 9.1.2 Avokádový olej | 49 |
| 9.1.3 Dýňový olej | 50 |
| 9.1.4 Hroznový olej..... | 50 |
| 9.1.5 Kokosový olej | 51 |
| 9.1.6 Lněný olej..... | 52 |
| 9.1.7 Mandlový olej | 53 |
| 9.1.8 Ostropestřecový olej..... | 54 |
| 9.1.9 Sezamový olej | 55 |
| 9.1.10 Šípkový olej | 56 |
| 9.2 STANOVENÍ PEROXIDOVÉHO ČÍSLA..... | 57 |
| 9.3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ OXIDAČNÍ STABILITY PŘÍSTROJEM RANCIMAT | 59 |
| 9.3.1 Vyhodnocení testů arganového oleje | 60 |
| 9.3.2 Vyhodnocení testů avokádového oleje..... | 61 |
| 9.3.3 Vyhodnocení testů dýňového oleje | 61 |
| 9.3.4 Vyhodnocení testů hroznového oleje | 63 |
| 9.3.5 Vyhodnocení testů kokosového oleje..... | 63 |
| 9.3.6 Vyhodnocení testů konopného oleje | 64 |
| 9.3.7 Vyhodnocení testů lněného oleje | 65 |
| 9.3.8 Vyhodnocení testů mandlového oleje | 66 |
| 9.3.9 Vyhodnocení testů olivového oleje | 66 |
| 9.3.10 Vyhodnocení testů ostropestřecového oleje..... | 68 |
| 9.3.11 Vyhodnocení testů sezamového oleje | 69 |
| 9.3.12 Vyhodnocení testů šípkového oleje, rakytníkového a ricinového oleje..... | 69 |
| 9.4 CELKOVÝ PŘEHLED MĚŘENÍ OXIDAČNÍ STABILITY..... | 70 |
| ZÁVĚR | 73 |

| | |
|--|-----------|
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 75 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 81 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 83 |
| SEZNAM TABULEK..... | 85 |
| SEZNAM PŘÍLOH..... | 86 |

ÚVOD

Tuky a oleje jsou známy již od starověku a byly používány ve výživě, v kosmetice, v lékařství i k technickým účelům. Jejich složení bylo objasněno až mnohem později. V 17. století zjistil Tachen, že mýdla jsou soli neznámých kyselin a roku 1776 Scheele z tuků izoloval glycerol, ale skutečným objevitelem chemie tuků byl až francouzský chemik E. Chevreul. Popsal, že tuky a oleje jsou estery mastných kyselin a glycerolu, a izoloval nejvýznamnější mastné kyseliny. [1, s. 18]

Rostlinné oleje se získávají různými metodami a úpravami, většinou ze semen, dužiny plodů nebo z celých rostlin.

Oxidace je hlavní příčinou stárnutí olejů, ale i velmi významnou informací pro hodnocení olejů, které mohou být složkou kosmetických přípravků. Oxidace je zcela přirozený jev, který probíhá při styku s vzdušným kyslíkem, za zvýšené teploty, světlem nebo i v přítomnosti kovů. Oxidační stabilitu ovlivňují nejen tyto vnější faktory, ale i složení jednotlivých olejů. Především zastoupení jednotlivých mastných kyselin a jejich nenasycenost má velmi významnou pozici. Mimo tyto hlavní složky obsahují oleje ještě další sloučeniny ovlivňující oxidační stabilitu, ke kterým patří například tokoferoly, karotenoidy i chlorofyly.

Pro sledování oxidace tuků a olejů je využíváno v praxi řady klasických analytických metod, jako stanovení p-anisidinového, peroxidového, thiobarbiturového čísla či čísla kyselosti. Tyto metody bývají většinou zdlouhavé a dávají konkrétní informaci v daném čase. S výhodou se v dnešní době využívá moderních metod, které vyhodnocují kontinuálně stárnutí olejů v čase, např. oxidační bomba nebo akcelerovaná oxidace (metoda Rancimat).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 LIPIDY

Mezi lipidy zařazujeme organické látky, které se vyskytují v živé hmotě. Jsou nerozpustné ve vodě a pro použití v kosmetických přípravcích jsou významné především tuky a oleje. Většinou jsou dobře vstřebatelné a zdravotně nezávadné. [2, s. 19]

Pod pojmem lipidy nejčastěji rozumíme deriváty vyšších mastných kyselin, které se vyskytují v přírodních materiálech. Dříve se dělily podle konzistence do tří skupin, a to na vosky, tuky a oleje. Oleje lze dělit i podle chování ke vzdušnému kyslíku. Hlavní složkou jsou mastné kyseliny (MK), které mají většinou rovný řetězec se 4 a více atomy uhlíku. [1, s. 18; 3, s. 86]

Dnes se lipidy dělí zpravidla podle chemického složení do skupin [1, s. 18]:

1. mastné kyseliny a jejich mýdla;
2. homolipidy (estery mastných kyselin a alkoholů);
3. heterolipidy (sloučeniny obsahující kromě MK a alkoholů další skupinu);
4. komplexní lipidy (obsahují nelipidové složky vázané kovalentními i fyzikálními vazbami).

V praxi se často setkáváme také s rozdělením na neutrální a polární lipidy. Toto dělení se využívá zejména při chromatografickém dělení, kde jsou glyceroly, steroly a jejich estery a volné MK označovány jako neutrální lipidy. Mezi polární lipidy řadíme heterolipidy, jako například fosfolipidy. [4, s. 87] Fosfolipidy jsou složkami membrán a pouze minoritními složkami olejů a tuků, kde jsou někdy odpovědné za zákal oleje. [5, s. sv.II, s. 8]

1.1 Chemické složení tuků a olejů

Tuky a oleje jsou chemické sloučeniny, které jsou složené z vícesytného alkoholu – glycerolu a z mastné kyseliny. Tyto chemické látky jsou navzájem spojeny esterovou vazbou. Rostlinné surové oleje obsahují mimo triacylglycerolů 2 a více procent dalších složek jako jsou volné MK, fosfolipidy, tokoferoly, steroly, pryskyřice, bílkoviny, barviva, stopy kovů a další chemická individua. [6, s. 6-7]

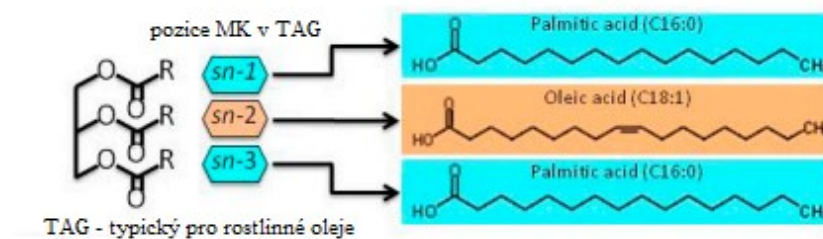
1.1.1 Glyceroly

Estery glycerolu představují kosmeticky nejvýznamnější lipidy. Pokud jsou tuky za teploty okolí kapalné, nazývají se oleje. Dříve mělo určitý význam dělení rostlinných olejů podle chování na vzduchu, kyslíku, po natření na tenkém filmu. Rozeznávaly se oleje [4, s. 112]:

- nevysychavé (olivový, arašídový, kokosový, ricinový);
- polovysychavé (slunečnicový, makový, sezamový, bavlníkový);
- vysychavé (lněný, světlicový).

V přírodě je nejčastější případ, že jsou na jednu molekulu glycerolu vázány tři mastné kyseliny, které mohou být všechny tři stejné nebo rozdílné. Podle toho je dělíme na jednouché triacylglyceroly (TAG) nebo smíšené. Zastoupení TAG se liší u olejů získávaných ze semen a olejů z dužiny. V praxi se jedná především o oleje avokádové. [6, s. 11; 4, s. 113]

V rostlinných olejích převládají nenasycené kyseliny v poloze sn-2 na glycerolu, s více nasycenými kyselinami na sn-1 a sn-3 viz *Obr. 1*. Distribuce mastných kyselin na pozice sn-1 a sn-3 jsou často podobné, i když ne zcela identické. [7] Pouze oleje, které jsou bohaté na jednu mastnou kyselinu, obsahují mnoho monoacidních triacylglycerolů. Jsou to například olivové, slunečnicové a lněné oleje. Triacylglyceroly bohaté na kyseliny s dlouhým řetězcem a nasycené kyseliny jsou vysoce tající, zatímco ty, které jsou bohaté na polynenasycené kyseliny, mají nižší teplotu tání. Monoacylglyceroly a diacylglyceroly nejsou významnými složkami kvalitních olejů, ale zvýšené hladiny mohou být nalezeny ve špatně uložených semenech, vyplývající z aktivity lipolytických enzymů. Tyto sloučeniny se vyrábějí průmyslově částečnou hydrolýzou nebo glycerolýzou triacylglycerolů pro použití například jako potravinářské emulgátory. [5, s. 7-8, sv. II]



Obr. 1. Pozice MK v TAG pro rostlinné oleje [7]

1.1.2 Mastné kyseliny

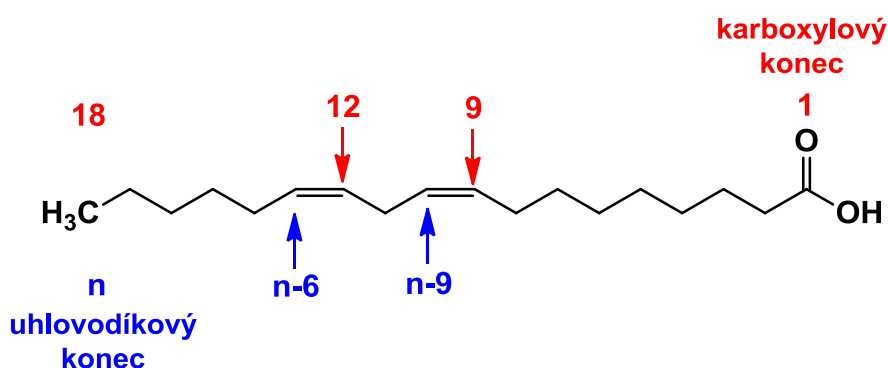
Patří ke karboxylovým kyselinám a liší se délkou a charakterem uhlovodíkového řetězce, stupněm nasycenosti a v některých případech i přítomností dalších substituentů. Mastné kyseliny jsou téměř zcela lineární alifatické karboxylové kyseliny. [1; 2; 5]

Nejširší definice zahrnuje všechny délky řetězce, ale většina přirozených mastných kyselin je o délce C4 až C22. Systematické názvy MK jsou pro obecné použití příliš těžkopádné a široce používané jsou kratší alternativy, názvy triviální. [5, s. 2-3, sv. II]

Dvě čísla, která oddělujeme dvojtečkou, označují délku řetězce a počet dvojných vazeb. Kyselina linolenová s 18 uhlíky a dvěma dvojnými vazbami je tedy 18:2. Poloha dvojných vazeb je indikována mnoha způsoby viz *Obr. 2*. Explicitně definováním polohy a konfigurace nebo umístěním dvojných vazeb vzhledem k methylovým nebo karboxylovým koncům řetězce. Poloha dvojných vazeb vzhledem k methylovému konci je ukázána jako $n-x$ nebo ωx , kde x je počet uhlíků z methylového konce. N-systém je nyní preferován, ale obě označení jsou široce používána. Poloha první dvojných vazeb od karboxylového konce je označena jako x [5, s. 2-3, sv. II].

V přírodě se vyskytují v lipidech tyto skupiny [4, s. 88]:

- nasycené mastné kyseliny (Saturated Fatty Acids, SFA);
- nenasycené MK s jednou dvojnou vazbou (monoenoové, Mono Unsaturated Fatty Acids, MUFA);
- nenasycené MK s více dvojnými vazbami (polyenoové, Poly Unsaturated Fatty Acids, PUFA).

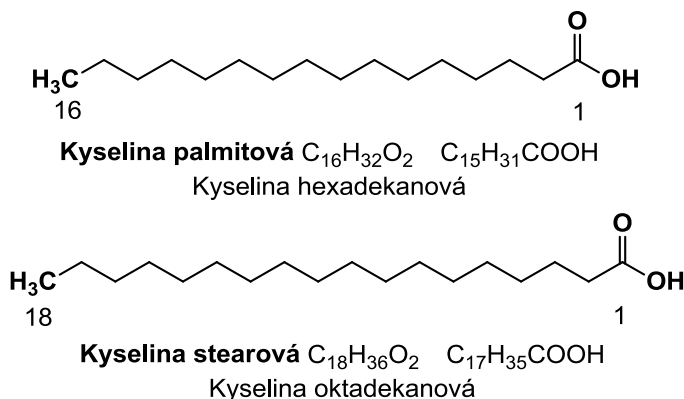


Obr. 2. Struktura kyseliny linolenové a její zápis

1.1.3 Nasyčené mastné kyseliny

Nasyčené mastné kyseliny jsou chemicky velmi stálé a někdy se jim podle angličtiny říká satureované. Ve většině přírodních lipidů tvoří 10–40 % z celkových mastných kyselin. Mění se jen při dlouhodobém záhřevu, za běžných podmínek zpracování a skladování se nemění. Nasyčené mastné kyseliny přítomné v lipidech mají obvykle sudý počet atomů uhlíku v molekule a rovný nerozvětvený uhlovodíkový řetězec. [2, s. 19; 4, s. 88]

Kyseliny s lichým počtem uhlíkových atomů bývají přítomny jen ve stopových množstvích, s výjimkou tuků přežvýkavců, kožních lipidů a některých heterolipidů. Nejrozšířenější z nasyčených mastných kyselin je kyselina palmitová, která se vyskytuje aspoň v malém množství téměř ve všech tucích, a je obvykle doprovázena kyselinou stearovou viz *Obr. 3.* [1, s. 19]



Obr. 3. Typy vzorců kyselin palmitové a stearové

1.1.4 Nenasycené mastné kyseliny

Nenasycené mastné kyseliny vázané v olejích a tucích mohou obsahovat jednu a více dvojných vazeb. Kyseliny s trojnými vazbami se v tucích nevyskytují. Monoenové mastné kyseliny obsahují jednu dvojnou vazbu, která je v přírodních lipidech téměř výhradně v konfiguraci *Z/cis*. Nejrozšířenější je kyselina olejová. Mezi zajímavé kyseliny patří kyselina ricinolejová, která obsahuje jednu hydroxylovou kyselinu. Tvoří převážnou část ricinového oleje a má v kosmetickém průmyslu důležité postavení. Monoenové kyseliny jsou na vzduchu reaktivní a samovolně oxidují. Polyenové mastné kyseliny mají 2 nebo více dvojných vazeb. Nejvýznamnější je kyselina linolová se 2 dvojnými vazbami, která se v organismu (i v lidské kůži) přeměňuje v kyselinu arachidonovou. [2, s. 20]

Vyskytuje se v rostlinných olejích, zvláště v slunečnicovém a sójovém, kde ji často doplňuje další polyenová kyselina, linolenová s 3 dvojnými vazbami. V kosmetických přípravcích je kyselina linolenová celkem nežádoucí, protože se díky ní velmi rychle zhoršují organoleptické vlastnosti výrobků urychlenou oxidací. [2, s. 21]

1.2 Získávání rostlinných tuků a olejů

Olej se i dnes získává řemeslnou výrobou, ale převážná část spotřebního oleje se vyrábí průmyslově. Technické možnosti výrazně zlepšily výnosy tuku z rostlin, převážně kombinací řemeslných postupů a moderních metod. [8, s. 44]

Proces získávání olejů z dužin plodů olejnin je specifický pro země, kde se tyto oleje produkují. Je to hlavně proto, že se musí zpracovávat na místě, neboť plody nelze pro jejich biologické vlastnosti skladovat. V současné době se oleje a tuky získávají z rostlinných semen dvěma základními pochody. Je to lisováním, kde se mechanicky odděluje olej z rostlinných pletiv pomocí tlaku a extrakcí oleje pomocí organického rozpouštědla. Hlavním kritériem, který rozhoduje o výběru základního procesu je olejnatost vstupující suroviny. Za hranici se považuje rozmezí mezi 25–30 % oleje v semeni. Pod touto hranicí se již nelisují. [9] Například k výrobě arganového oleje se v tomto případě používají nerezové lisovací stroje viz *Obr. 4*, které jádra melou na pastu, a lisují z ní čistý olej. Protože strojové lisování probíhá za studena a nedochází při něm ke kontaktu pasty s vodou, je takto vyrobený olej nejbližší své přirozené podobě. Lisovaný olej obsahuje velice často i jemný zákal, který ukazuje na zbytek pasty, ze které se lisoval. [10]



Obr. 4. Nerezový lis na olej [10]

2 VÝZNAMNÉ OLEJE PRO KOSMETIKU

Rostlinné oleje se již dlouho používají pro kosmetické a lékařské účely, protože bylo zjištěno, že mají mnoho pozitivních fyziologických výhod. Například aplikace rostlinného oleje může působit jako ochranná bariéra na kůži okluzivním i emolientním účinkem, což umožňuje pokožce udržet vlhkost. Výzkum rostlinných olejů prokázal, že mandlové a avokádové oleje většinou zůstávají na povrchu kůže. [11]

Rostlinné oleje se liší podle typu a množství MK, a to nasycených mastných kyselin s přímým řetězcem (SFA) a nenasycených mastných kyselin (UFA). Vzhledem k tomu, že složení a koncentrace SFA a UFA jsou důležité u topických přípravků, je důležité je charakterizovat v každém typu rostlinného oleje. Například kyselina linolová má přímou úlohu při udržování integrity kůže pro propustnost vody. [12]

Oleje získané z rostlin byly tradičně používány jako masážní oleje a v poslední době jsou populární především v přípravcích pro péči o pleť. [13]

2.1 Arganový olej

Arganový olej (ArO) se lisuje z ořechů stromu arganie trnité (*Argania spinosa*,) viz Obr. 5 a používá se také jako kosmetický olej. Během posledních 15 let se ArO stal jedním z hlavních účastníků v oblasti dermokosmetiky a je často označován jako přírodní organický olej. Vyrábí se za studena lisováním arganových jader nebo extrakcí jemně drcených jader pomocí rozpouštědla. Obohacený ArO, který se vyrábí destilací kosmetického arganového oleje a může být doplněn antioxidanty. Vzhledem k tomu, že ArO je ohříván při destilaci jen velmi krátkou dobu, je riziko oxidačního poškození UFA téměř nulové. Kosmetické a obohacené ArO jsou v současnosti obsaženy v kosmetických sérech nebo krémech pro jejich hydratační vlastnosti a v posilování bariérové funkce pokožky. Kosmetický arganový olej obsahuje asi 1 % nezmýdelnitelných látek, které mají antioxidační vlastnosti. Patří sem velké množství sterolů a polyfenolů. Klasické, kosmetické a obohacené ArO vykazují podobnou kompozici mastných kyselin, která obsahuje 80 % nenasycených MK, složené z kyselin olejové, linolové a pouze stopy kyseliny linolenové. Díky nízkému obsahu kyseliny linolenové je ArO vnímán jako olej s velmi krátkou skladovatelností a nízkou konzervační charakteristikou. [14]



Obr. 5. Pleťový olej z arganie trnité a část stromu *Argania Spinosa* [15; 16]

Arganový olej je vhodné použít na citlivou, suchou i ekzematickou pokožku. Tlumí projevy stárnutí, redukuje výskyt vrásek, hydratuje a pomáhá udržet pokožce mladistvý vzhled. Doporučujeme rovněž vetřít několik kapek ke zlepšení kvality vlasů (na suché, poškozené a roztřepené vlasy). [15]

2.2 Avokádový olej

Avokádový olej (AvO) je funkční olej extrahovaný z masité buničiny, která byla široce používána v potravinářských doplňcích a kosmetických přípravcích. Například je dobrým zdrojem obohacení suché, poškozené či popraskané pokožky. [11] Avokádo (*Persea americana Mill*) je stálezelená ovocná plodina, která roste v tropických nebo subtropických klimatických zemích, jako je Austrálie, Mexiko, Malajsie a Indonésie. Jedlá buničina představuje největší část z ovoce (65 %), zatímco na semena (20 %) a kůra (15 %) představují zbytek. [17] Dužina z avokáda má obsah tuku, který je zastoupen hlavně nenasycenými mastnými kyselinami (kyseliny olejové), což může mít zdravotní výhody, jako je prevence rakoviny a kardiovaskulárních chorob. Původ plodu je důležitým parametrem při posuzování složení mastných kyselin v oleji. Avokádo pěstované v chladnějších klimatických oblastech vykazuje vyšší podíl MUFA, kde jeho koncentrace dosahuje až 70–85 % celkové MK. Extra panenský jakostní AvO se extrahuje lisováním nebo studeným odstředěním z buničiny zralých avokád. Má chemické složení velmi podobné olivovému oleji, ale má vyšší hladiny vitamínu E, beta-sitosterolu, chlorofylu a dalších složek nezmýdelnitelné frakce s biologickou aktivitou. [18]

V současné době se zkoumají zdravější, „green chemistry“ extrakční techniky, které nahradí konvenční způsoby extrakce jedlého oleje. Například superkritická CO₂ extrakce a ultrazvukové asistovaná vodní extrakce se ukázaly jako slibné techniky extrakce jedlých olejů. Panenský avokádový olej je speciální olej extrahovaný přírodními nebo mechanickými postupy při nízkých teplotách (<50 °C) a bez chemického zpracování. Předchozí studie ukázaly, že rozpouštědla, teplotou a čas používaný v procesu výroby surového oleje mohou významně ovlivnit vlastnosti těkavé složky a antioxidační kapacity rostlinných olejů. [17]

2.3 Dýňový olej

Dýňový olej (DýO) se lisuje ze semen tykve obecné (*Cucurbita pepo L.*). Barva oleje je tmavě zelená až červeně okrová a má silnou červenou fluorescenci. Díky své barvě, pění a vůni má pouze omezené použití při vaření. [19] Dýňový olej má zklidňující, zvláčňující, hojivé a restrukturalizační účinky. Je vhodný pro suchou a ekzematickou pokožku. Hodí se k ošetření nehtů a pomáhá jejich zpevnění. Užívá se i jako zábal vlasů, omezuje jejich vypadávání a regeneruje vlasovou pokožku. [20] Většina olejů z dýňových semen jsou nerafinované oleje, které mají příjemnou praženou, oříškovou vůni. Obsahují relativně jednoduché složení mastných kyselin, přičemž dominantní MK je esenciální kyselina linolová (35,6–60,8 %). [21] Vzhledem k tomu, že se většinou semena před lisováním praží, dochází zde ke změnám složení mastných kyselin. Obsah oleje v semenech dýně se pohybuje od 42–54 % a množství vitamínu E je velmi vysoké. [19]

2.4 Hroznový olej

Jádra z hroznů (*Vitis vinifera*), vedlejší produkt vinařství, mohou poskytnout olej a následné vedlejší produkty například fenolové sloučeniny. Odrůda hroznů a podmínky pěstování hrají významnou roli i ve složení oleje. Olej z červených hroznů obsahuje navíc vyšší množství vitamínu E v porovnání s bílými hrozny. Olej z hroznových jader (HrO) obsahuje vysoké procento (70 %) kyseliny linolové, kde celková část nenasycených mastných kyselin činí asi 90 %. Jednotlivá jádra produkují malé množství oleje, proto se HrO obvykle extrahuje rozpouštědlem. Extrahovaný HrO lze aplikovat v kosmetice díky jeho hydratačním vlastnostem. Ve srovnání s rafinovaným HrO, který je neutrální v chuti a vůni, se panenský olej vyznačuje příjemnou ovocnou vůní. [22; 23]

Během skladování panenského oleje z hroznových jader se mění příjemné smyslové vlastnosti a produkty rozkladu, jako je ethylacetát, kyselina octová nebo ethanol, jsou detekovatelné. Části jaderného materiálu, které přicházejí do oleje během lisování, mají za následek rychlejší poškození oleje. [22]

Olej z hroznových jader se používá jako přísada do pleťových mlék s čistícím účinkem či jako lehký masážní olej. [24]

2.5 Kokosový olej

Kokosový olej (KkO) se extrahuje z jádra zralých ořechů sklizených z kokosové palmy (*Cocos nucifera*). Kokosový ořech se skládá z mnoha MK, včetně kyseliny laurové (47 %), kyseliny myristové (18 %), kyseliny palmitové (9 %), kyseliny kaprylové (8 %), kyseliny kaprinové (6 %), kyseliny olejové (7 %), kyseliny linolové (2 %) a kyseliny stearové (2 %). [9, s. 298] Bylo prokázáno, že KkO je stejně účinný a bezpečný jako minerální olej, pokud je aplikován jako okluzivum pro mírnou až středně těžkou xerózu (suchá kůže). V kokosu je obsaženo téměř 50% tuku zvaného monolaurin. Monolaurin je monoglycerid odvozený od kyseliny laurové, který vykazuje antimikrobiální, antivirovou a antifungální aktivitu. Kokosový olej přispívá k ochranným bariérovým funkcím SC a chrání pokožku před ultrafialovým (UV) zářením. [12] Ochranný faktor (sun protection factor, SPF) odpovídá 2 – 8 a jeho hodnota záleží na kvalitě oleje. [25]

2.6 Konopný olej

Konopí seté (*Cannabis sativa L.*) je zdrojem pro konopný olej (KnO) nahnědlé barvy. Tento olej rafinujeme a bělíme. Konopný olej používáme v kosmetice například k výrobě mýdel. [2, s. 30] Mezi hlavní pěstitelské země patří Chile, Čína, Severní Korea, Rusko, Francie a Německo. Kromě výše uvedeného druhu existuje i konopí indické (*Cannabis indica Lam*) a konopí plané (*Cannabis ruderalis*). Konopí indické se pěstuje pro omamné látky a následně výrobu hašiše v Indii, Iránu, Turecku. Ve většině zemí je jeho pěstování zakázáno. Pro výrobu oleje se používá jeho plod. Plodem je vejčitá, jednosemenná, nažka. Semeno obsahuje 30–35 % vysychavého oleje s vysokým zastoupením mastných kyselin. Konopný olej je bohatý na polynenasycené MK (56 % linolová a 19 % linolenová kyselina). Jelikož zde převažují nenasycené MK, to především PUFA, činí tento olej málo stabilní proti oxidaci. [26, s. 78-79]

2.7 Lněný olej

Rostlinu len setý (*Linum usitatissimum L.*) viz Obr. 6. pěstujeme pro lněné vlákno a olejnatá semena. Hlavní využití oleje je jako základ fermeže v průmyslu barev. Díky velkému množství esenciálních mastných kyselin se používá lněný olej (LnO) ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. Dříve se olej používal v dermatologii na popáleniny, dnes se přidává do přípravků na atopický ekzém. [2]

Hojně se pěstuje ve východním Středomoří a v Indii. Pro své léčivé účinky a možnost využití pro výrobu látek, se pěstoval už ve starověkém Egyptě. V České republice se len olejný pěstuje až od roku 1988, kdy byla velká potřeba semene na lisování s výrobou lněného oleje. Len setý dorůstá do výšky 1,2 metru. Kvete světle modře a květ má pět kališních a korunních lístků, z nichž se po opylení utvoří plody, v podobě pětipouzdré tobolky. Semena jsou uložena v tobolce a obsahuje 9 % vody a 36 % vysychavého oleje. Tento olej tvoří 10–12 % nasycených kyselin (palmitová, stearová), 18–23 % mononenasycených kyselin (olejová) a zbytek polynenasycené kyseliny. Pro vysoký obsah kyseliny α -linolenové je udržení kvality lněného oleje velmi problematické. [26, s. 76-77]

Odvětví, kde se len pěstuje, se nazývá lnářství. Len se používá také při výrobě celulózy, u nás známé pod názvem koudel. Len je velmi bohatý na omega 3 a omega 6 mastné kyseliny. Esenciální mastné kyseliny obsažené ve lnu pak působí v organismu jako ochrana buněk. Napomáhá při léčbě žaludečních a střevních problémech, protože vytváří aktivní ochranný film. [27]



Obr. 6. *Linum usitatissimum* – Len setý [27]

2.8 Mandlový olej

Mandlový olej (MaO) je jedním z nejcennějších rostlinných olejů, který se získává lisováním semen mandloně, což je subtropická dřevina s bílým až lehce růžovými květy, která dorůstá výšky až 8 metrů. Mandloní existuje několik kultivarů, přičemž prakticky se využívá především olej z mandloně sladké. Mandloň pochází z Číny, odtud se rozšířila do Persie, Sýrie i Egypta. V současnosti se mandloně pěstují zejména ve Středozeří. Olej obsahuje vitamin A, E, F, mnoho minerálů a kyselinu olejovou, linolovou a palmitovou. [28]

Má univerzální použití, ale nejvhodnější je pro velmi citlivou pleť. Do pokožky proniká velmi dobře a je kůží dokonale tolerován a stabilní. [2, s. 33] Používá se s oblibou také v péči o dětskou pleť, které přináší zklidnění při podráždění od plenek. Olej se rychle vstřebává, na pokožce nezanechává pocit mastnoty, neucpává póry a nevyvolává alergické reakce. [24]

2.9 Rakytníkový olej

Rakytník řešetlákový (úzkolistý, *Hippophaë rhamnoides L.*) je rychle rostoucí, vytrvalý, ostnatý keř s dužnatými plody. Barva plodů je žlutá až oranžová, která je díky vysokému procentu karotenoidů. Dále obsahuje mnohé vitamíny, kyselinu listovou, minerální soli, organické a esenciální kyseliny. Významnou složkou dužiny plodů je olej (4-13 %), který má oranžovou barvu a obsahuje MUFA, především palmitolejovou, olejovou a nasycenou palmitovou kyselinu. Semena obsahují až 15 % oleje, který je hustý, světle žlutý. Z největší části (90 %) jej tvoří nenasyčené MK, a to linolová, linolenová a olejová, ale také nasycená kyselina palmitová. Buničtinové oleje vykazují vyšší obsah flavonoidů, karotenoidů, polyfenolů a oxidační stabilitu, zatímco oleje ze semen měly více tokoferolů a fytosterolů a schopnost zachycovat volné radikály. Rakytníkový olej (RaO) se získává lisováním, macerací nebo superkritickou extrakcí CO₂. Oleje získané superkritickými extrakcemi mají vynikající kvalitu a extrakční výtěžky. [29, s. 14-17]

Rakytník může růst v drsném prostředí jako je sucho, slanost či extrémně teplota. Pěstuje se v Asii a severní Evropě. V lidovém léčitelství Sibíře, Mongolska byl znám již v dávno. Užíval se při zažívacích, jaterních i kloubních onemocnění, ale také v kosmetice. Olej regeneruje tkáň epitelu po termických i chemických poškození kůže a léčí proleženiny. Zvyšuje odolnost organismu a urychluje růst vlasů. [29, s. 7,18]

2.10 Ricinový olej

Rostlina ricinového oleje (*Ricinus communis*) viz Obr. 7. pochází z tropické Asie a Afriky. Ricinový olej (RiO) je již dlouho znám jako léčivý olej a byl primárně používán jako očistný nebo projímavý prostředek proti zácpě. Rostlina byla v Egyptě pěstována již před 6000 lety. Dnes je Indie největším světovým vývozcem ricinového oleje, s podílem 70 % celkového vývozu. Rostlina ricinového oleje je velký keř nebo strom (v závislosti na klimatu), rychle rostoucí ve volné přírodě, dosahující výšky až 12 m. Stonky jsou duté a světle zelené, občas zabarvené červeně. Listy jsou dlouhé, lesklé, červenohnědé se zjevnými žilkami. [30]

Podobně jako jiné rostlinné oleje musí být RiO extrahován různými způsoby nebo kombinací postupů, jako jsou různé lisovací či extrakce rozpouštědlem. Kombinací lisování za studena a extrakcí se získá 40–50% oleje. [31]

Jako jiné rostlinné oleje je RiO složený z různých mastných kyselin a glycerolu. Mastné kyseliny obsahují až 90% kyseliny ricinolejové a mění se malá množství nasycených a nenasycených mastných kyselin. Vysoký obsah kyseliny ricinolejové je důvodem vysoké hodnoty ricinového oleje. V současné době se RiO používá pro mnoho aplikací, především jako základ pro kosmetické přípravky. [30]



Obr. 7. *Ricinus communis* – skočec obecný [31]

2.11 Olivový olej

Olivový olej (OIO) je rozšířen hlavně v zemích okolo Středozemního moře. Zdrojem oleje je plod Olivy obecné (*Olea sativa L.*), jehož dužina obsahuje 40–50 % vody a 20–25 % oleje. Největšími producenty oliv jsou v současné době Španělsko a Itálie, které dodávají víc jak 50 % celosvětové sklizně. Existuje velké množství druhů olivovníků, jejich plody se sklízí buď zralé (černé) nebo nezralé (zelené). Olivové oleje se obecně dělí na panenské, rafinované a směsi obou skupin. Panenské oleje jsou lisované přímo z celých plodů za studena při teplotě do 50 °C. Nejvyšší je extra panenský olej (Extra virgin) s obsahem volných MK menším než 0,8 g na 100 g, získaný přímo z plodů olivovníku, při jehož výrobě byly použity pouze mechanické postupy. O něco vyšší obsah volných MK (méně než 2,0 g na 100 g) má povolen olej označovaný jako olej panenský (virgin). Olivový olej obsahuje okolo 75 % MUFA. To jej řadí mezi oleje s vyšší tepelnou stabilitou. Při vyšších teplotách se však rozkládají některé hodnotné látky přítomné v panenském oleji, například fosfolipidy. Dále je v OIO velké množství fenolových antioxidantů, rostlinných sterolů a v tuku rozpustných vitamínů. Olivový olej obsahuje 53–86 % kyseliny olejové, 10 % nasycených kyselin a neobsahuje kyselinu linolenovou. To mu zaručuje velkou trvanlivost a čirost i při skladování v nízkých teplotách. [26] Je ideální složkou kosmetických krémů a výživných olejů. Má zvláčňující, protizánětlivé a regenerační účinky, proto je vhodný pro suchou a popraskanou pokožku. Používá se i na akné a problematickou pleť. [20]

2.12 Olej z ostropestřce mariánského

Ostropestřec mariánský (*Silybum marianum*,) je vzpřímená, silná rostlina, která roste do výšky 1,5 m. Má velké pichlavé listy a fialové kvetoucí hlavy. Když se listy či stonky zlomí, vylučují mléčnou mizu. Olej z ostropestřce mariánského (OmO) byl používána již před více než 2000 lety jako přírodní prostředek pro léčbu několika nemocí. Ostropestřec je původem ze Středomoří a Malé Asie. Aktivními složkami OmO jsou tři isomerní flavonolignany (silibinin nebo silybin, silychristin a silidianin), společně známé jako silymarin, které jsou extrahovány. Extrakt je antioxidační, hepatoprotektivní a účinný při léčbě hepatitidy, cirhózy a fibrózy jater. Přípravky z OmO jsou bezpečné, dobře snášené a nemají žádné závažné vedlejší účinky, i když se mohou vyskytnout mírné gastrointestinální a alergické reakce. [32, s. 762-765]

Olej je vedlejším produktem získaným společně se silymarinovým komplexem ze semen. Semena ostropestřce obsahují v jednom kilogramu asi 20–30 g oleje, který se používá v potravinářském a kosmetickém průmyslu. Obsah OmO a složení mastných kyselin se může lišit v závislosti na podmínkách pěstování. Olej z ostropestřce je součástí krémů, pleťových vod a kosmetiky pro děti. Pomáhá při určitých typech akné a ekzémů a má očištnou schopnost. [33]

2.13 Sezamový olej

Sezamový olej (SeO) pochází z rostliny sezamu indického (*Sesamum indicum*). Sezamová semena obsahují významná množství lignanů, jako je sesamin, sesamolin a sesaminol, z nichž všechny vykazují velmi dobrou antioxidační aktivitu. [34] Sesamin je také vysoce hydrofobní. Sezamový olej byl používán v tradiční tchajwanské medicíně ke zmírnění zánětlivé bolesti kloubů a chrání pokožku před UV zářením [12] s přírodním SPF 3–4. Je vhodný pro péči o pleť, kterou čistí a detoxikuje. [24] Má vysoký obsah polynenasycené linolové kyseliny a významný podíl kyseliny olejové. Díky svému složení chrání před škodlivými účinky volných radikálů. [20]

2.14 Šípkový olej z jader

Šípek (*Rosa canina L.*) je divoce rostoucí keř v Evropě, severozápadní Africe a západní Asii. Plody šípku byly v lidovém lékařství používány již delší dobu. Zdravotní přínosy šípků jsou způsobeny přítomností bioaktivních sloučenin, jako je kyselina askorbová, karotenoidy, a fenolové sloučeniny. Lipidová frakce semene obsahují více než 50 % polynenasycených mastných kyselin. Šípkový olej (ŠíO) se používá v kosmetice, protože má terapeutický účinek na kožní poruchy. Výzkum charakterizace produktů v potravinářském průmyslu získal značnou pozornost, protože vedlejší produkty mohou být využity ve farmakologických, kosmetických a potravinářských aplikacích jako potenciální zdroje bioaktivních sloučenin. Olej ze semene šípku vykázal vyšší hladinu kyseliny linolenové než rostlinné oleje, jako jsou řepka a sójové oleje, hlavní zdroje kyseliny linolenové. Vysoké hladiny kyseliny linolové a kyseliny linolenové z oleje šípkových semen mohou způsobit náchylnost k oxidaci lipidů. Jeho antioxidační schopnost může naopak zvýšit oxidační stabilitu. Vyšší procento polynenasycených MK v oleji je cenným zdrojem omega mastných kyselin. [35]

3 STÁRNUTÍ A OXIDACE OLEJŮ

Oxidace je komplex chemických reakcí, které ovlivňují významně trvanlivost olejů. Jejich základním principem je reakce mezi nenasycenými MK a kyslíkem, bez ohledu na to, zda jsou ve svém volném stavu či esterifikovány v molekule TAG. [36]

Oxidace lipidů je iniciována tvorbou volných radikálů i v případě enzymově katalyzované oxidace lipidů. Pro tvorbu prvních volných radikálů lipidů je ale nutná relativně vysoká aktivační energie. Ta může být dodávána tepelnou energií, přírodní radioaktivitou, singletovým kyslíkem nebo z jiných zdrojů. Nenasycené MK jsou snadněji přeměněny na volné radikály než nasycené mastné kyseliny. Podstatně nižší energie je potřebná k produkci volných radikálů z lipidů, které jsou v přítomnosti přechodných valenčních kovů jako například měď, železo či mangan. Stanovení hladiny volných radikálů je důležité, jak pro potravinářské vědce, tak pro kosmetický či lékařský výzkum. [37]

Mezi typy oxidačních reakcí tuků a olejů patří: [4]

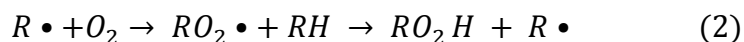
- autooxidace vzdušným (tripletovým) kyslíkem;
- oxidace hydroperoxydy či peroxidem vodíku;
- oxidace singletovým kyslíkem (fotooxidace);
- oxidace katalyzovaná enzymy;
- oxidace těžkými kovy.

3.1 Autooxidace

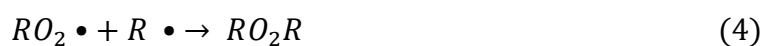
Autooxidace je nejběžnějším typem oxidace za podmínek přicházející v úvahu při skladování či zpracování olejů. Při běžných teplotách se vzdušným kyslíkem oxidují jen nenasycené MK. Autooxidace uhlovodíkového řetězce je radikálová řetězová reakce probíhající ve třech stupních. První stupeň je zaměřen na tvorbu volných radikálů MK ($R\cdot$) a volného vodíkového radikálu, které obsahují nepárový, reaktivní elektron. Vznikají homolytickým štěpením kovalentní vazby uhlovodíkového řetězce (RH). Aby mohla reakce proběhnout, musí být přítomna vnější energie z tepla, světla nebo záření a katalyzátory, jako jsou ionty kovů. Tato tvorba radikálů mastných kyselin se nazývá iniciace viz rovnice 1. [4, s. 159; 36]



Jakmile vzniknou zbytky mastných kyselin, tak mohou reagovat s kyslíkem za vzniku peroxylového radikálu MK ($RO_2\cdot$). Tyto peroxylové radikály jsou opět velmi reaktivní a odštěpí atom vodíku z další nenasycené MK. Vznikne hydroperoxid (RO_2H) a další volný radikál mastné kyseliny viz rovnice 2.



Tento reakční krok se nazývá propagace a neustále se opakuje. Tímto způsobem se produkují nové radikály, což vede ke zrychlení tvorby hydroperoxidu. Tvorba nových radikálů je ukončena, když dva radikály reagují spolu za vzniku nereaktivních molekul viz rovnice 3, 4. Toto třetí stadium se nazývá terminace. [36; 4]

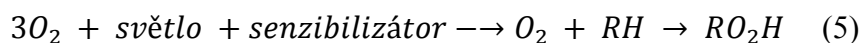


3.2 Oxidace peroxidem vodíku

Peroxid vodíku, který vzniká přirozenými procesy, působí oxidačně. Hydroperoxydy mohou oxidovat nenasycené MK neradikálovým mechanismem. Primárním oxidačním produktem je tady epoxid, který se ihned hydrolyzuje za vzniku dihydroxyderivátu. Například z kyseliny olejové vzniká 9,10-dihydroxystearová kyselina. [4, s. 175]

3.3 Oxidace singletovým kyslíkem

Oxidace singletovým kyslíkem se nazývá fotooxidace. Je založena na tvorbě vysoce reaktivního singletového kyslíku z rozpuštěného atmosférického kyslíku, který je normálně ve stavu tripletu. Rozdíl mezi singletem a tripletem kyslíku je jejich elektronová konfigurace. Konfigurace elektronového singletového kyslíku umožňuje rychlou reakci s elektrony, které obklopují dvojnou vazbu nenasycených mastných kyselin. Dále musí být přítomna energie ze světelného zdroje a molekuly senzibilizátoru viz rovnice 5. [36]



Barviva, jako je chlorofyl, riboflavin případně ionty těžkých kovů, jsou přirozeně se vyskytující minoritní složkou živočišných a rostlinných tuků a olejů. Fungují také jako senzibilizátory. Singletový kyslík reaguje přímo s nenasycenými mastnými kyselinami za vzniku hydroperoxidů. V této reakci je poloha dvojně vazby v uhlíkovém řetězci mastné kyseliny posunuta, což znamená, že hydroperoxydy vzniklé v důsledku fotooxidace se liší od těch, které jsou tvořeny radikály mastných kyselin. [36]

Působení fotosenzibilizátorů neutralizují takové látky, které jsou schopny zhášet singletový kyslík. Patří mezi ně hlavně karotenoidy, tokoferoly a L-askorbová kyselina. [4, s. 177]

3.4 Oxidace katalyzovaná enzymy

Čtvrtý model tvorby hydroperoxidu zahrnuje reakce mezi kyslíkem a nenasycenými MK za katalytického působení enzymů, které se nazývají lipoxygenázy. Podobně jako ostatní enzymy jsou lipoxygenázy vysoce specifické s ohledem na reakce, které katalyzují. Hydroperoxidy vytvořené touto cestou jsou tedy odlišné od těch, které jsou výsledkem radikálových nebo fotooxidačních reakcí. Tento model je zde uveden pouze pro úplnost. Stejně jako v případě vývoje lipolytického žluknutí je velmi nepravděpodobné, že by lipoxygenázy byly přítomny v aktivním stavu v konečných produktech průmyslu jedlých olejů a tuků. [36]

3.5 Oxidace těžkými kovy

Oxidace lipidů katalyzovaná sloučeninami kovů s přechodnou valencí, které se redukuje přijetím jednoho elektronu. Patří mezi ně hlavně železo, měď, mangan, nikl, kobalt a chrom. Přestože jsou poslední tři prvky významně aktivní, je jejich obsah aktivních forem v olejích tak nízký, že nemají velký význam. Ostatní kovy se jako volné ionty uplatňují přímo nebo nepřímo v iniciační, propagační i terminační fázi jako katalyzátory autooxidační reakce. Jestliže se nachází v prostředí, kde se tvoří micely, může být jejich účinek oslaben. [4, s. 181]

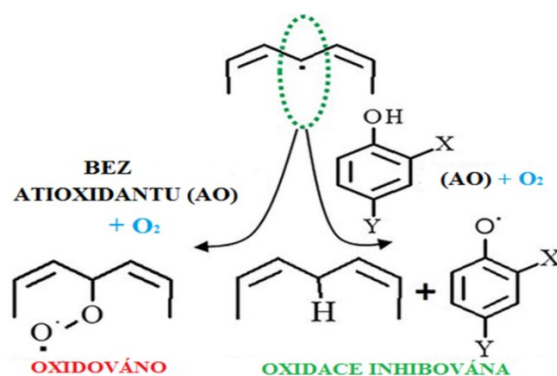
Vzhledem k tomu, že působením těžkých kovů se zvýší podíl volných radikálů v tukové fázi, zvýší se nejen rychlost iniciace a propagace autooxidačních reakcí, ale také rychlost terminačních reakcí. Působením těžkých kovů se tedy také změní složení reakčních produktů. Při vysokých koncentracích volných radikálů mohou převážit terminační reakce a kovy pak působí na oxidaci inhibičně. [4, s. 182; 36]

3.6 Inhibitory oxidace – antioxidanty

Jako inhibitory oxidace označujeme všechny látky, které snižují rychlost oxidace bez ohledu na mechanismus jejich působení. Patří k nim antioxidanty, synergisty, chelatovné látky a sloučeniny rozkládající hydroperoxy neradikálovou cestou. [4, s. 183]

Antioxidanty se mohou vyskytovat jako přírodní složky potravin, být záměrně přidávány do výrobků nebo mohou vznikat během zpracování. Používání látek ke zvýšení kvality potravin pomocí oddálení oxidace lipidů je v praxi po celá staletí. Od počátku šedesátých let minulého století došlo k významnému pochopení autooxidace nenasycených lipidů a antioxidačních mechanismů. V tucích a olejích zpomalují antioxidanty nástup oxidace nebo zpomalují rychlost oxidačních reakcí. Hlavním účelem použití antioxidantu jako přídatné látky je zachovat kvalitu suroviny a prodloužit její trvanlivost. [5]

V posledních desetiletích jsou syntetické antioxidanty, jako je butylovaný hydroxyanisol (BHA) a butylovaný hydroxytoluen (BHT), značně používány při zpomalování oxidační degradace lipidů kvůli jejich vysoké oxidační stabilitě a nízké ceně. Syntetické antioxidanty jsou však pro dlouhodobé užívání nevhodné. Vhodnější jsou přírodní antioxidanty jako například vitamín E či extrakt z rozmarýnu (*Rosmarinus officinalis L.*, ER), který byl používán již v roce 1955. Extrakt z rozmarýnu je díky své silné antioxidační kapacitě a vlastnostem rozpustným v tucích oblíbený, a proto byl formálně přijat do evropských předpisů. Ve studii se i potvrdilo, že má ER lepší antioxidační kapacitu než BHT a BHA. Antioxidační schopnost byla připisována přítomnosti fenolických diterpenů, které zachytávají singletový kyslík, hydroxylové zbytky a lipidové peroxylové zbytky. V extraktu z rozmarýnu se vyskytují tři typy fenolických diterpenů (kyselina karnosová, karnosol a rosmanol), kde kyselina karnosová je nejúčinnější antioxidační složkou. [38]



Obr. 8. Reakce antioxidantů

4 SLEDOVÁNÍ OXIDAČNÍCH PRODUKTŮ OLEJŮ

Oxidační stabilita tuků a olejů (OxS) je důležitým kvalitativním parametrem, zejména při určování vhodnosti jednotlivých tuků a olejů pro použití při výrobě potravin. Stanovení OxS je však poměrně časově náročné, zejména v případech, kdy je oxidační stabilita stanovena za reálných podmínek skladování. Z tohoto důvodu se testy většinou provádí za použití přístrojů, například metodou Rancimat, která patří mezi zrychlené metody pro stanovení a odhad OxS tuků a olejů. [39]

Znalost složení mastných kyselin v olejích a zejména množství nenasycených mastných kyselin je důležitou informací pro posouzení jejich stability vůči oxidačnímu stárnutí během skladování. [36]

4.1 Primární oxidační produkty

Hydroperoxydy nenasycených mastných kyselin jsou pouze meziprodukty v procesu oxidačním žluknutí. Jsou bez zápachu a velmi nestabilní. Rozkládají se v kaskádě různých chemických reakcí za vzniku aldehydů, alkoholů a uhlovodíků. Hlavní charakteristikou všech těchto následných reakcí je, že vedou ke tvorbě větších množství molekul, ale s kratším uhlíkovým řetězcem než původní MK. Vznik hydroperoxidů je nejčastěji v přítomnosti tří nenasycených MK (kyseliny olejové, linolové a linolové). Vývoj oxidačního žluknutí v olejích je také označován jako autooxidace. Je to proto, že aktivační energie prvních dvou reakčních kroků je velmi nízká, 16–21 a 25–58 kJ/mol. Autooxidaci v olejích proto nelze zabránit udržováním chladných skladovacích podmínek a ani vyloučením světla. Dalším důležitým aspektem autooxidace jsou různé rychlosti oxidační reakce, které závisí na počtu dvojných vazeb v uhlíkovém řetězci nenasycených mastných kyselin [36].

Hydroperoxydy patří mezi nejdůležitější produkty primární oxidace. Hydroperoxidová skupina je umístěna na atomu uhlíku, který sousedí s dvojnou vazbou, nebo systémem dvou konjugovaných dvojných vazeb. Hydroperoxydy mohou být ještě dále oxidovány, protože jsou nenasycenými sloučeninami. Dihydroperoxydy nebo cyklické peroxydy vznikají v pozdějších oxidačních stupních. Všechny tyto peroxydické sloučeniny reagují s jodidovými ionty. Jsou redukovány na hydroxylové deriváty, zatímco jodid je oxiduje na volný jod. [37]

4.2 Sekundární oxidační produkty

Produkty sekundární oxidace lipidů jsou také nestabilní, zejména aldehydy jsou velmi reaktivní. Jsou snadno oxidovatelné na peroxokyseliny, které jsou nestabilní, a rozkládají se na směs jiných produktů. Nenasycené aldehydy, alkoholy nebo ketony se oxidují na hydroperoxy a jejich štěpením se vytvoří sloučeniny s kratší délkou řetězce. Kyselina mravenčí a další nízkomolekulární mastné kyseliny jsou konečnými produkty, které se měří technikami, jako je Rancimat. [36]

Tři typy sekundárních produktů jsou:

1. Monomerní degradační produkty hydroperoxidů vznikající různými reakcemi hydroperoxidů. Epoxidy jsou produkovány interakcí hydroperoxidů s dvojnou vazbou. Hydroperoxy jsou transformovány redukcí hydroperoxyskupiny na hydroxylové deriváty nebo dehydratací na ketony. Také se mohou vyskytovat cyklické monomerní deriváty.
2. Sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností vznikající štěpením hydroperoxidového řetězce, nejčastěji na atomu uhlíku, který sousedí s hydroperoxyskupinou. V těchto reakcích vznikají aldehydy, ketony, alkoholy a uhlovodíky.
3. Kombinované produkty s vysokou molekulovou hmotností vznikající v průběhu polymerace produktů degradace volných radikálů hydroperoxidů nebo kopolymerace produktů rozkladu volných radikálů s jinými složkami. Dimery nebo trimery mohou být alifatické, monocyklické nebo bicyklické. [37]

Oxidované lipidy obsahují směs všech typů výše uvedených vedlejších produktů. Monomerní a polymerní produkty sekundární oxidace, které jsou stále nenasycené a stále oxidují podobně jako původní mastné kyseliny. Oxidace také probíhají na atomech uhlíku sousedících s kyslíkem funkčních skupin v řetězci. Metody stanovení epoxidu jsou velmi jednoduché, ale je zapotřebí velkého množství organických rozpouštědel. Nyní se epoxidy obvykle určují pomocí různých instrumentálních metod. [37]

5 STANOVENÍ OXIDAČNÍ STABILITY OLEJŮ

V produktech, ve kterých převládá hydrolytické žluknutí, vznikají během skladování typické štiplavé nebo mýdlové příchutě kyseliny máselné nebo kyseliny laurové. Pro hodnocení kvality olejů bylo vyvinuto několik chemických testovacích metod. V jedné skupině jsou metody, které určují množství triglyceridů a produkty rozkladu MK v oleji a v další skupině jsou metody, které měří těkavé sloučeniny rozkladu. Každá jednotlivá zkušební metoda může být použita pouze pro stanovení jedné skupiny chemických sloučenin. Aby se charakterizoval stupeň čerstvosti olejů, musí být provedeny nejméně dva různé chemické testy. [37]

5.1 Testy kvality tuků a olejů

Nejčastěji používanými chemickými testy pro hodnocení kvality olejů jsou stanovení obsahu volných mastných kyselin, peroxidového čísla (PČ), hodnoty anisidinového čísla (AnČ), hodnoty celkové oxidace (Totox) a thiobarbiturové číslo (TBA). Stanovením obsahu volných mastných kyselin při skladování olejů se měří uvolňování mastných kyselin v důsledku vývoje hydrolytické žluklosti. Hodnota PČ určuje množství hydroperoxidů, které vznikají v časných stadiích vývoje oxidačního žluknutí. Nicméně, protože hydroperoxidy jsou rozkládány v následných oxidačních reakcích, nízké PČ nutně neznamená, že je olej čerstvý. Z tohoto důvodu stanovení AnČ poskytuje dodatečné informace, protože měří vlastnosti produktů sekundární oxidace, které vznikají při rozkladu hydroperoxidů. V průmyslu jedlých olejů se PČ a AnČ často kombinují pro výpočet hodnoty Totox. Podobně jako AnČ může být test TBA použit pro kvantifikaci produktů sekundární oxidace, zejména malonaldehydů. Pro všechny tyto testy byly stanoveny standardní metody analýzy několika organizací, jako je například American Oil Chemists' Society (AOCS), Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC) a Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO). [37] Způsoby stanovení těkavých sloučenin degradace oleje v horním prostoru uzavřených zásobníků oleje, např. plynová chromatografie, vyžadují speciální vybavení a jsou vhodnější pro výzkumné účely než pro rutinní stanovení kvality olejů. Zatímco chromatografické metody určují relativní množství jednotlivých sloučenin, nový typ nástroje nazvaný „Elektronický nos“ je schopen určit intenzitu zápachu směsí různých těkavých sloučenin rozkladu olejů. Tento přístroj má potenciál stát se alternativní metodou senzorického hodnocení pro charakterizaci zápachu olejů. [36, s. 291-294]

5.2 Stanovení stability tuků a olejů

Komerční nutnost rychlého poskytnutí informací o stabilitě olejů a v ideálním případě předvídání jejich pravděpodobné doby použitelnosti, vedla k vývoji zrychlených zkušebních metod, které přinášejí výsledky v mnohem kratším čase než tradiční skladovací zkoušky. Vzhledem k tomu, že vývoj oxidačního žluknutí byl rozpoznán jako převažující příčina zhoršení olejů během skladování. Všechny zavedené zrychlené testy stability jsou založeny na podmínkách zvýšené teploty a zvýšeném přívodu kyslíku, které podporují oxidační reakce. Ve snaze zkrátit dobu, po kterou jsou k dispozici výsledky o stabilitě oleje, byly vyvinuty automatizované testy stability, které vyžadují použití speciálních nástrojů. Tyto testy nejsou pouze urychlenými skladovacími zkouškami, protože vzorky oleje jsou aktivně ošetřeny umělým přívodem kyslíku, aby došlo k oxidačním reakcím. [37]

V uplynulých desetiletích bylo vyvinuto několik testů, např. Schaalův test, metoda aktivního kyslíku (AOM), Rancimat, Oxidative Stability Instrument nebo kyslíková bomba. Tyto metody se tradičně používají ve vědeckých a komerčních laboratořích zabývajících se lipidy a oxidační stabilitou. [39]

5.2.1 Shaalův test

Konvenční metody pro stanovení stability oleje vyžadují velké množství vzorků oleje a dosažení koncového bodu trvá dlouho. Kromě toho se oxidace oleje provádí při vyšší teplotě, aby se urychlila rychlost oxidace a zkrátila se doba potřebná k oxidaci. Je zřejmé, že oxidační proces při vysoké teplotě se liší od procesu při teplotě místnosti, takže získané výsledky nemohou být přímo extrapolovány, aby se předpověděla skladovatelnost oleje nebo produktů obsahujících olej. [40]

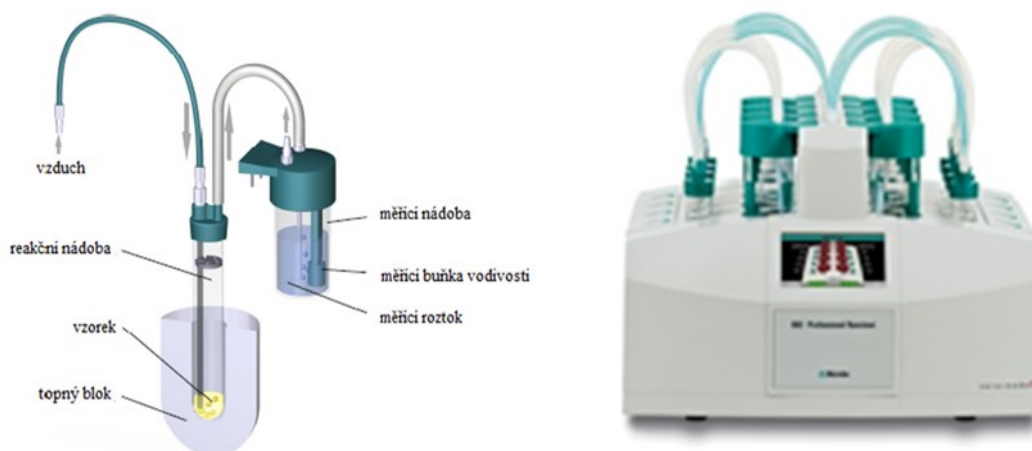
Nejznámějším zrychleným skladovacím testem pro stanovení stability oleje je Schaalův test. V tomto testu se vzorky oleje v otevřených nádobách umístí v sušárně při konstantní teplotě. Teplota se pohybuje v rozmezí od 60 °C do 70 °C, v závislosti na použité metodě. Ve stanovených časových intervalech, obvykle denně, se ze sušárny vyjme jeden vzorek oleje a kvalita oleje se vyhodnotí podle pachu a chuti a stanovením peroxidového čísla. Tato metoda však nebyla vždy spolehlivá pro odhad trvanlivosti oleje, z důvodu nekonzistentnosti korelace mezi měřenou oxidační stabilitou, nástupem zápachu a degradace chuti během skladování v prostředí. [37]

Dle studie a obecně známých principů se mechanismus oxidačních změn výrazně zvyšuje při zvýšených teplotách, takže ze všech zrychlených testů stability má Schaalův test nejmenší problémy a nejvíce odráží změny okolního prostředí. Zatímco testování stability olejů při okolní teplotě by bylo ideální pro stanovení skutečných podmínek skladování, je příliš pomalé na to, aby mělo praktickou hodnotu. [40]

5.2.2 Metody aktivního kyslíku

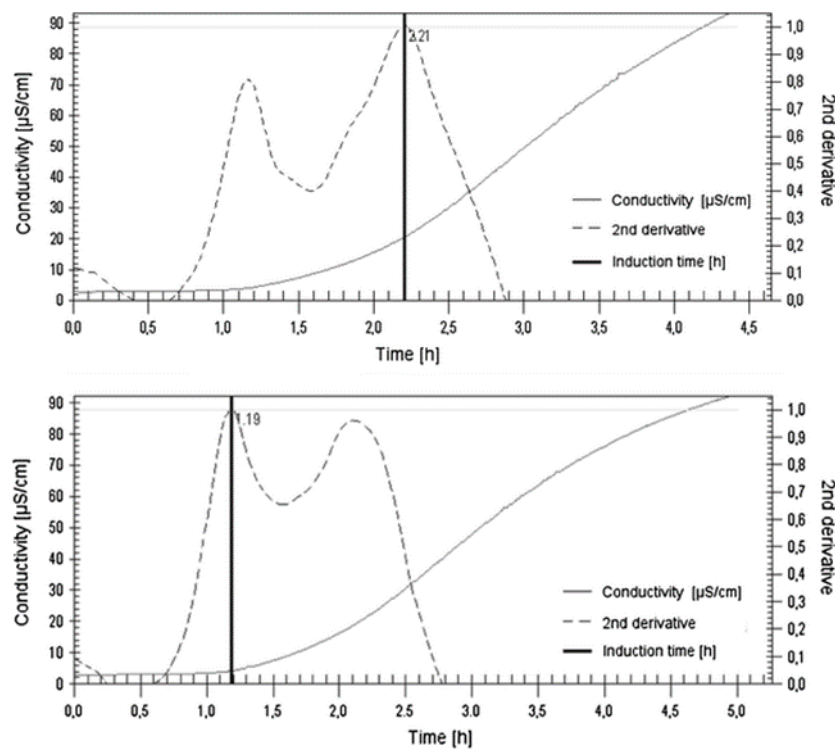
Testy stability oleje, které mohou být seskupeny pod termínem metody aktivního kyslíku, jsou na principu vynucení oxidace kontinuálním proplachováním vzorků zahřátého oleje definovaným průtokem vzduchu. Nejprve byl vyvinut Swiftův test. V tomto testu byly jednotlivé vzorky periodicky odebírány a měřilo se jejich PČ. Potom byl stanoven graf závislosti PČ na čase. Ten umožnil stanovení oxidační stability jako měřítka času neboli indukční periodu (IT). Indukční perioda byla definována jako doba, po kterou progresivní oxidace exponenciálně urychluje tvorbu sloučenin degradace oleje. Později byly vyvinuty speciální nástroje pro automatizaci testu Swift, a to přístroj Rancimat (Metrohm) na *Obr. 9* a přístroj OSI (Omnion). Rozdíl mezi testem Swift a automatickým testem aktivního kyslíku je způsob, jakým se měří indukční perioda. [37]

Termín oxidační stabilita označuje odolnost olejů a tuků vůči oxidaci. Při metodě Rancimat se oxidace urychluje ohřevem reakční nádoby – viz *Obr. 9* a kontinuálním průchodem vzduchu vzorkem. Tento proces způsobuje oxidaci molekul mastných kyselin ve vzorku. Nejdříve se tvoří primární peroxidy jako produkty oxidace. Po určité době se hydroperoxidy rozpadají. [41]



Obr. 9. Měřicí sestava Rancimatu (schema) a přístroj Rancimat [42]

Vznikají produkty sekundární oxidace, včetně těkavých nízkomolekulárních organických kyselin, jako je kyselina octová a kyselina mravenčí. Ty jsou transportovány proudem vzduchu do druhé nádoby obsahující destilovanou vodu, kde se kontinuálně měří vodivost. Vznik těkavých kyselin je indukován v měřicí nádobě jako zvýšení vodivosti. [42] Přístroje pro měření a záznam obsahují zesilovač a zapisovač, kteří vyhodnocují signál z každé elektrody. [43] Doba, která uplyne, dokud se tyto vedlejší produkty reakce neobjeví, se nazývá indukční doba, indukční perioda nebo index stability oleje (OSI). Tato hodnota charakterizuje odolnost vzorku vůči oxidaci. Čím delší je indukční doba, tím stabilnější je vzorek. Indukční doba určená metodou Rancimat je standardním parametrem kontroly kvality při výrobě, kontrole vstupního zboží a dalším zpracování tuků a olejů. [42]



Obr. 10. Ukázka ze studie – vyhodnocení oxidace lněného oleje při 110 °C [44]

Například cílem studie [44] bylo porovnat oxidační stabilitu pěti za studena lisovaných lněných olejů s použitím metody Rancimat při různých teplotách (70–140 °C). Na Obr. 10 jsou dvě křivky oxidace lněného oleje stanovené metodou Rancimat při 110 °C, které byly součástí studie. Zkoumání oxidační stability lněného oleje způsobilo určité potíže, zejména při vysokých teplotách. V důsledku vysoké teploty a stálého přívodu vzduchu se na povrchu oleje tvořila vrstva, která mohla být spojena s procesem sušení v lněném oleji. Obecně by mohla být popsána jako příjem kyslíku, který způsobil polymeraci zahrnující zesítnění, uvolnění těkavých sloučenin a tvorbu vysušeného filmu. [44]

Lněné oleje při vysokých teplotách, např. 140 °C, změnilly svou hustotu a vytvořily gel, který mohl zabránit přístupu vzduchu. Při teplotě <70 °C nemohla být stanovena doba indukce v důsledku pomalé tvorby oxidačních produktů. Oxidační stabilita za studena lisovaných jedlých olejů se běžně hodnotí Rancimatovým testem při 100 °C. Výsledek ve studii ukázal, že oxidační stabilita lněných olejů při 100 °C se měnila a pohybovala se od 3,84 do 4,65 h. [44]

5.2.3 Metody kyslíkové bomby

V metodách kyslíkové bomby se olejové vzorky umístí do uzavřených nádob se vzdušným nebo čistým kyslíkovým prostorem. Oxidace je podporována kontinuálním zahříváním a případným mícháním vzorků oleje. Při oxidaci oleje se snižuje obsah kyslíku v plynném prostoru, což má za následek pokles tlaku v uzavřené nádobě. Tento pokles tlaku se měří pomocí manometru. Původní metoda založená na principu kyslíkové bomby se nazývá Sylvesterův test. Tento test byl později automatizován na zařízení zvaném Oxidograph. [37]

Dalším přístrojem je Oxitest (oxidační testovací reaktor), který může být použit pro zkoumání oxidační stability pevných látek nebo kapaliny bez předchozí přípravy. Přístroj monitoruje spotřebu kyslíku reaktivních složek přítomných ve vzorcích potravin, aby vyhodnotil oxidační stabilitu za urychlených oxidačních podmínek. Teplota reaktoru může být regulována z pokojové teploty na 110 °C a tlak kyslíku může dosáhnout až 0,8 MPa. Několik článků zkoumalo jeho použití pro hodnocení oxidační stability olejů a AOCS schválila nový analytický postup (Cd 12c-16) na základě použití tohoto nástroje. [45]

Tuky a oleje nejsou probublávány proudem vzduchu během oxidace v přístroji Oxipres na rozdíl od přístroje Rancimat. V důsledku toho oxidace tuků a olejů v přístroji Oxipres lépe simuluje reálné podmínky při skladování potravin s volným či omezeným přístupem vzduchu (kyslíku). Přístroj Oxipres je použitelný nejen pro monitorování oxidací tuků a olejů, ale také pro oxidaci mastných potravin. [39]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo stanovení oxidace vybraných kosmetických olejů metodou zrychlené oxidace na přístroji Rancimat 892. Tato práce má zároveň usnadnit budoucí experimenty s podobnou náplní práce. Má také ukázat provedenými pokusy možnosti, slabé a silné stránky přístroje s navrženou metodikou prvotně prováděnou na ÚTTTK FT UTB ve Zlíně.

Praktická část byla zaměřena na charakteristiku a analýzy vybraných rostlinných olejů, která se skládala z:






- A. Analýzy mastných kyselin pomocí plynové chromatografie.
- B. Stanovení peroxidového čísla.
- C. Stanovení oxidace metodou Rancimat.

7 MATERIÁL A PŘÍSTROJE

7.1 Materiál a chemikálie

Vzorky olejů byly poskytnuty společností Topvet – Dr. Jiří Pantůček, Brno a dodavatelem byl H + M, Míča a Harašta s.r.o. Jednotlivé oleje slouží jako surovina k výrobě kosmetických přípravků či potravinových doplňků, případně byly poskytnuty i vzorky komerčních výrobků viz *Tab. 1.* (Topvet – Dr. Jiří Pantůček, Brno). Vzorky olejů byly surové oleje, lisované za studena, bez použití A či s přidaným A (vitamin E, extrakt z rozmarýnu (E 392)).

Tab. 1. Přehled komerčních výrobků použitých v DP

| Komerční výrobek | Složení | Ilustrační foto |
|--|--|---|
| Dýňový olej – jednodruhový rostlinný za studena lisovaný olej (DýOT) | dýňový olej (LZS), A – vitamin E (0,2%), A– extrakt z rozmarýnu (0,2%) |  |
| Konopný olej – za studena lisovaný, panenský olej (KnO) | konopný olej (LZS), A – vitamin E (0,2%), A–extrakt z rozmarýnu (0,2%) |  |
| Lněný olej – jednodruhový rostlinný za studena lisovaný olej (LnOT) | lněný olej (LZS), A – vitamin E (0,2%), A–extrakt z rozmarýnu (0,2%) |  |
| Olivový olej – jednodruhový za studena lisovaný (extra panenský) rostlinný olej (OlOT) | olivový olej (LZS – extra panenský) |  |
| Kokosový olej – jednodruhový rostlinný extrapanenský olej v BIO kvalitě (KkO) | jednodruhový rostlinný extrapanenský kokosový olej v BIO kvalitě |  |

Seznam vzorků:

- arganový olej LZS (ArO);
- avokádový olej LZS (AvO) – HSH chemie, s.r.o.;
- dýňový olej LZS (DýO);
- hroznový olej (HrO);
- lněný olej LZS (LnO);
- mandlový olej LZS (MaO);
- olej z šípkových jader (ŠíO);
- olivový olej LZS (OIO);
- ostropestřecový olej bez A (OsO);
- ostropestřecový olej s A (OsOA);
- rakytníkový olej (RaO);
- ricinový olej (RiO);
- sezamový olej LZS (SeO).

Chemikálie:

Kyselina chlorovodíková – Mikrochem spol. s r.o., Pezinok

Jodid draselný – Mikrochem spol. s r.o., Pezinok

Thiosíran sodný – Lachema, a.s., Brno

Chloroform 99,2% – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

Kyselina octová ledová p.a. – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

Dichroman draselný $K_2Cr_2O_7$ – Lachema, a.s., Brno

Methanol – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

Toluen – VWR International s.a.s., Francie

Kyselina sírová – Mikrochem spol. s r.o., Pezinok

Petrolether 40–60 °C – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

Methanolát sodný – Alfa Aesar

Chlorid sodný – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

Síran sodný bezvodý – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

Škrobový maz 1% – Lachema, a.s., Brno

Hydroxid sodný - Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod

Standardy:

Standard *SUPELCOTM37 Component FAME Mix* Sigma Aldrich

7.2 Přístroje a pomůcky

- Analytické váhy 220g/0,1 mg
- Plynový chromatograf Shimadzu GC 14A s plamenoionizační detekcí (FID) – Shimadzu Handels GmbH, Praha a s polární kolonou Agilent DB-WAX (25 m × 0,2 mm × 0,2 μm)
- RANCIMAT 892, Metrohm viz *Obr. 11*
- Počítač Lenovo se softwarem StabNet
- Běžné laboratorní sklo



Obr. 11. Přístroj Rancimat Profesional 892 v provozu při měření

8 METODIKA

8.1 Charakteristika vybraných olejů pomocí plynové chromatografie

Vybrané vzorky oleje byly nejprve převedeny na methylestery (FAME). Pro analýzu na plynovém chromatografu bylo odebráno 2 μ l ml každého vzorku. Vzorky byly proměřeny za stejných podmínek jako standard. Každý vzorek byl poté proměřen dvakrát a pro potvrzení výsledků byl porovnán se standardem a literaturou.

8.1.1 Bazicky katalyzovaná esterifikace olejů pomocí methanolátu sodného

Do 100ml varné baňky bylo s přesností 0,001 g naváženo 0,5 g vzorku oleje. K vzorku bylo přidáno 7,5 ml 1% methanolátu sodného (CH_3ONa) v methanolu. Navíc bylo přidáno dalších 7,5 ml methanolu a 1 ml toluenu. Takto připravená směs byla refluxována pod zpětným chladičem 15 minut.

Ochlazený obsah baňky byl převeden do 250 ml dělicí nálevky. Baňka byla dvakrát promyta 5 ml petroletheru (40–60 °C). Roztoky byly přidány do dělicí nálevky spolu s 5 ml 15% chloridu sodného (NaCl). Celý obsah byl řádně protřepán, vodná fáze byla oddělena.

Bylo přidáno dalších 5 ml 15% NaCl a opět protřepáno. Po oddělení vodné fáze byla organická fáze vysušena v Erlenmeyerově baňce přes bezvodý síran sodný. Poté byly vzorky převedeny do 10 ml odměrných baněk a pro analýzu dále ředěny v poměru 150 μ l vzorku a 850 μ l petroletheru (40–60 °C).

8.1.2 Stanovení mastných kyselin plynovou chromatografií

Pro stanovení mastných kyselin byly FAME analyzovány na polární koloně Agilent DB-Wax (25 m \times 0,2 mm \times 0,2 μ m) za použití dusíku jako nosného plynu v plynovém chromatografu Shimadzu GC 14A s FID detektorem. Teplota nástřiku byla nastavena na 225 °C a teplota detektoru na 230 °C.

Do injektoru byl mikrostříkačkou přes septum nadávkován standard a poté postupně i jednotlivé vzorky. Před nástřikem každého dalšího vzorku bylo vždy potřeba počkat, než se přístroj ochladil na počáteční teplotu, tedy 110 °C. Injekční množství bylo 2 μ l pro každou analýzu.

Pro identifikaci jednotlivých mastných kyselin byly použity hodnoty retenčních časů a plochy chromatografických piků, které byly zaznamenány pomocí programu CSW32.

8.2 Stanovení peroxidového čísla vybraných olejů

Metoda stanovení peroxidového čísla je založena na oxidaci jodidu draselného (KI) hydroperoxydy nenasycených MK obsažených ve vzorku oleje v kyselém prostředí. Uvolněný jod byl poté stanoven titrací pomocí roztoku thiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), jako identifikátor primárního peroxidového čísla.

8.2.1 Příprava nasyceného roztoku jodidu draselného

Nejprve byl připraven čerstvý roztok KI. Na vahách bylo naváženo cca 37,5 g KI a rozpuštěno v 45 ml H_2O . Roztok byl přelit do baňky se zátkou a po celou dobu měření byl vždy po použití schován před světlem. Připravený roztok nesměl být intenzivně žlutý.

8.2.2 Příprava a stanovení přesné koncentrace roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Ke zjištění přesné koncentrace $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ byl nejdříve připraven zásobní roztok 0,1 M a roztok dichromanu draselného ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) o koncentraci 0,01N (0,0017 M). Pro přípravu dvou roztoků po 250 ml byla podle vzorce 6 vypočtena navážka, která byla pro $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1259 g a pro $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 6,2038 g.

$$m = c \cdot V \cdot M \quad [\text{g}] \quad (6)$$

kde:

c – koncentrace roztoku [M]

V – objem roztoku [l]

M – molární hmotnost [g/mol]

$$(M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,185 \text{ g/mol}, M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18 \text{ g/mol})$$

Dále byl připraven roztok 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ze zásobního roztoku 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bylo odpipetováno 25 ml do 250 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

8.2.3 Stanovení přesné koncentrace roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Do Erlenmayerovy baňky o objemu 100 ml bylo odpipetováno 10 ml 0,01N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a byly přidány 2 ml koncentrované HCl a 1 ml připraveného roztoku KI. Směs byla promíchána, baňka uzavřena zátkou a ponechána v temnu po dobu 5 minut. Potom byla do baňky přidána destilovaná voda o objemu 20 ml a několik kapek (6–10) škrobového mazu.

Vše bylo titrováno 0,01 M roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do odbarvení. Byly provedeny tři stanovení a vypočtena přesná koncentrace dle rovnice 7.

$$k = \frac{0,01 \cdot b}{a} \quad [\text{ml}] \quad (7)$$

kdy k je přesná koncentrace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a jeho spotřeba v ml. Dichroman draselný použitý ke stanovení je v rovnici jako objem b v ml.

Jelikož bylo provádění stanovení peroxidového čísla v různých časových intervalech a vždy se připravoval nový zásobní roztok, byly i přesné koncentrace vždy znovu standardizovány a měřeny pro konkrétní vzorek.

8.2.4 Stanovení peroxidového čísla

Do 250 ml Erlenmayerovy baňky bylo naváženo s přesností 0,0001 g přibližně 1–1,5 g vzorku rostlinného oleje. Poté bylo přidáno 25 ml směsi chloroformu a kyseliny octové v poměru 1:1 a 1 ml roztoku KI. Baňka byla uzavřena, promíchána a poté na 5 minut ponechána na temném místě při pokojové teplotě. Poté bylo do baňky přidáno 75 ml destilované vody, 2 ml škrobového mazu a titrováno $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do odbarvení indikátoru. Současně s titrací vzorků byl proveden slepý pokus. Pro každý typ oleje byl proveden test třikrát a pro oleje s vysokým peroxidovým číslem byl test opakován (po 2 měsících). Peroxidové číslo (PČ) bylo vypočteno podle vzorce 8.

$$\text{PČ} = \frac{1000 \cdot k \cdot (a-b)}{n} \quad [\text{mEqO}_2/\text{kg}] \quad (8)$$

kde: k – přesná koncentrace roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

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

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

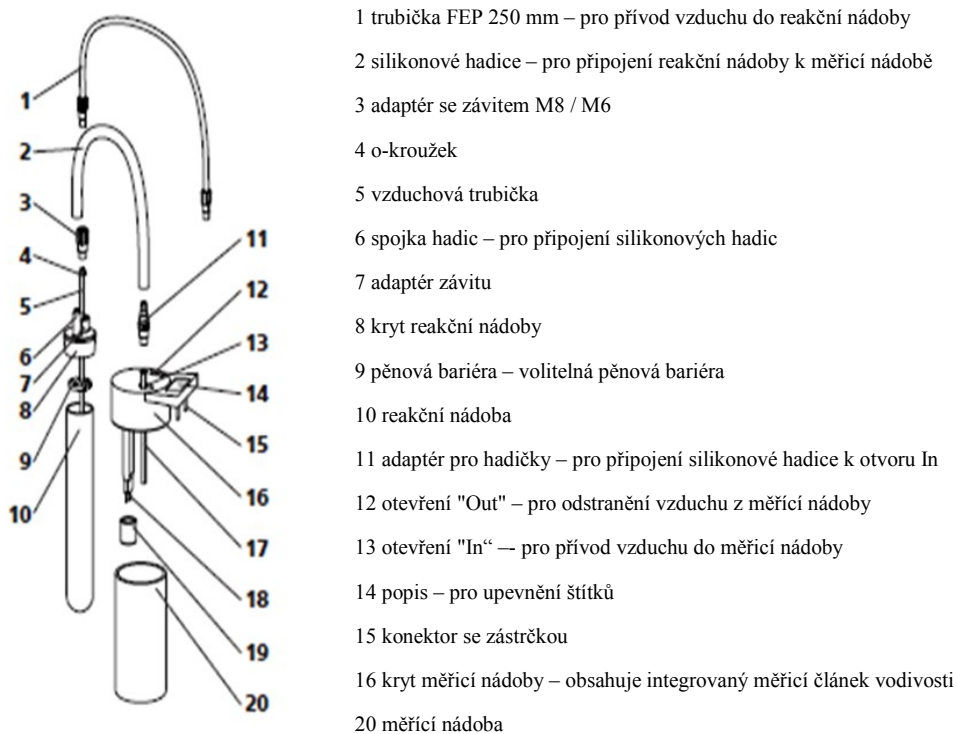
n – navážka tuku [g]

8.3 Stanovení oxidační stability pomocí přístroje Rancimat

Pro stanovení oxidační stability olejů byl použit přístroj Rancimat 892 Metrohm (Herisau, Švýcarsko). Výsledkem byla indukční doba (IT). Měření byla provedena podle ISO 6886: 2016 (E). [43] Vzorek oleje $3,0 \pm 0,1$ g byl oxidován při teplotách (T) 80 °C, 100 °C, 120 °C nebo 130 °C a průtoku vzduchu 20 l/h. Těkávé produkty vzniklé oxidační reakcí byly jímány v 60 ml destilované vody. Přístroj vyhodnocoval změny vodivosti v jímací nádobce pomocí vodivostní cely a zaznamenával změnu vodivosti se zvyšujícím množstvím oxidačních produktů schopných zvýšit vodivost. Indukční doba byla zaznamenávána automaticky přístrojovým softwarem StabNet s přesností 0,01 a výsledek byl vyjádřen v hodinách. Přístroj Rancimat 892 měl osm pozic pro vzorky a dva samostatné vyhřívací bloky. První pozice u každého bloku byla vždy obsazena kontrolním vzorkem (KO, slunečnicový olej). Tento KO byl pouze pro ověření správného průběhu stanovení. Zbylé tři pozice u každého vyhřívacího bloku byly vždy obsazeny jedním typem oleje.

8.3.1 Příprava měřicí jednotky a přístroje Rancimat

Vzorek oleje byl navážen v reakční nádobě na analytických vahách a hmotnosti zapsány do tabulek. Poté byla sestavena reakční nádoba a propojena s měřicí nádobou viz *Obr. 12*.



Obr. 12. Popis reakčních a měřicích nádob pro potřebu měření [42]

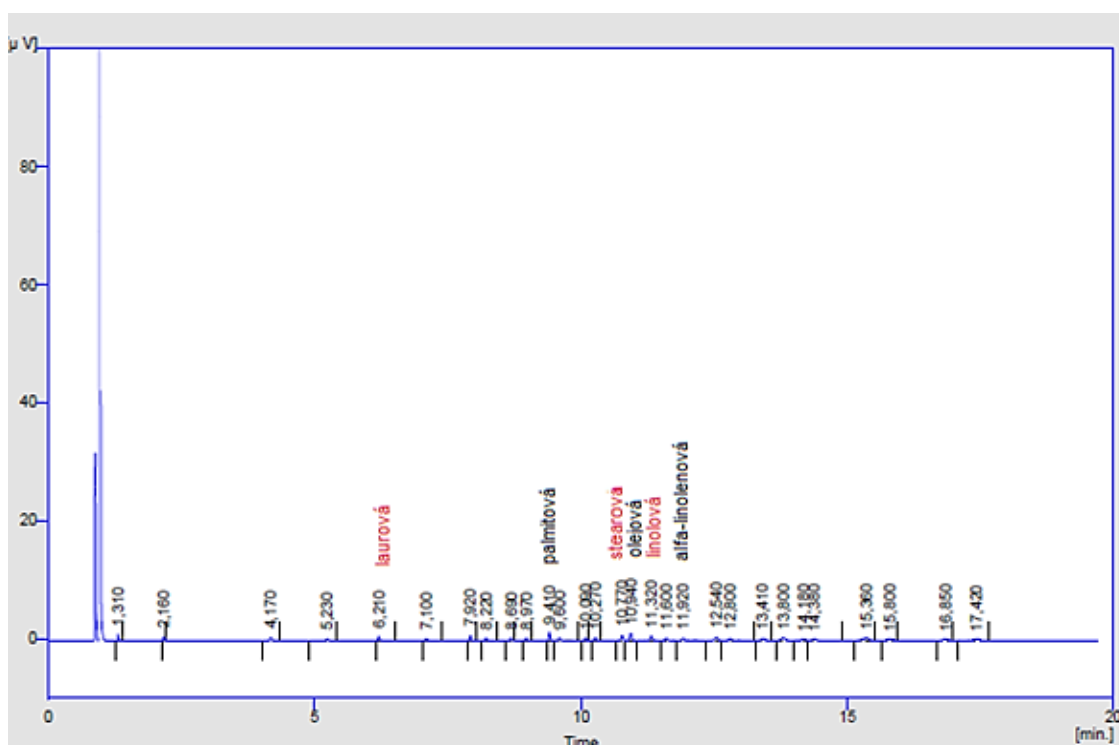
9 VÝSLEDKY A DISKUZE

9.1 Plynová chromatografie – kvantitativní zastoupení MK ve vzorcích

Jedenáct vzorků bylo převedeno na methylestery (FAME) a poté byly analyzovány pomocí plynové chromatografie a vyhodnoceny jako mastné kyseliny. Každé měření bylo provedeno dvakrát a MK byly určeny podle retenčních časů podle standardu.

Do chromatografu bylo přes septum nastříknuto 2 μl vzorku a zapnut start zároveň na přístroji i v počítači. Od tohoto okamžiku byla započata doba měření, která byla u všech vzorků maximálně 20 minut. Poté bylo měření automaticky vypnuto. Na základě signálů z chromatografu byly v počítači zaznamenány retenční časy (píky). Se standardem *SUPELCOTM 37 Component FAME Mix* viz *Obr. 13.* byly jednotlivé vzorky srovnávány a hodnoty zapsány do tabulek.

Získané výsledky byly vyhodnoceny a porovnány s procentuálním zastoupením MK, které byly uvedeny v literárních zdrojích či analýzách provedených dodavatelem olejů, viz přílohy P I–XIII.



Obr. 13. Vyhodnocení signálů standardu *SUPELCOTM 37* v programu *CSW32*

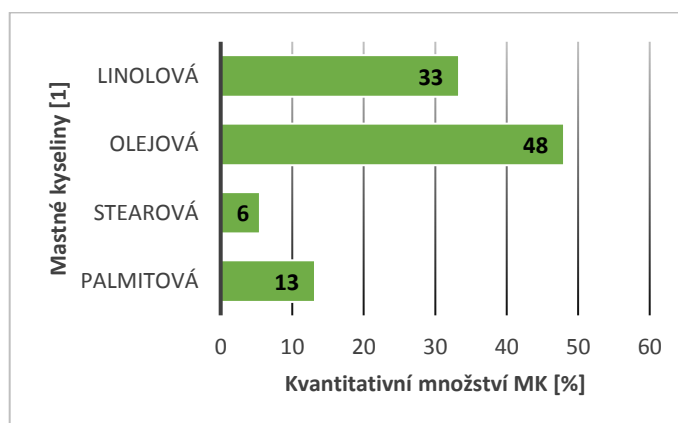
9.1.1 Arganový olej

Vzorek arganového oleje LSZ byl esterifikován a s pomocí rozpouštědla byl dvakrát testován na obsah mastných kyselin. Jednotlivé zastoupení MK je uvedeno jako průměr naměřených hodnot (PR) a jejich směrodatná výběrová odchylka (SMVO) v *Tab. 2* a porovnáno se studií [46] a analýzou Gustav Hess viz Příloha I.

Tab. 2. Zastoupení MK v ArO

| Mastná kyselina | PR \pm SMVO [%] | dle studie [46] [%] | dle přílohy P I [%] |
|-----------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| Palmitová | 13,2 \pm 0,9 | 11,5–15,0 | 10–15 |
| Stearová | 5,5 \pm 0,1 | 4,3–7,2 | 4–7,4 |
| Olejová | 48,0 \pm 1,7 | 43,0–49,1 | 43–50 |
| Linolová | 33,4 \pm 0,2 | 29,3– 36,0 | 29–37 |

Ve vzorcích oleje byla nejvíce zastoupená MK kyselina olejová 48 \pm 1,69 % a kyselina linolová 33,35 \pm 0,21 %. Zastoupení MK v ArO je graficky znázorněno na *Obr. 14*.



Obr. 14. Zastoupení MK v ArO

Podle španělské studie byly hodnoty MK v mezích stanovených marockou normou pro panenské ArO. Celkové procentuální množství nenasycené MK (MUFA + PUFA) v panenském arganovém oleji bylo 80 %. Největší podíl SFA v ArO představovala kyselina palmitová a kyselina stearová (průměrně 12,7 % a 5,83 %). [46] Naše analýza ArO byla podobná údajům z literatury a jsou v souladu se specifikacemi obchodních norem pro arganové oleje.

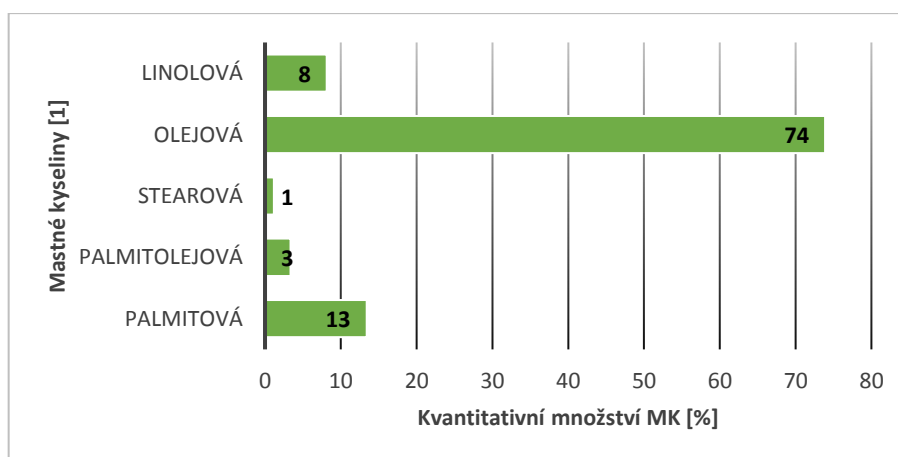
9.1.2 Avokádový olej

Esterifikovaný vzorek avokádového oleje byl surový, za studena lisovaný olej. Ve dvou testech byly stanoveny nejvíce se vyskytující MK. Jednotlivé zastoupení mastných kyselin je zobrazeno v *Tab. 3.* a graficky znázorněno na *Obr. 15.* Ve vzorcích bylo analyzováno nejvíce kyseliny olejové $73,9 \pm 1,7$ %, kyseliny palmitové $13,4 \pm 0,9$ % a kyseliny linolové $8,2 \pm 0,2$ %.

Tab. 3. Zastoupení MK v AvO

| Mastná kyselina | PR \pm SMVO [%] | dle studie Stability [47] [%] | dle studie buničiny [48] [%] | dle přílohy P II [%] |
|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------|
| Palmitová | $13,4 \pm 0,9$ | 9–13 | 20 | 10–20 |
| Palmitolejová | $3,4 \pm 0,6$ | 3–4 | 1 | 4–10 |
| Stearová | $1,2 \pm 0,1$ | 0,4–1 | 0,4 | < 3 |
| Olejová | $73,9 \pm 1,7$ | 69–74 | 58 | 55–75 |
| Linolová | $8,2 \pm 0,2$ | 10–14 | 21 | 9–15 |

Náš test plynovou chromatografií odpovídal analýze vytvořené k tomuto vzorku firmou HSH Chemie s.r.o. viz příloha PII a i studii Stability [47] viz *Tab. 3.*



Obr. 15. Zastoupení MK v AvO

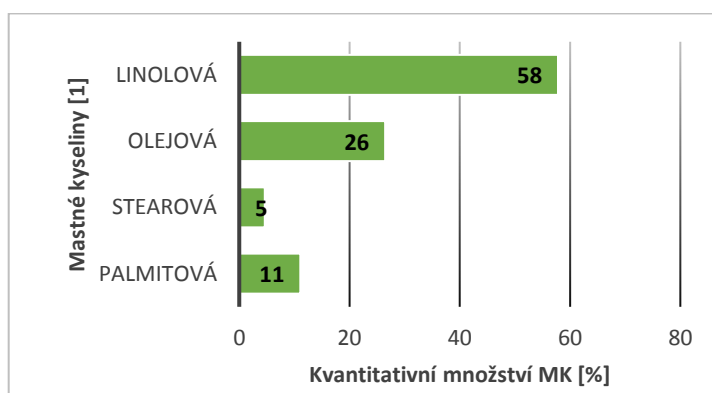
Hlavní MK v semenech avokáda byly kyselina linolová (51,9 %), kyselina palmitová (22,5 %), kyselina olejová (15,7 %) a kyseliny alfa-linolenové (5,8 %). Mastné kyseliny v avokádové buničíně byly dle studie viz *Tab. 3.* [48] Výsledky byly velmi podobné našim měřením a FAME odpovídaly avokádovému oleji získaného z dužiny avokáda.

9.1.3 Dýňový olej

Na methylestery převedený vzorek dýňového oleje (DýO) byl za studena lisovaný. Jeho složení a analýza dle přílohy PIII byly zapsány do *Tab. 4* a graficky znázorněno na *Obr. 16*. Dýňový olej dle tabulky obsahoval 58 % linolové kyseliny a přes 26 % kyseliny olejové a odpovídal složením studii [19] i analýze. V oleji bylo vysoké procento nenasycených kyselin až 85 %, které tvořila ze dvou třetin kyselina linolová a jedna třetina byla kyselina olejová.

Tab. 4. Zastoupení MK v DýO

| Mastná kyselina | PR ± SMVO [%] | dle studie [19] [%] | dle P III [%] |
|-----------------|-------------------|---------------------|---------------|
| Palmitová | 11,1 ± 0,6 | 9,5–14,6 | 6-15 |
| Stearová | 4,7 ± 0,4 | 3,1–7,4 | 3-13 |
| Olejová | 26,5 ± 0,2 | 21,0–46,9 | 21-47 |
| Linolová | 57,8 ± 0,4 | 35,6– 60,8 | 34-61 |



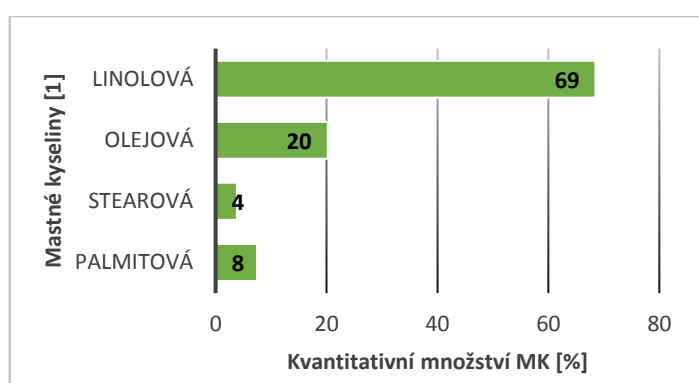
Obr. 16. Zastoupení MK v DýO

9.1.4 Hroznový olej

Vzorek hroznového oleje (HrO) byl rafinovaný olej, který byl převeden na FAME a dvakrát analyzován v plynovém chromatografu. Naměřené a hodnoty ze studie byly zapsány do *Tab. 5*. a spolu s analýzou HrO od dodavatele oleje porovnány. Náš vzorek odpovídal hroznovému oleji. Z tabulky bylo možné vidět, že obsahuje velké množství linolové kyseliny, v našem měření, až 68,5 %. Dohromady s kyselinou olejovou (20,2 %) tvoří v tomto oleji až přes 88 % nenasycených mastných kyselin. Výsledky složení byly zobrazeny v grafu viz *Obr. 17*.

Tab. 5. Zastoupení MK v HrO

| Mastná kyselina | PR \pm SMVO [%] | dle studie [39] [%] | dle P IV [%] |
|-----------------|----------------------------------|---------------------|--------------|
| Palmitová | 7,5 \pm 0,0 | 6,9 | 3–9 |
| Stearová | 3,9 \pm 0,1 | 4,1 | 3–6 |
| Olejevá | 20,2 \pm 0,0 | 17,6 | 12–28 |
| Linolová | 68,5 \pm 0,0 | 69,0 | 58–78 |



Obr. 17. Zastoupení MK v HrO

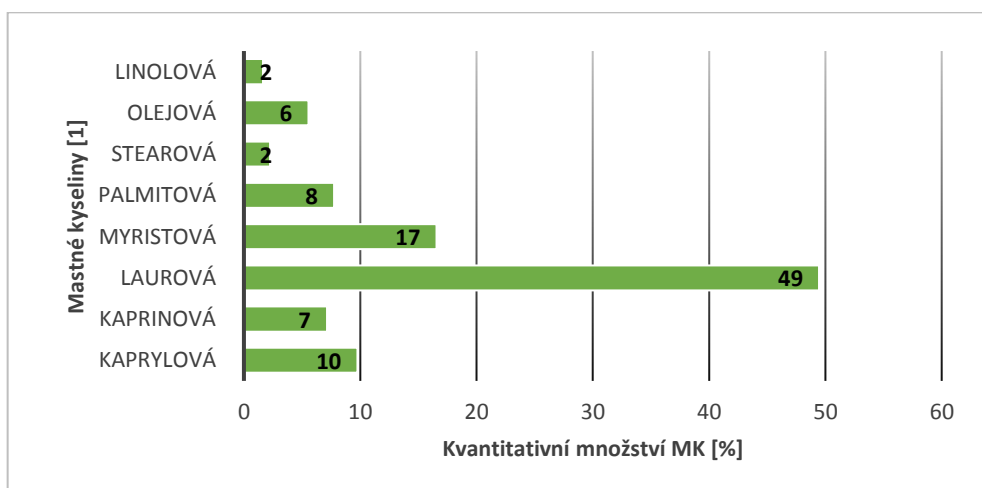
9.1.5 Kokosový olej

Kokosový Bio olej viz Tab. 6. obsahoval velmi vysoký podíl nasycených mastných kyselin, okolo 90%, s vysokým procentem kyseliny laurové a myristové. Obsah polynenasycených MK byl nepatrný (1,7 %). Naše analýza odpovídala specifikaci viz příloha P V.

Tab. 6. Zastoupení MK v KkO

| Mastná kyselina | PR \pm SMVO [%] | dle studie [49] [%] | dle studie [50] [%] | dle P V [%] |
|-----------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| Kaprylová | 9,8 \pm 1,5 | 12 | – | 5–11 |
| Kaprinová | 7,2 \pm 0,9 | 7,8 | 7 | 4–9 |
| Laurová | 49,5 \pm 0,4 | 48 | 44,6 | 40–50 |
| Myristová | 16,6 \pm 0,8 | 15 | 20,4 | 15–20 |
| Palmitová | 7,8 \pm 0,6 | 5,6 | 11,2 | 7–12 |
| Stearová | 2,3 \pm 0,9 | 1,6 | 2,6 | 1,5–5 |
| Olejevá | 5,6 \pm 0,5 | 3,2 | 1,4 | 4–10 |
| Linolová | 1,7 \pm 0,1 | 2 | 1,8 | 1–3 |

Naše výsledky byly porovnány se studii a s analýzou dle přílohy P V a viz *Tab. 6* a zakresleny do grafu viz *Obr. 18*. Nejvíce rozdílů bylo u kyseliny olejové, která dle našeho měření byla 5,6 % a u zahraničních studií nižší. Naše analýza odpovídala specifikaci, kterou jsme k ní obdrželi, ale výsledky zahraničních studií se do ní nedostaly. Mohlo to být z různých důvodů (rozdílné podnebí, stadium dozrání suroviny či skladování). Nejenom olejová kyselina, ale i palmitová měla rozdílné hodnoty. Kyselina kaprylová se u 2.studie vůbec neprokázala.



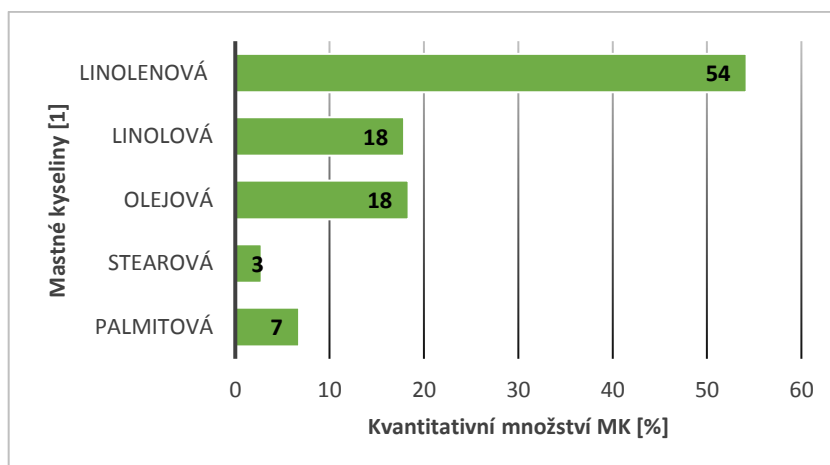
Obr. 18. Zastoupení MK v KkO

9.1.6 Lněný olej

Semena lnu olejného obsahují 28-40 % oleje, který tvoří 10-12 % nasycené MK (palmitová, stearová), 18-23 % MUFA (olejová) a PUFA 65-75 % (linolová a linolenová) viz Hygiena. Pro naše měření byl vybrán vzorek oleje LZS, který byl převeden na methylester a podroben testu plynové chromatografie. Jako každý z testovaných vzorků, byl měřen 2x a byl proveden aritmetický průměr a odchylka. Výsledky byly zapsány v *Tab. 7*.

Tab. 7. Zastoupení MK ve LnO

| Mastná kyselina | PR ± SMVO [%] | dle studie [51] [%] | dle P VII [%] |
|-----------------|-------------------|---------------------|---------------|
| Palmitová | 6,8 ± 0,4 | 6,2 | 3–8 |
| Stearová | 2,8 ± 0,1 | 3,6 | 2–8 |
| Olejová | 18,4 ± 0,6 | 17,6 | 11–35 |
| Linolová | 17,9 ± 0,4 | 15,7 | 11–24 |
| Linolenová | 54,2 ± 0,7 | 55,9 | 35–65 |



Obr. 19. Zastoupení MK ve LnO

Dle grafu viz Obr. 19 byla v LnO nejvíce zastoupená kyselina α -linolenová a složení našeho vzorku odpovídá lněnému oleji viz analýza v příloze P VII i vzorku ze studie. [51]

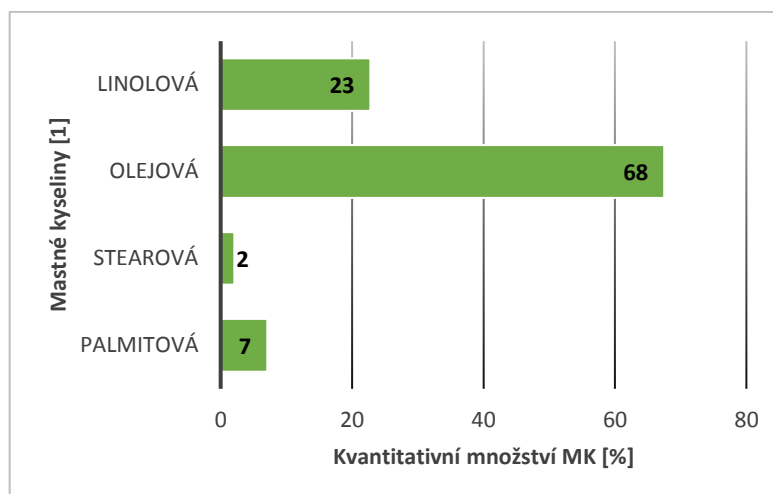
9.1.7 Mandlový olej

Složení mastných kyselin mandlového surového oleje je shrnuto v Tab. 8. Byly provedeny dva testy methylesterů a výsledky ploch píků kyselin zprůměrovány a s odchylkou zapsány. Tři mastné kyseliny, C 16:0, C 18:1 a C 18:2, dominovaly v lipidové kompozici. Průměrné hodnoty dle studie [52] byly kyseliny olejová 66,5 % a linolová 26 %. Výsledky složení mastných kyselin byly v souladu s údaji z literatury a s analýzou viz příloha P VIII.

Tab. 8. Zastoupení MK v MaO

| Mastná kyselina | PR \pm SMVO [%] | dle studie [52] [%] | dle P VIII [%] |
|-----------------|----------------------------------|---------------------|----------------|
| Palmitová | 7,1 \pm 0,4 | 5–7 | 4–9 |
| Stearová | 2,1 \pm 0,0 | 2–3 | max. 3 |
| Olejová | 67,5 \pm 0,6 | 59–74 | 62–86 |
| Linolová | 22,8 \pm 0,6 | 19–33 | 20–30 |

Mandlový olej obsahoval velmi malá procenta nasycených MK. Pro své složení (přes 90 % nenasyčených MK) je velmi oblíbený v kosmetických přípravcích. Celkové zastoupení mastných kyselin je zobrazeno v grafu na Obr. 20.



Obr. 20. Zastoupení MK v MaO

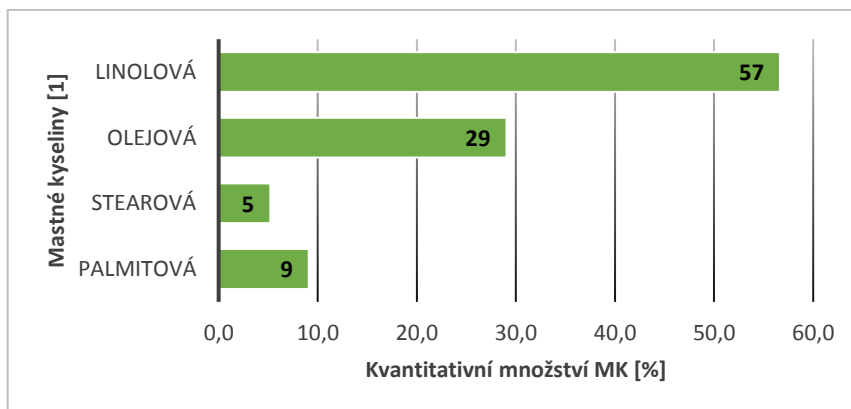
9.1.8 Ostropestřecový olej

Složení mastných kyselin vzorku oleje z ostropestřce mariánského bylo zapsáno v *Tab. 9* a znázorněno graficky na *Obr. 21*. Mezi nenasycenými mastnými kyselinami byla nejrozšířenější kyselina linolová. Dle studie představovala 57,0 %, 60,0 % a 60,3% pro oleje ze tří oblastí Tuniska (Bizerte, Zaghouan a Sousse). Kyselina olejová představovala 15,5 %, 21,5 % a 22,4 %. [51] Tyto hodnoty byly blízké našim hodnotám a i rozmezím, které stanovil analýzou dodavatel viz příloha P IX a zapsány v tabulce viz *Tab. 9*. Velké množství kyseliny linolové činí OsO náchylnější k oxidaci.

Tab. 9. Zastoupení MK v OsO

| Mastná kyselina | PR ± SMVO [%] | dle studie [53] [%] | dle P IX [%] |
|-----------------|-------------------|---------------------|--------------|
| Palmitová | 9,1 ± 0,1 | 5,5–11,4 | 7–12 |
| Stearová | 5,2 ± 0,0 | 2,9–4,8 | neuveďeno |
| Olejová | 29,1 ± 0,2 | 15,5–22,4 | 15–25 |
| Linolová | 56,7 ± 0,4 | 57–60,3 | 46–65 |

Dle další studie OsO obsahuje velké množství nenasycených mastných kyselin s kyselinou linolovou (18:2) 55–65 g/kg, kyselinou olejovou (18:1) 20–25 g/kg a méně nasycených mastných kyselin 13–20 g/kg. [33] Na základě všech studií, odpovídá náš vzorek OsO.



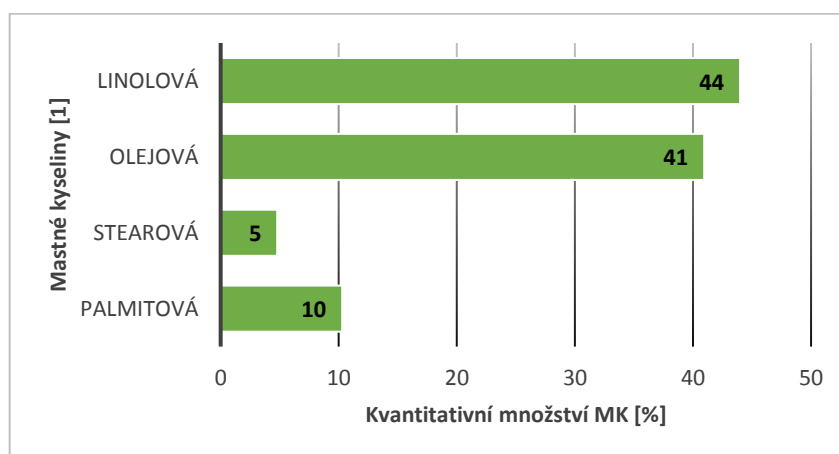
Obr. 21. Zastoupení MK v OsO

9.1.9 Sezamový olej

K analýze obsahu MK byl vybrán vzorek surového sezamového oleje lisovaného za studena a měření bylo provedeno 2×. V Tab. 10. bylo vyhodnoceno jako průměr a odchylka. Výsledek naší analýzy byl velmi podobný studií a odpovídal hodnotám dle specifikace viz příloha P XII. Dominovaly zde kyseliny olejová a linolová viz Obr. 22, které byly procentuálně rovnoměrné a dohromady měly přes 85 %.

Tab. 10. Zastoupení MK v SeO

| Mastná kyselina | PR ± SMVO [%] | dle studie [51] [%] | dle P XII [%] |
|-----------------|-------------------|---------------------|---------------|
| Palmitová | 10,3 ± 0,8 | 10,4 | 7–12 |
| Stearová | 4,8 ± 0,0 | 4,3 | 3,5–7 |
| Olejová | 41,0 ± 0,1 | 40,8 | 35–50 |
| Linolová | 44,0 ± 0,9 | 41,6 | 35–50 |



Obr. 22. Zastoupení MK v SeO

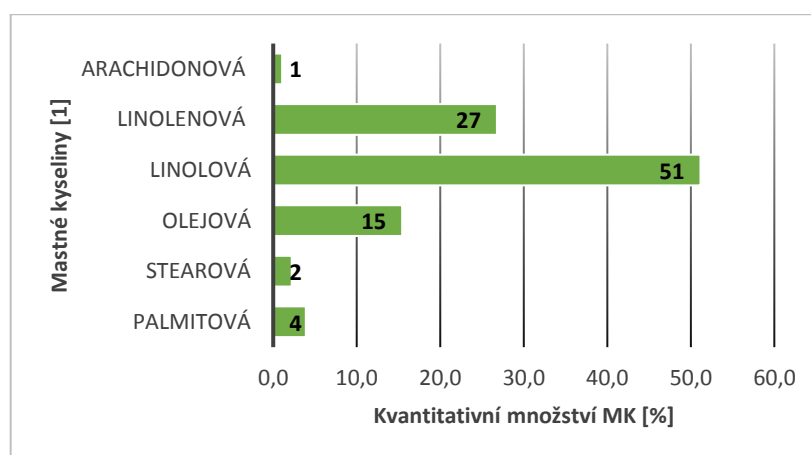
9.1.10 Šípkový olej

Olej z jader šípku byl převeden na FAME a dvakrát přeměřen v chromatografu. Výsledné hodnoty byly jako aritmetický průměr a odchylka zapsány do *Tab. 11.*, zobrazeny v grafu na *Obr. 23.* a porovnány se studii [35], [54] a analýzou z přílohy P XIII.

Tab. 11. Zastoupení MK v ŠiO

| Mastná kyselina | PRM ± SMVO [%] | dle studie I [35] [%] | dle studie II [54] [%] | dle P XIII [%] |
|-----------------|-------------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| Palmitová | 3,9 ± 0,4 | 3,34 | 4,08 | – |
| Stearová | 2,2 ± 0,0 | 1,69 | 2,67 | – |
| Olejová | 15,5 ± 0,1 | 19,5 | 15,18 | 13–18 |
| Linolová | 51,2 ± 0,4 | 54,05 | 53,08 | 33–50 |
| Linolenová | 26,8 ± 0,1 | 19,37 | 22,68 | 22–38 |
| Arachidonová | 1,1 ± 0,1 | 1 | 1,1 | – |

Hlavní mastné kyseliny zjištěné ve studii [35] byly kyselina linolová (54,05%), kyselina linolenová (19,37%) a kyselina olejová (19,50%). Drobné rozdíly ve složení mastných kyselin mezi vzorky ze studie a naší analýzou by mohly souviset s podmínkami prostředí, ve kterém původní suroviny rostly (podnebí a nadmořská výška). Složení odpovídalo specifikaci šípkového oleje. Nasycených MK zde bylo velmi málo (6,1 %), MUFA 15,5 % a PUFA 79,1 %.



Obr. 23. Zastoupení MK v ŠiO

9.2 Stanovení peroxidového čísla

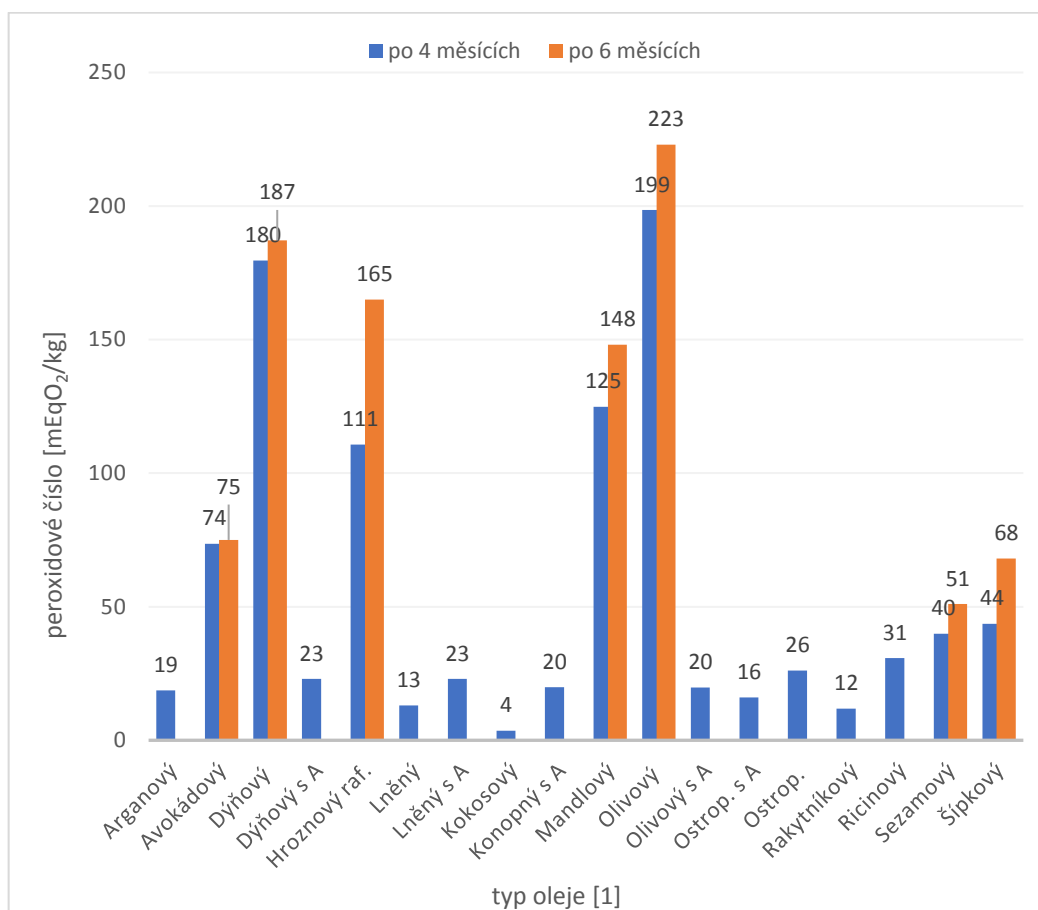
Vzorky byly odebrány ve společnosti Topvet, kde jejich hodnoty odpovídaly analýzám viz přílohy PI až P XIII. Většinou byly peroxidová čísla (PČ) mezi 0–0,92 mEqO₂/kg. Vzorky byly v laboratoři úmyslně uchovány v průhledných mini dózách a uskladněny za pokojové teploty a bez zábran působení světla. Vzorky z komerčních výrobků, OsO a rafinovaný HrO bez antioxidantů byly uchovány ve sklenicích z tmavého skla. Na vahách byl navážen vzorek o hmotnosti 1–1,5 g a provedeno trojí stanovení dle metodiky pro každý typ oleje. Všechny výsledky byly zapsány jako průměr a směrodatná odchylka v Tab. 12. Po 4 měsících bylo naměřeno jejich PČ a po dalších dvou měsících znovu vyhodnoceno pro oleje s nejvyšším nárůstem peroxidového čísla (primárních oxidačních produktů) od výchozích hodnot. Pokud se po 6 měsících neměřily u vzorků olejů PČ jsou v tabulce označeny písmenem N.

Tab. 12. Výsledky měření peroxidového čísla vzorků olejů

| Druh oleje | PČ [mEqO ₂ /kg] | PČ ₂ [mEqO ₂ /kg] | Druh oleje | PČ [mEqO ₂ /kg] | PČ ₂ [mEqO ₂ /kg] |
|---------------------|-------------------------------|--|-----------------------|-------------------------------|--|
| Arganový LZS Bio | 18,70±0,26 | N | Mandlový | 124,85±2,24 | 148,07±2,19 |
| Avokádový LZS | 73,52±1,93 | 74,82±2,06 | Olivový Topvet | 19,70±0,72 | N |
| Dýňový LZS | 179,61±2,78 | 187,21±1,56 | Olivový LZS | 198,52±3,51 | 223,12±2,09 |
| Dýňový Topvet | 22,93±0,9 | N | Ostropestřec s A | 16,05±1,02 | N |
| Hroznový | 110,68±1,52 | 165,18±1,41 | Ostropestřec bez A | 26,14±0,59 | N |
| Lněný LZS | 12,82±0,63 | N | Rakytníkový | 11,88±0,42 | N |
| Lněný Topvet | 22,97±1,41 | N | Ricinový | 30,82±0,98 | N |
| Kokosový Topvet | 3,59±0,68 | N | Sezamový | 39,83±1,36 | 51,44±1,13 |
| Konopný Topvet | 19,88±1,26 | N | Šípkový | 43,62±1,02 | 67,87±0,26 |

Stanovené povolené limity jsou nejnižší pro kokosový olej a to 1 mEqO₂/kg. Pro ArO, HrO, KnO, SeO a RiO jsou maximální hodnoty do 10 mEqO₂/kg. Pro LnO, ŠíO a DýO max 15 mEqO₂/kg a nejvyšší hranice je pro OsO a AvO do 20 mEqO₂/kg. Všechna maxima jsou uvedena v analýzách olejů viz přílohy.

Dle studie je například peroxidové číslo pro olej z ostropestřce 16,17 mEqO₂/kg, [33] které odpovídá hodnotě našeho vzorku ostropestřecového oleje s antioxidantem. Takto ošetřený olej je běžně dostupný jako komerční výrobek a odpovídá limitu dle analýzy viz příloha PI. Jedná se o vzorek oleje původem z Maroka.



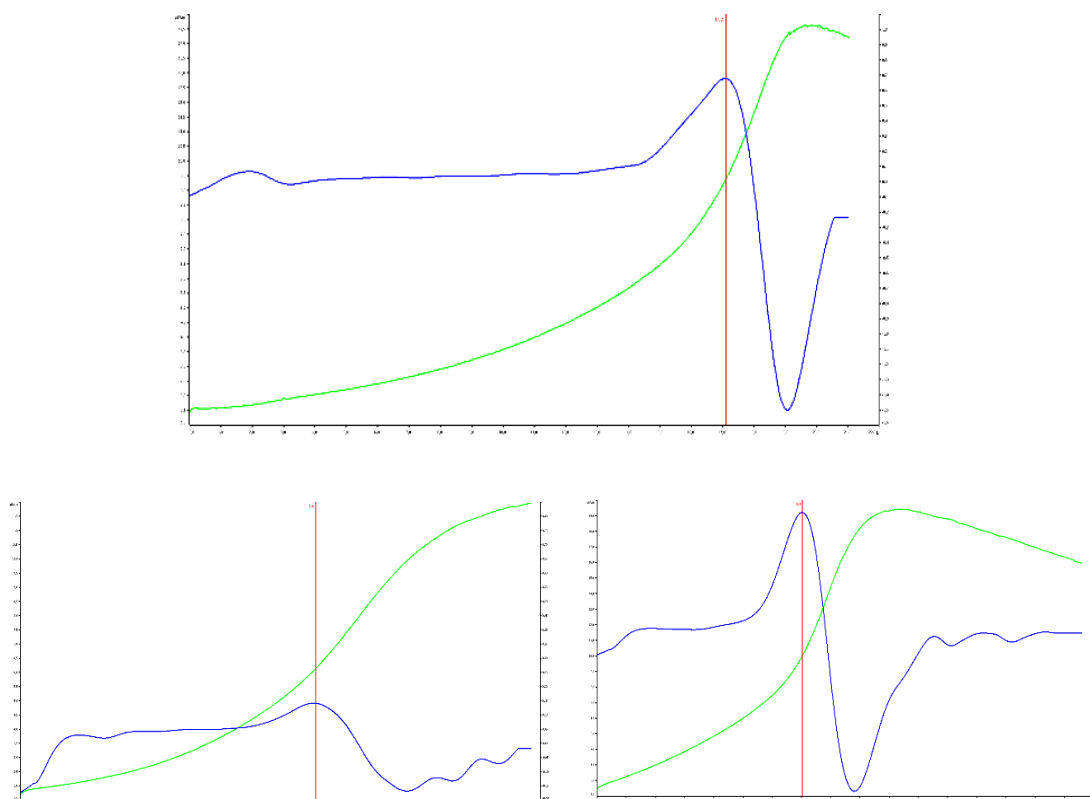
Obr. 24. Vyhodnocení peroxidového čísla vybraných olejů po 4 a 6 měsících

Z grafu viz Obr. 24 je viditelné, že nejvíce primárních produktů za 4 měsíce vytvořil olivový a dýňový olej lisovaný za studena. Hned za nimi byl rafinovaný olej ze semen hroznů. Všechny tyto oleje nebyly ošetřeny žádným antioxidantem a u olejů LZS došlo i k vyčerpání jejich vlastních protioxidačních sloučenin. Po dalších měsících oxidace pokračovala, neboť PČ i dále narůstalo. Lněný a rakytníkový olej měl peroxidové číslo odpovídající analýze viz přílohy PVII a PX. Bylo to hlavně z důvodu, protože tyto vzorky byly čerstvě odebrané a nebyly uloženy ve 4 měsíční lhůtě. Nejnižší peroxidové číslo bylo 4 a to u kokosového oleje. Tento olej má díky svému složení přirozenou oxidační stabilitu. Všechny oleje ošetřené antioxidantem (A) odpovídaly analýzám, jen lněný Topvet a konopný Topvet mírně překročily svoji hranici. I když byly uchovány ve tmavém skle, teplota i otevření originálního balení po 4 měsících zvýšila hodnotu peroxidového čísla.

9.3 Výsledky měření oxidační stability přístrojem Rancimat

Oxidační stabilita byla naměřena na přístroji Rancimat 892 a většinou všechny vzorky byly studovány ve třech teplotách (100, 120 a 130 °C) a ojediněle i při teplotě 80 °C.

Metoda Rancimat urychluje oxidaci pomocí zahřívání reakční nádoby a kontinuálním průchodem vzduchu přes vzorek. Vzniklé těkavé oxidační produkty byly měřeny v nádobě s destilovanou vodou jako zvýšení vodivosti. Doba, která uplynula do jejich vzniku byla nazvána indukční čas či perioda, a byla automaticky zaznamenána v tabulce softwarem přístroje. Výsledné hodnoty indukčních časů byly v tabulce v hodinách i když grafy je vyhodnocovaly v sekundách. Vodivost byla v grafu v jednotkách μS . Průběh analýzy byl automaticky ukončen přístrojem anebo manuálně operátorem. Měření jednotlivých vzorků bylo prováděno v rozmezí půl roku. Výsledné grafy při teplotách 100, 120 a 130 °C jako závislost času a změny vodivosti pro arganový olej jsou znázorněny na Obr. 25, kde zeleně je křivka vodivosti, modrá je její druhá derivace a červeně je vyznačena doba vzniku oxidačních produktů jako indukční perioda.



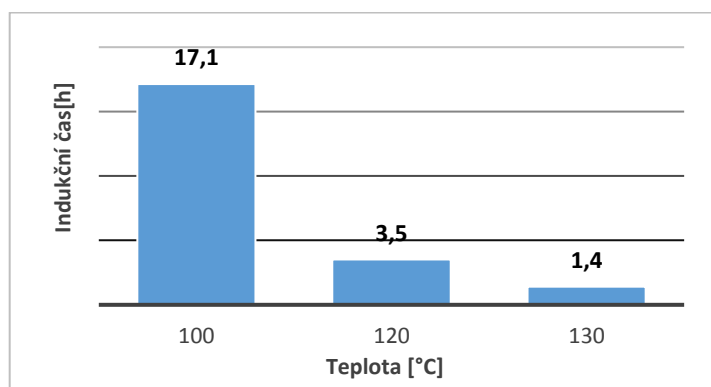
Obr. 25. Ukázky vyhodnocení oxidační stability přístrojem Rancimat pro teploty 100, 120 a 130 °C a výsledné rozdílné indukční periody pro arganový olej

9.3.1 Vyhodnocení testů arganového oleje

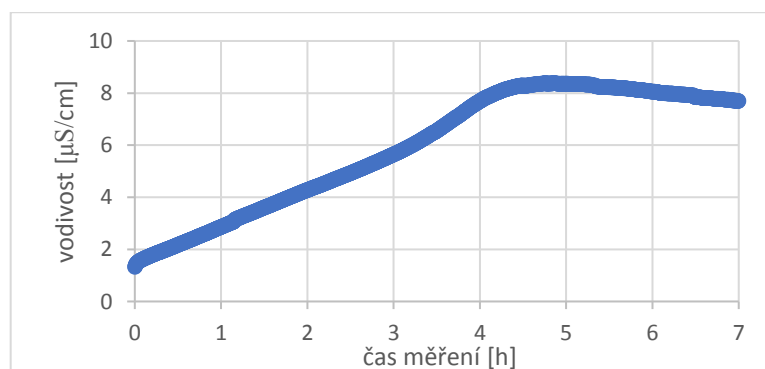
Výsledky indukčních časů byly měřeny jako funkce teploty (100–130 °C) a zapsány do *Tab. 13* jako průměry tří měření při stejné teplotě. Pokud nebylo možné indukční čas vyhodnotit pomocí SW či pomocí operátora manuálně, bylo v tabulce zapsáno písmeno N (nevyhodnoceno). Při nižší teplotě termostatu bylo nutné nechat přístroj pracovat mnohem déle. U ArO to bylo při 100 °C přes 17 hodin, ale při 130 °C byla již za 1,41 h vyhodnocena indukční perioda viz *Obr. 26*. Teplota je tedy v tomto experimentu velmi důležitá.

Tab. 13. Indukční časy Rancimat pro oxidaci ArO

| T [°C] | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|------------|--------|----------|----------|----------|---------------------|
| 100 | IT [h] | 17,11 | 16,69 | 17,59 | 17,13 ± 0,45 |
| | m [g] | 3,0665 | 3,0522 | 3,0716 | 3,06 ± 0,01 |
| 120 | IT [h] | 3,51 | N | 3,51 | 3,51 ± 0,00 |
| | m [g] | 3,0049 | 3,0180 | 3,0100 | 3,01 ± 0,01 |
| 130 | IT [h] | 1,43 | 1,39 | 1,42 | 1,41 ± 0,02 |
| | m [g] | 3,0239 | 3,0796 | 3,02 | 3,04 ± 0,03 |



Obr. 26. Indukční doba v závislosti na teplotě ArO



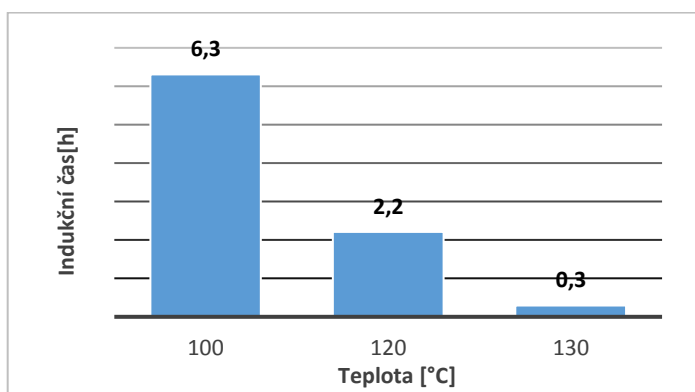
Obr. 27. Změna vodivosti v závislosti na době ArO při teplotě 120°C

9.3.2 Vyhodnocení testů avokádového oleje

Výsledky u AvO oproti ArO byly mnohem vyrovnanější. Z toho lze vyvodit, že teplota u avokádového oleje nemá takový vliv na oxidaci jako u ArO. Při 100 °C v oleji vznikaly těkavé produkty již po 6,3 h. Zde je vidět, že olej oxiduje již po krátké době i při naší skoro nejnižší zvolené teplotě. Proto byl olej oproti arganovému oleji mnohem méně stabilní. Avokádový olej by se mohl měřit v teplotách vyšších a oxidační stabilita by byla vždy vyhodnocena. Při nastavené teplotě 120 °C bylo naměřena pouze jedna hodnota, i když měření trvalo přes 18 h. Po tomto testu byl v přístroji vyměněn filtr a molekulové síto, a to i z toho důvodu, že ani u kontrolního vzorku (slunečnicový olej) se nepodařilo stanovit indukční čas. Výsledky všech měření byly zapsány do *Tab. 14* a graficky znázorněny na *Obr. 28*.

Tab. 14. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě AvO

| T [°C] | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|------------|--------|----------|----------|----------|--------------------|
| 100 | IT [h] | 6,47 | 6,49 | 5,97 | 6,31± 0,29 |
| | m [g] | 3,0332 | 3,0404 | 3,0297 | 3,04 ± 0,00 |
| 120 | IT [h] | 2,21 | N | N | 2,21 |
| | m [g] | 3,0033 | 3,0002 | 3,0022 | 3,00 ± 0,00 |
| 130 | IT [h] | 0,3 | 0,28 | 0,29 | 0,29 ± 0,01 |
| | m [g] | 3,0517 | 3,0875 | 3,02 | 3,05 ± 0,03 |



Obr. 28. Graf závislosti IT na T pro AvO

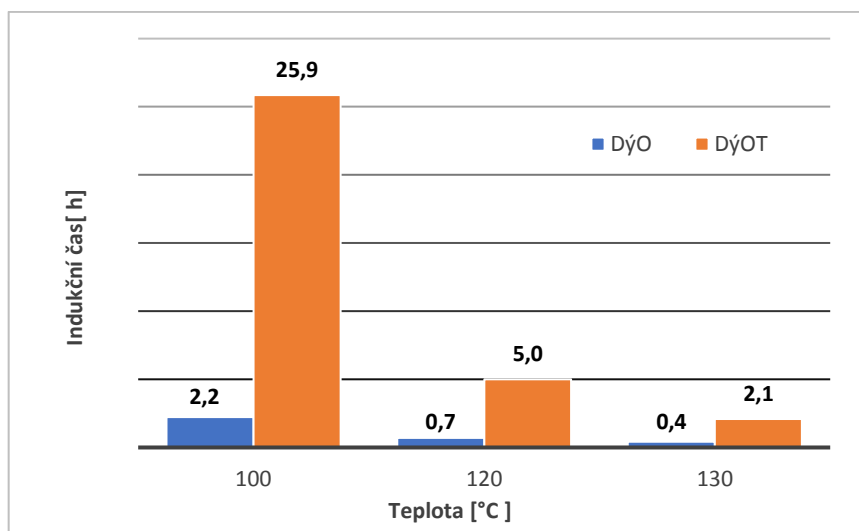
9.3.3 Vyhodnocení testů dýňového oleje

Vzorky dýňového oleje jsme testovaly ve dvou variantách. Jeden byl komerční výrobek s antioxidanty (DýOT) a druhý byl surový olej bez antioxidantů (DýO).

Nejvýraznější rozdíl zrychlené oxidace byl při teplotě 100 °C, kdy u DýOT byla indukční perioda až v necelých 26 h a u DýO již v 2,2 h. Z těchto výsledků je vidět, jak je důležité do tohoto oleje přidávat antioxidanty, abychom zachovali oxidační stabilitu dýňového oleje. V testu DýOT (100 °C) si olej držel dlouho svoji zelenou barvu, kdežto při stejné teplotě byl DýO po 18h zcela odbarven (do světle žluté barvy) a po 22 h začal i pěnit. Nakonec se odbarvil i olej DýOT, ale bylo to až po 41 h (na konci testu). Z této analýzy je vidět, že antioxidanty jsou důležité i pro ochranu dalších sloučenin olejí. Všechny hodnoty byly zapsány v Tab. 15 a porovnání IT znázorněno v grafu na Obr. 29.

Tab. 15. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě dýňového oleje

| T [°C] | Typ oleje | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|--------|-----------|--------|----------|----------|----------|-------------|
| 100 | DýO | IT [h] | 2,28 | 2,26 | 2,14 | 2,23± 0,08 |
| | | m [g] | 3,026 | 3,0416 | 3,0441 | 3,04 ± 0,01 |
| 100 | DýOT | IT [h] | 25,75 | N | 25,96 | 25,86 ± ,15 |
| | | m [g] | 3,0423 | 3,0602 | 3,0565 | 3,05 ± 0,01 |
| 120 | DýO | IT [h] | 0,67 | N | 0,75 | 0,71 ± 0,06 |
| | | m [g] | 3,0824 | 3,0605 | 3,08 | 3,08 ± 0,01 |
| 120 | DýOT | IT [h] | 5,13 | 5,09 | 4,76 | 4,99 ± 0,20 |
| | | m [g] | 3,047 | 3,0566 | 3,03 | 3,04 ± 0,02 |
| 130 | DýO | IT [h] | 0,49 | 0,34 | N | 0,42± 0,11 |
| | | m [g] | 3,1053 | 3,0942 | 3,12 | 3,11 ± 0,01 |
| 130 | DýOT | IT [h] | 2,01 | 2,1 | 2,12 | 2,08 ± 0,06 |
| | | m [g] | 3,0756 | 3,0316 | 3,00 | 3,03 ± 0,04 |



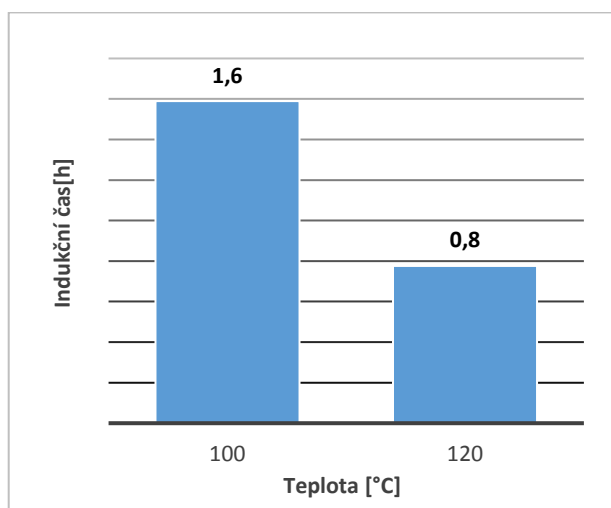
Obr. 29. Graf závislosti IT na T pro DýO a DýOT

9.3.4 Vyhodnocení testu hroznového oleje

Test oxidativní stability HrO byl proveden pouze pro 100 a 120 °C. Nízké hodnoty již při 100 °C nám ukázaly, že stabilita oleje bez antioxidantů byla velmi nízká. Mohlo to být i z důvodu, že se jednalo o olej rafinovaný, tedy čištěný i od přirozených antioxidantů. Také vysoký podíl nenasycených MK mohl mít na stabilitu oleje vliv. Výsledky testů byly zapsány do *Tab. 16* a graficky znázorněny na *Obr. 30*.

Tab. 16. Tabulka měření indukčních časů a v závislosti na teplotě HrO

| T [°C] | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|------------|--------|----------|----------|----------|--------------------|
| 100 | IT [h] | 1,48 | 1,73 | 1,56 | 1,59± 0,13 |
| | m [g] | 3,0199 | 3,0202 | 3,0852 | 3,04 ± 0,04 |
| 120 | IT [h] | 0,76 | 0,72 | 0,85 | 0,78 ± 0,07 |
| | m [g] | 3,1004 | 3,0701 | 2,99 | 3,09 ± 0,02 |



Obr. 30. Graf závislosti IT pro HrO

9.3.5 Vyhodnocení testů kokosového oleje

V testu metodou Rancimat byl použit komerční výrobek Kokosový Bio olej, který i když neobsahoval žádné přídavné antioxidanty, vykazoval nejvyšší oxidační stabilitu. Bylo to z důvodu, že tento olej obsahuje hlavně nasycené MK a ty jsou oxidačně stabilní. Při teplotách 100 a 120 °C nebyla naměřena žádná hodnota, přestože naše měření trvala až 45 h a při těchto teplotách by se indukční perioda projevila v mnohem pozdějším čase. Při teplotě 130 °C se podařilo stanovit hodnoty a byly zapsány do *Tab. 17*.

Tab. 17. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě KkO

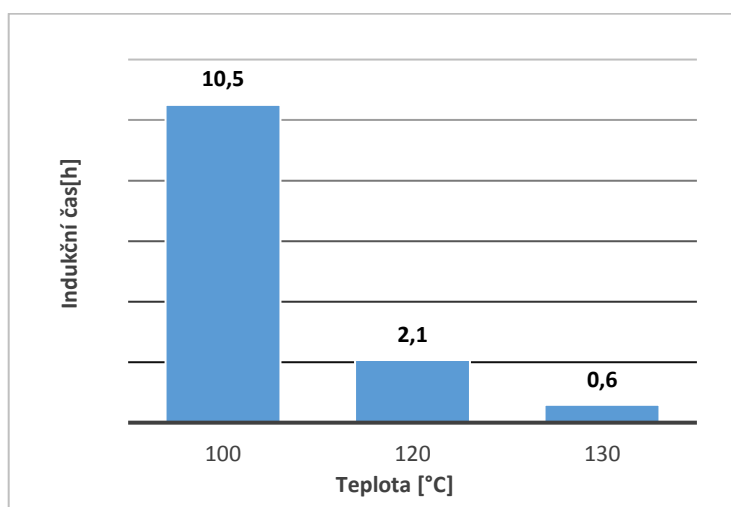
| T [°C] | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|------------|--------|----------|----------|----------|--------------------|
| 130 | IT [h] | 23,99 | 24,67 | 23,21 | 23,96± 0,73 |
| | m [g] | 3,0563 | 3,0457 | 3,0577 | 3,05 ± 0,01 |

9.3.6 Vyhodnocení testů konopného oleje

Analyzovaný KnO byl komerční výrobek zastabilizovaný antioxidantem. Při vyšších teplotách (120 a 130 °C) se odbarvoval ze zelené barvy do žluté a na konci testu vznikal tuhý gel. Při teplotě 100 °C byla indukční perioda při 10,5 h a při 130 °C pouze při 0,6 h. Olej má lepší stabilitu než lněný olej s antioxidantem, který měl IT při 100 °C 8,9. Výsledky jsou zaznačeny v Tab. 18 a znázorněny v grafu Obr. 31.

Tab. 18. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě KnO

| T [°C] | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|------------|--------|----------|----------|----------|--------------------|
| 100 | IT [h] | 10,62 | 10,45 | 10,45 | 10,51± 0,10 |
| | m [g] | 3,0488 | 3,0503 | 3,0392 | 3,05 ± 0,01 |
| 120 | IT [h] | 1,83 | 2,32 | N | 2,08 ± 0,35 |
| | m [g] | 2,9911 | 2,9866 | 3,0030 | 2,99 ± 0,01 |
| 130 | IT [h] | 0,31 | 0,46 | 0,99 | 0,59 ± 0,36 |
| | m [g] | 3,0254 | 3,0422 | 3,0267 | 3,03 ± 0,01 |



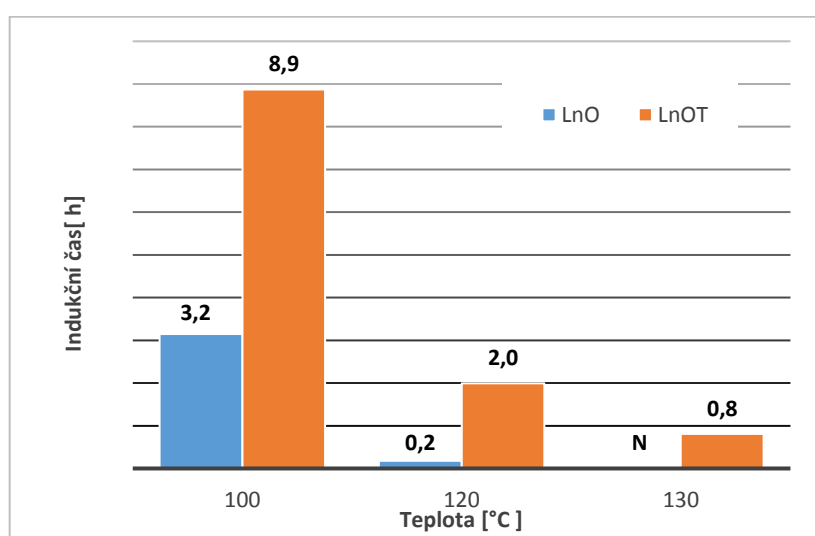
Obr. 31. Graf závislosti IT na T pro KnO

9.3.7 Vyhodnocení testů lněného oleje

K testování byly použity vzorky s A (LnOT) a bez antioxidantu jako LnO (surový, LZS olej). Lněný olej LZS má svoji přirozenou barvu hnědozelenou, která se při experimentu měnila ve světle žlutou. Při teplotě 100 °C se vzorek odbarvil po 3,8 h a při 120 °C byl již po 1,5 h zcela odbarven. Z Tab. 19 je patrné, že LnO má velmi malou indukční periodu při teplotě 120 °C, a proto nebyl při teplotě 130 °C podroben analýze. Graf výsledků je zobrazen na Obr. 32. Lněný olej je velmi vysychavý olej a velmi náchylný k oxidaci. Během měření vznikl polymer, což způsobilo problémy při čištění reakční nádoby.

Tab. 19. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě lněného oleje

| T [°C] | Typ oleje | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|--------|-----------|--------|----------|----------|----------|--------------------|
| 100 | LnO | IT [h] | 3,05 | 3,18 | 3,22 | 3,15± 0,09 |
| | | m [g] | 3,007 | 3,0174 | 3,0154 | 3,01 ± 0,01 |
| 100 | LnOT | IT [h] | 8,69 | 8,91 | 9,02 | 8,87 ± 0,17 |
| | | m [g] | 3,0012 | 3,0211 | 3,0020 | 3,01 ± 0,01 |
| 120 | LnO | IT [h] | 0,18 | 0,16 | 0,20 | 0,18 ± 0,02 |
| | | m [g] | 3,05 | 3,0043 | 3,00 | 3,02 ± 0,03 |
| 120 | LnOT | IT [h] | 1,94 | 2,04 | N | 1,99 ± 0,07 |
| | | m [g] | 3,1356 | 3,1826 | 3,11 | 3,14 ± 0,04 |
| 130 | LnO | IT [h] | N | N | N | N |
| | | m [g] | N | N | N | N |
| 130 | LnOT | IT [h] | 0,8 | 0,81 | 0,82 | 0,81 ± 0,01 |
| | | m [g] | 3,1093 | 3,038 | 3,09 | 3,08 ± 0,04 |



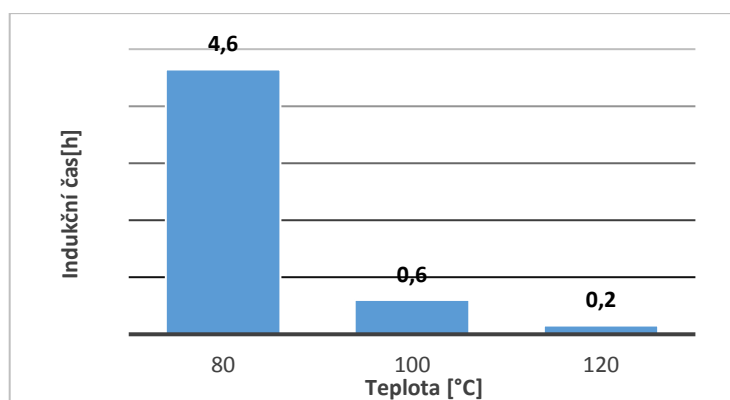
Obr. 32. Graf závislosti IT na T pro LnO a LnOT

9.3.8 Vyhodnocení testů mandlového oleje

Test zrychlené oxidace byl pro MaO upraven a experiment byl vykonán za nižších teplot (80, 100 a 120 °C). Surový, za studena lisovaný mandlová olej je velmi náchylný k oxidaci. Hodnoty z jednotlivých měření jsou uvedeny v *Tab. 20*. Hodnotu při teplotě 100 °C nelze zcela brát jako určující, jelikož se naměřila jako IT pouze u 1 vzorku. Při teplotě 120 °C byly naměřeny hodnoty IT dvě, ale byly velmi nízké. Graf výsledných indukčních period je na *Obr. 33*.

Tab. 20. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě MaO

| T [°C] | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|------------|--------|----------|----------|----------|-------------------|
| 80 | IT [h] | 4,82 | 4,58 | 4,53 | 4,64± 0,16 |
| | m [g] | 3,0072 | 3,0463 | 3,0319 | 3,03 ± 0,02 |
| 100 | IT [h] | N | 0,6 | N | 0,60 |
| | m [g] | 3,0231 | 3,0254 | 3,0299 | 3,03 ± 0,00 |
| 120 | IT [h] | 0,15 | N | 0,16 | 0,16± 0,01 |
| | m [g] | 3,0361 | 3,0283 | 3,0218 | 3,03 ± 0,01 |



Obr. 33. Graf závislosti IT na T pro MaO

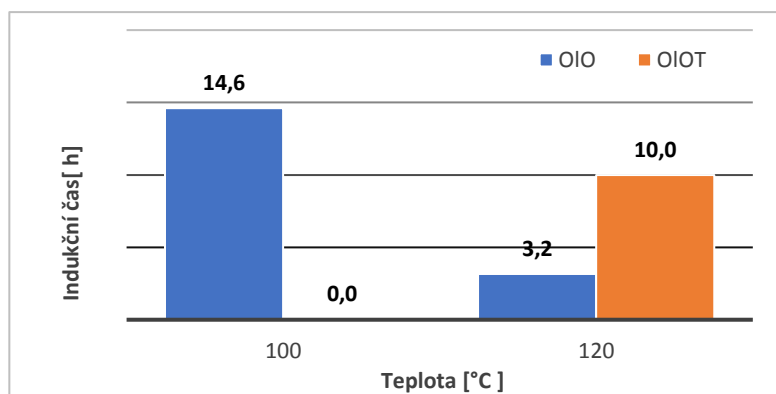
9.3.9 Vyhodnocení testů olivového oleje

Pro náš test byly použity dva typy oleje. První byl olivový olej za studena lisovaný (OIO) a druhý extra panenský olej Topvet (OIOT). Oby druhy olejů byly měřeny při teplotách 100, 120 a 130 °C, a to vždy se třemi vzorky pro každou teplotu. Naměřené hodnoty byly zprůměrovány a zapsány s odchylkou do *Tab. 21* a graficky znázorněny na *Obr. 34*. Během testu byla pozorována změna barvy oleje, která byla původně zelená. Při dlouhodobém měření byl olej zcela odbarven. Z *Tab. 21* je patrné, že mnoho indukčních period nebylo zaznamenáno.

Tab. 21. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě OIO a OIOT

| T [°C] | Typ oleje | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|--------|-----------|--------|----------|----------|----------|--------------------|
| 100 | OIO | IT [h] | 14,99 | 14,28 | 14,5 | 14,59± 0,36 |
| | | m [g] | 3,0495 | 3,0462 | 3,035 | 3,04 ± 0,01 |
| 100 | OIOT | IT [h] | N | N | N | N |
| | | m [g] | 3,0546 | 3,1055 | 3,0554 | 3,07 ± 0,03 |
| 120 | OIO | IT [h] | N | 3,15 | N | 3,15 ± 0,00 |
| | | m [g] | 3,0118 | 3,0455 | 3,01 | 3,02 ± 0,02 |
| 120 | OIOT | IT [h] | N | 10,02 | 9,95 | 9,99 ± 0,05 |
| | | m [g] | 2,9844 | 2,9756 | 2,96 | 2,97 ± 0,01 |
| 130 | OIO | IT [h] | N | N | N | N |
| | | m [g] | 3,1188 | 3,0086 | 3,04 | 3,06 ± 0,06 |
| 130 | OIOT | IT [h] | N | N | N | N |
| | | m [g] | 3,098 | 3,1132 | 3,04 | 3,08 ± 0,04 |

Vyhodnocení testu bylo porovnáno s literaturou [55] na základě druhu olivového oleje a jeho složení. Jejich IT neboli OSI pro olivový olej LSZ byla 15,6 h a naše hodnota OIO byla 14,6 h pro 100 °C. Pro stejnou teplotu, ale extra panenský olivový olej byla IT 55,1 h a naše hodnota OiOT nebyla vyhodnocena. Přístroj byl po 40 h vypnut, jelikož nám ještě nebylo známo, že tento test by měl trvat nejméně 56 hod. Pro teplotu 120 °C byla dle literatury 3,4 h a náš výsledek OIO byl 3,2 h. Hodnota dle studie [55] 11,2 h a naše měření OIOT 10 h. Pro teplotu 130 °C byly hodnoty vyčteny pouze z literatury, protože naše měření při této teplotě nevykázalo žádnou změnu vodivosti. Podle studie [55] byl OSI pro olivový LZS 1,6 h a pro extra panenský 5 h. Z testu vyplívá, že naše hodnoty byly podobné testu v literatuře a pravděpodobně mohly obsahovat srovnatelné látky chránící olej před oxidací. Neprovedené testy našeho měření mohly být z důvodu nedostatečných zkušeností s přístrojem Rancimat.



Obr. 34. Graf závislosti IT na T pro OIO a OIOT

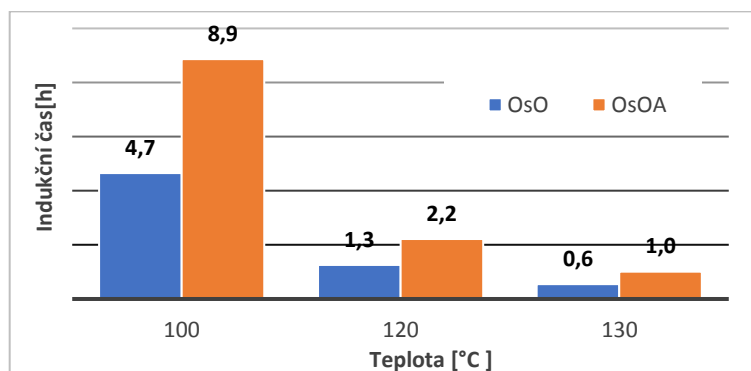
9.3.10 Vyhodnocení testů ostropestřecového oleje

Pro metodu stability oleje byly vybrány vzorky oleje z ostropestřece mariánského LZS. Oba druhy byly stejného složení i druhu a pocházely ze stejné šarže oleje. Do druhého vzorku byl navíc přidán antioxidant (A), který byl kombinací vitamínu E a extraktu z rozmarýnu. Oleje byly testovány při teplotách 100, 120 a 130 °C a zapsány do *Tab. 22*. Závislost teploty na velikosti indukční periody byla znázorněna na *Obr. 35*. *Graf závislosti IT na T pro OsO a OsOA* *Obr. 35*.

Tab. 22. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě OsO a OsOA

| T [°C] | Typ oleje | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|--------|-----------|--------|----------|----------|----------|---------------------|
| 100 | OsO | IT [h] | 4,51 | 4,65 | 4,81 | 4,66± 0,15 |
| | | m [g] | 3,0092 | 3,0407 | 3,0114 | 3,02 ± 0,02 |
| 100 | OsOA | IT [h] | 9,07 | 8,25 | 9,28 | 8,87 ± 0,54 |
| | | m [g] | 3,0193 | 3,0481 | 3,0208 | 3,03 ± 0,02 |
| 120 | OsO | IT [h] | 1,23 | 1,28 | 1,26 | 1,26 ± 0,003 |
| | | m [g] | 3,0411 | 3,0837 | 3,02 | 3,05 ± 0,03 |
| 120 | OsOA | IT [h] | 2,18 | 2,18 | 2,28 | 2,21 ± 0,06 |
| | | m [g] | 3,0947 | 3,0745 | 3,03 | 3,07 ± 0,08 |
| 130 | OsO | IT [h] | 0,55 | 0,56 | 0,55 | 0,55 ± 0,01 |
| | | m [g] | 3,0921 | 3,0265 | 3,14 | 3,09 ± 0,06 |
| 130 | OsOA | IT [h] | 1 | 1 | 1,03 | 1,01 ± 0,02 |
| | | m [g] | 3,0379 | 3,132 | 2,97 | 3,05 ± 0,08 |

Stabilita oleje ze semen ostropestřce byla vyjádřena jako doba indukce oxidace dle studie [33] 8,75 a 4,55 h. při 100 °C a průtoku 20 l/h. s antioxidantem a bez. Oxidační stabilita vyjádřená jako IT byla při 100 °C po OsOA 8,87 h a pro OsO bez A 4,66 h. při porovnání výsledků e studií lze říci, že olej byl obdobný a mohl by být i od stejného dodavatele. Oleje zabezpečené s A byly 2x stabilnější než oleje bez A. Jako antioxidant byl použit vitamin E v koncentraci 0,1 % a CO₂ extrakt z rozmarýnu v koncentraci 0,1 %.



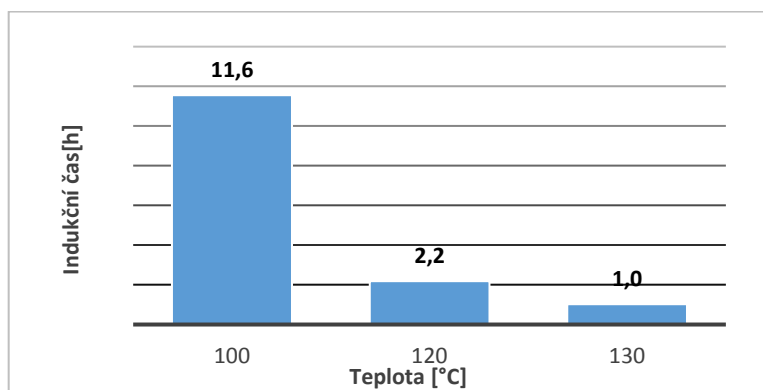
Obr. 35. Graf závislosti IT na T pro OsO a OsOA

9.3.11 Vyhodnocení testů sezamového oleje

Analyzovaný vzorek SeO byl olej LZS, bez přidaného antioxidantu a dle *Tab. 23* patří k olejům, které nejsou příliš náchylné k oxidaci. Z grafu na *Obr. 36* je patrné, že příliš vysoká teplota může ovlivnit její urychlení.

Tab. 23. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě SeO

| T [°C] | | 1.měření | 2.měření | 3.měření | PR±SMVO |
|--------|--------|----------|----------|----------|--------------------|
| 100 | IT [h] | 11,43 | 11,45 | 11,77 | 11,55± 0,19 |
| | m [g] | 3,0145 | 3,0167 | 3,0027 | 3,01 ± 0,01 |
| 120 | IT [h] | 2,18 | 2,18 | 2,18 | 2,18 ± 0,00 |
| | m [g] | 3,0008 | 2,9983 | 3,0127 | 3,00 ± 0,01 |
| 130 | IT [h] | 1 | 1,03 | 1,04 | 1,02 ± 0,02 |
| | m [g] | 3,0906 | 3,0985 | 3,09 | 3,09 ± 0,00 |



Obr. 36. Graf závislosti IT na T pro SeO

9.3.12 Vyhodnocení testů šípkového oleje, rakytníkového a ricinového oleje

Testy zrychlené oxidace prováděné se vzorky olejů šípkovými, rakytníkovými a ricinovými při různých teplotách neprokázaly žádnou vodivostní změnu.

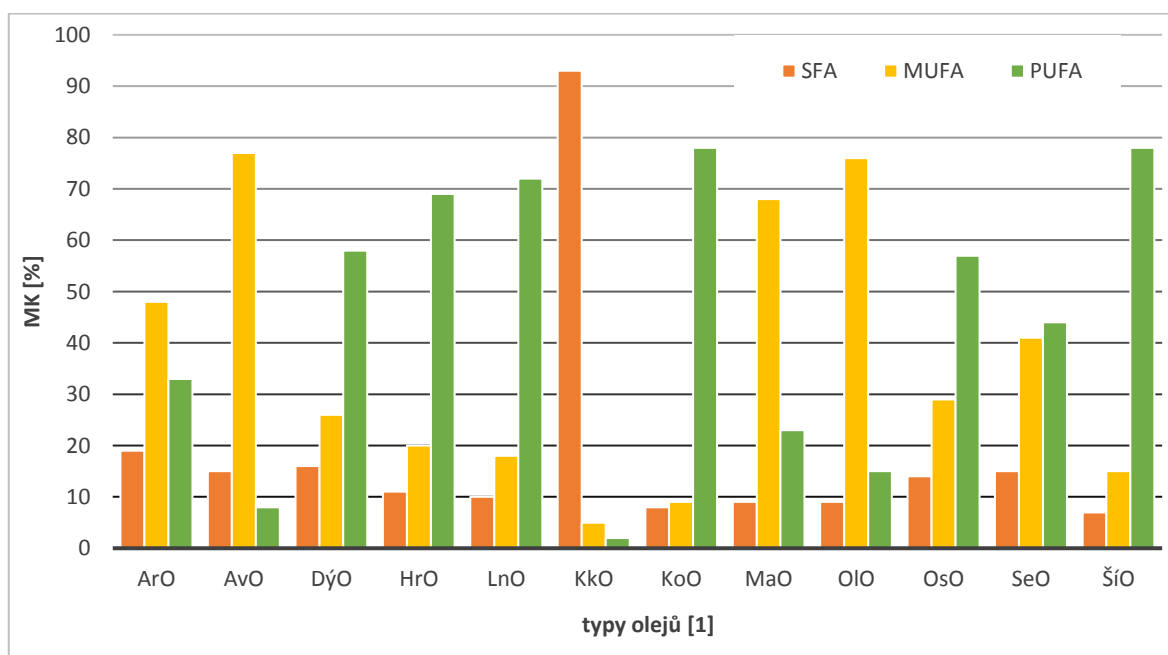
Šípkový olej z jader při analýze velmi intenzivně pění a jeho oranžovorůžová barva se pomaleji měnila při teplotě 100 °C do žluté než při teplotě vyšší. Čas indukční periody nešel odečíst ani při teplotě 80 °C a ve 120 °C se nezaznamenala žádná hodnota jak pro ŠíO, tak pro RaO. Rakytníkový olej při teplotě 130 °C u jednoho ze tří měření vykázal periodu ve 3 min, ale jelikož to byla jediná hodnota měření, nelze ji považovat za určující. Ricinový olej taky jako ŠíO měnil barvu během experimentu. Z původní čiré barvy se změnil ve žlutou a ke konci měření měl citrónové zbarvení.

9.4 Celkový přehled měření oxidační stability

Stanovení oxidační stability olejů je důležitý parametr kvality oleje. Nejnížší stabilitu vykazují oleje, které mají velký obsah polyenových MK, a naopak nejvyšší stabilitu oleje s nasycenými kyselinami. Olej s největším podílem SFA byl dle tabulky a grafu kokosový olej s 93 % a druhý byl arganový olej. Oleje nenasyčené, které obsahovaly převážně kyselinu olejovou byly avokádový s 77 % a olivový s 76 %. Polyenové MK měl ve svém složení nejvíce šípkový a konopný olej s 78 % a lněný olej s 72 % viz *Tab. 24* a *Obr. 37*.

Tab. 24. Složení vzorků olejů dle nasycenosti

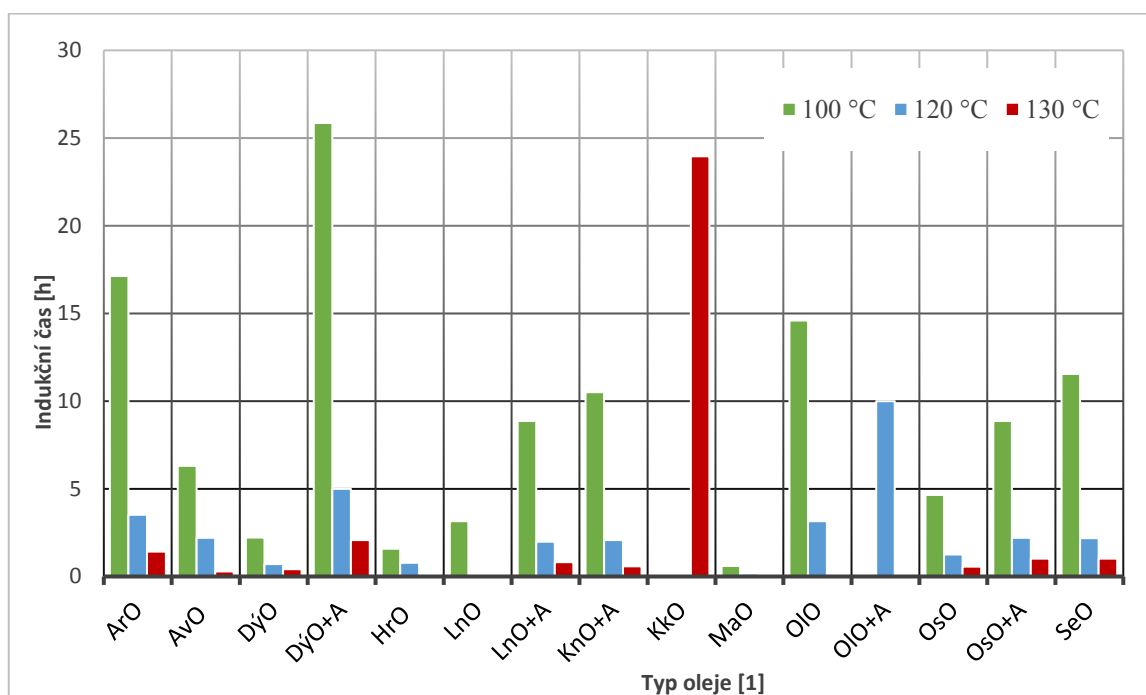
| MK / olej [%] | ArO | AvO | DýO | HrO | LnO | KkO | KnO | MaO | OIO | OsO | SeO | ŠíO |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| SFA | 19 | 15 | 16 | 11 | 10 | 93 | 8 | 9 | 9 | 14 | 15 | 7 |
| MUFA | 48 | 77 | 26 | 20 | 18 | 5 | 9 | 68 | 76 | 29 | 41 | 15 |
| PUFA | 33 | 8 | 58 | 69 | 72 | 2 | 78 | 23 | 15 | 57 | 44 | 78 |
| UFA | 81 | 85 | 84 | 89 | 90 | 7 | 87 | 91 | 91 | 86 | 85 | 93 |



Obr. 37. Porovnání složení olejů dle jejich nasycenosti

Důležitou roli hraje i procento celkových UFA a SFA a jejich poměr. Nejlépe byl stabilní kokosový olej, který díky SFA nepotřebuje přidávat žádné antioxidanty. Velmi dobrou stabilitu vykazoval i arganový olej bez antioxidantů a z grafu na *Obr. 37* je viditelné, že měl jako druhý nejvíce nasycených MK. V analýze byly zkoumány oleje zabezpečené antioxidanty a bez. Rozdílné hodnoty byly nejvíce patrné u oleje dýňového.

Dýňový olej Topvet, do kterého bylo přidáno 0,4 % antioxidantu (0,2 % vitamínu E a 0,2 % 14% extraktu z rozmarýnu) vykazoval při teplotě 100 °C mnohonásobně vyšší stabilitu než olej DýO při stejné teplotě bez antioxidantu. Z toho vyplývá, že množství antioxidantů v komerčním výrobku je dostatečné a přirozených antioxidantů v našem vzorku DýO bylo velmi málo. I v dalších komerčních olejích (konopný a lněný) bylo 0,4 % antioxidantu a v ostepestřecovém bylo 0,2 % A (v poměru 1:1) a ty také vykazovaly vyšší oxidační stabilitu než oleje bez antioxidantů. Při porovnání PUFA vzorků s indukční periodou vyplývá, že u oleje lněného (LnO) při teplotách vyšších a u oleje šípkového při všech analyzovaných teplotách nebyl zaznamenán žádný indukční čas. Tyto oleje, bez antioxidantů a s velkou nenasyceností (více než jedna dvojná vazba), by mohly být málo stabilní vůči oxidaci, ale bez dostatečného množství naměřených dat to nelze jednoznačně říci. Naopak kokosový olej, který obsahoval převážně SFA, byl velmi stabilní a jeho indukční perioda při teplotě 130 °C byla 24 h. Celkový přehled závislosti IT na T je v Tab. 25 a na Obr. 38.



Obr. 38. Přehledný graf závislosti IT na T pro vzorky olejů

Použití vyšší teploty pro stanovení oxidační stability snižuje rozdíly mezi testovanými oleji a také účinnost antioxidantu. Podle výsledků získaných v této studii je složení mastných kyselin vnitřním faktorem, který má největší vliv na oxidační stabilitu olejů. U olejů s podobným složením MK měly na oxidační stabilitu významný vliv i další faktory, zejména obsah antioxidantů u oleje lněného, dýňového a hroznového (rafinovaný bez A).

V našem experimentu jsme sledovali vliv teploty na indukčním čase, ale je taky možnost přidat další parametr, a to množství probublávaného vzduchu. Ve všech případech našeho měření byl průchod vzduchu vzorkem shodný a to 20 l/h.

Tab. 25. Přehled měření indukčních časů olejů v závislosti na teplotách

| Typ oleje | 100 °C IT[h] | 120 °C IT[h] | 130 °C IT[h] |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ArO | 17,1 | 3,5 | 1,4 |
| AvO | 6,3 | 2,2 | 0,3 |
| DýO | 2,2 | 0,7 | 0,4 |
| DýO+A | 25,9 | 5,0 | 2,1 |
| HrO | 1,6 | 0,8 | N |
| LnO | 3,2 | N | N |
| LnO+A | 8,9 | 2,0 | 0,8 |
| KnO+A | 10,5 | 2,1 | 0,6 |
| KkO | N | N | 24,0 |
| MaO | 0,6 | 0,2 | N |
| OIO | 14,6 | 3,2 | N |
| OIO+A | N | 10,0 | N |
| OsO | 4,7 | 1,3 | 0,6 |
| OsO+A | 8,9 | 2,2 | 1,0 |
| SeO | 11,6 | 2,2 | 1,0 |

ZÁVĚR

Rostlinné oleje mají díky svému složení takové vlastnosti, které jsou velmi prospěšné pro lidskou pokožku. Mohou být využívány jako emolienty či okluziva. Jsou zdrojem důležitých mastných kyselin, a proto se stále více uplatňují v kosmetických přípravcích. Diplomová práce se zabývá sledováním oxidace kosmetických olejů. Byly vybrány převážně oleje lisované za studena, ale také rafinované nebo extrahované. Pro zjištění oxidační změny v olejích byly použity metody plynové chromatografie, stanovení peroxidového čísla a metoda zrychlené oxidace pomocí přístroje Rancimat 892.

Nejprve byly vzorky podrobeny kvantitativní a kvalitativní analýze mastných kyselin pomocí plynového chromatografu s FID. Většina vzorků odpovídala specifikaci v certifikátech od dodavatelů viz přílohy P I–XIII a shodovala se i s literaturou. Největší podíl nasycených kyselin (93 %) obsahoval kokosový olej, který je díky tomuto složení při pokojové teplotě v pevném stavu. Nejvíce moneových MK bylo v olivovém a avokádovém oleji (77 %) a polyenových MK v konopném a šípkovém oleji (78 %). Celkově nejvíce nenasycených mastných kyselin obsahoval šípkový olej (93 %) následován olivovým a mandlovým olejem (91 %).

Peroxidové číslo patří mezi běžné ukazatele určující kvalitu oleje. S rostoucí hodnotou PČ klesá jeho kvalita. V naší analýze většina komerčních olejů a ostropestřecový olej s antioxidantem jen mírně překročily hodnoty stanovené v certifikátech, a to hlavně díky extrémním skladovacím podmínkám. Největší nárůst peroxidového čísla měl za 4 měsíce skladování olivový (199 mEqO₂/kg) a dýňový (180 mEqO₂/kg) olej LZS, kdy jeho hodnota vzrostla více jak desetinásobně. U těchto olejů bylo provedeno měření i po dalších 2 měsících a hodnota jejich peroxidového čísla dále narůstala. Z toho lze odvodit, že se i nadále v oleji tvořily hydroperoxydy (primární oxidační produkty). Nižší hodnoty peroxidových čísel lze zdůvodnit vyšším obsahem antioxidantů v oleji nebo jejich stabilitou vůči oxidaci.

Čím více je v oleji nenasycených kyselin, tím méně je olej stabilní. Přírodní oleje obsahují řadu přirozených antioxidačních látek, které se po delším čase z oleje vytrácejí. Je proto nezbytné tyto látky do kosmetických olejů a kompozic přidávat. Pokud olej obsahuje pouze nasycené oleje, jako kokosový olej, je přirozeně stabilní a antioxidační látky se do něj nepřidávají. V poslední době je stále větší poptávka po bio a přírodních přípravcích v kosmetice. Stále se hledají nové přírodní zdroje a antioxidanty ke stabilizování olejů vůči

oxidaci. Jejich vlastnosti a chování v olejích je žádoucí sledovat, zvláště díky jejich pachům a zbarvení. Antioxidanty nejenom prodlouží dobu uskladnění oleje, ale i příznivě ovlivní další nežádoucí změny. V našem experimentu byl ke všem olejům (Topvet a A) vždy přidán vitamin E a 14% extrakt z rozmarýnu v různém poměru. Nejméně bylo přidáno do ostropestřecového oleje (0,2 % v poměru 1:1) a dvojnásobek do komerčních olejů. V přístroji Rancimat byla analyzována jejich stabilita při různých teplotách. Pokud se zvolila špatná teplota, případně i průtok vzduchu, nemusel být experiment vůbec vyhodnocen. Pro oleje s A byla nelepší stabilita u dýňového oleje Topvet při 100 °C, kdy byla jeho indukční perioda IT 25,9 h, ale pro 120 °C bylo IT 5 h. Pro olivový olej Topvet nebyla hodnota IT při 100 °C vůbec naměřena, ale pro 120 °C to bylo 10 h. Z tohoto měření je vidět, že mohl být olivový olej 2× stabilnější, ale toto tvrzení nelze z tak malého počtu výsledků odvozovat. Vzorky olejů bez antioxidantů byly LZS, rafinované a extrahované (rakytníkový) a při 100 °C byl nejvíce stabilní arganový (IT 17,1 h) a olivový olej (IT 14,6 h). Stabilitu těmto olejům zaručuje obsah jejich MK, jelikož mají více moneových nežli polyenových MK a arganový má i po kokosovém oleji nejvíce nasycených MK. Naopak nejnižší změřenou stabilitu měl hroznový olej, který byl rafinovaný a mohl mít i málo antioxidantů. Nasvědčovalo tomu i peroxidové číslo.

Měření oxidační stability olejů přístrojem Rancimat je metoda, která se prokázala jako rychlá a přehledná, především díky mnoha datům vyhodnoceným počítačem. Metodu trochu znevýhodňuje nezbytné čištění různých součástí a reakčních nádobek, zvláště když olej polymeruje. Pro řadu výrobců kosmetiky by ale mohl být užitečným pomocníkem při výběru vhodných olejových surovin a při volbě antioxidantů i jejich účinků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUBSKÁ, L. a J. POKORNÝ. *Technologie tuků*. Vyd. 1. Praha: SNTL, 1986, 450 s.
- [2] KRS, V. *Materiály*. Vyd. 1. Praha: Informatorium, 2001. ISBN 80-86073-73-4.
- [3] ZAJÍC, J. a M. BAREŠ. *Chemie a technologie tuků*. Vyd. 1. Praha: MON, 1988, 244 s.
- [4] VELÍŠEK, J. a J. HAJŠLOVÁ. *Chemie potravin*. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009. ISBN 978-80-86659-17-6.
- [5] SHAHIDY, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6.vydání. John Wiley & Sons, 2005, -. ISBN 978-1-60119-121-2.
- [6] O'BRIEN, R.D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2004, 592 s. ISBN 0849315999.
- [7] MANCINI, A. Biological and Nutritional Properties of Palm Oil and Palmitic Acid: Effects on Health. *Molecules* [online]. 2015, (20), 17339-17361 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.3390/molecules200917339.
- [8] IBURG, A. *Lexikon octů a olejů: původ, chuť, použití, recepty*. 1. vyd. Dobřejiovice: Rebo Productions, 2004. ISBN 80-7234-382-3.
- [9] KADLEC, P., K. MELZOCH a M. VOLDŘICH. *Co byste měli vědět o výrobě potravin?: technologie potravin*. Vyd. 1. Ostrava: Key Publishing, 2010, 536 s. Monografie. ISBN 978-80-7418-051-4.
- [10] Pozor na arganový olej, extrahovaný chemicky. *Energiezivota.com* [online]. Arganeol, 2015 [cit. 2019-05-02]. Dostupné z: <https://www.energiezivota.com/novinky/pozor-na-arganovy-olej-extrahovany-chemicky/>
- [11] PATZELT, A. In vivo investigations on the penetration of various oils and their influence on the skin barrier. *Skin Res Technol.* [online]. 2012, 18(3), 364-369 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1111/j.1600-0846.2011.00578.

- [12] LIN, T. Anti-inflammatory and skin barrier repair effects of topical application of some plant oils. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2018, 19(1), 70 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.3390/ijms19010070.
- [13] CORREA, M.C.M. Molecular interactions of plant oil components with stratum corneum lipids correlate with clinical measures of skin barrier function. *Dermatol.* [online]. 2014, 23(1), 39-44 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1111/exd.12296.
- [14] GUILLAUME, D. a Z. CHARROUF. Argan oil and other argan products: Use in dermocosmetology. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* [online]. 2011, (113), 403-408 [cit. 2019-04-01]. DOI: doi:10.1002/ejlt.201000417.
- [15] <https://www.topvet.cz/pece-o-plet/luxusni-pletove-oleje/039-arganovy-olej>. *Topvet.cz* [online]. b.r. [cit. 2019-04-01].
- [16] *Argania spinosa* - argánie trnitá. *Botany.cz* [online]. b.r. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://botany.cz/cs/argania-spinosa/>
- [17] TAN, C.X., G.H. CHONG, H. HAMZAH a H.M. GHAZALI. Characterization of Virgin Avocado Oil Obtained via Advanced Green Techniques. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* [online]. 2018 [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1002 / ejlt.201800170.
- [18] FORERO-DORIA, O., M.F. GARCÍA a C.E. VERGARA. Thermal analysis and antioxidant activity of oil extracted from pulp of ripe avocados. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. Print ISSN, 2017, (130), 959–966 [cit. 2019-04-01]. DOI: org.proxy.k.utb.cz/10.1007/s10973-017-6488-9.
- [19] MURKOVIC, M. Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil. *Food Chemistry* [online]. 2004, (84), 359-365 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1016/S0308-8146(03)00240-1.
- [20] SYROVÝ, V. *Tajemství kosmetiky*. První vydání. Ahomi, s.r.o., 2015, 206 s. ISBN 978-80-903137-7-4.
- [21] MURKOVIC, M. Variability of fatty acid content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* L.). *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung* [online]. 1996, (203), 216-219 [cit. 2019-04-22].

- [22] MATTHÄUS, . Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* [online]. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2008, (110), 645-650 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1002 / ejlt.200700276.
- [23] HASHEMI, S.M. Heating, microwave and UV irradiation effects on oxidative stability of Sardasht red grape (*Vitis vinifera* cultiv. Sardasht) seed oil. *J Food Sci Technol* [online]. 2017, (52), 1341-1347 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1111/ijfs.13421.
- [24] VEIT, M. *Léčivá kosmetika z přírody: jak si vyrobit hojivé masti, oleje a esence*. 1. vyd. Praha: Grada, 2014. ISBN 978-80-247-4586-2.
- [25] Ochranný faktor olejů. *Bioaromakosmetika.cz* [online]. b.r. [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <https://www.bioaromakosmetika.cz/magazin/rostlinne-oleje/SPF-oleju>
- [26] TAUFEROVÁ, A. *Technologie a hygiena potravin rostlinného původu I., II.* Vyd. 1. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2014. ISBN 978-80-7305-692-6.
- [27] Len setý. *Bylinkopedie* [online]. b.r. [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: <https://bylinkopedie.cz/len-sety/>
- [28] *Mandlový olej* [online]. b.r. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://www.bioaromakosmetika.cz/magazin/mandlovy-olej>
- [29] VALÍČEK, P. a E. HAVELKA. *Rakytník řešetlákový: rostlina budoucnosti*. Benešov: Start, 2008. ISBN 978-80-86231-44-0.
- [30] MUTLU, H. a M.A. MEIER. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* [online]. 2010, (112), 10-30 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://onlinelibrary-wiley-com.proxy.k.utb.cz/doi/10.1002/ejlt.200900138>
- [31] Botany.cz: ricinus-communis. *Botany.cz* [online]. b.r. [cit. 2019-04-01]. Dostupné z: <https://botany.cz/cs/ricinus-communis/>
- [32] PREEDY, V.R., R.R. WATSON a B. VINOOD. *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention* [online]. Elsevier, 2011 [cit. 2019-04-13]. ISBN 978-0-12-375689-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpNSHDP001/nuts-seeds-in-health/nuts-seeds-in-health>

- [33] KOLÁČKOVÁ, P., G. RŮŽIČKOVÁ, T. GREGOR a E. ŠIŠPEROVÁ. Quick method (FT-NIR) for the determination of oil and major fatty acids content in whole achenes of milk thistle (*Silybum marianum* (L.)). *J. Sci. Food Agric.* [online]. 2015, (95), 2264-2270 [cit. 2019-04-13]. DOI: 10.1002 / jsfa.6945.
- [34] DAR, A.A. a N. ARUMUGAM. Lignans of sesame: purification methods, biological activities and biosynthesis. *Bioorganic Chemistry* [online]. 2013, (50), 1-10 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1016/j.bioorg.2013.06.009.
- [35] ILYASOĞLU, H. Characterization of Rosehip (*Rosa canina* L.) Seed and Seed Oil. *International Journal of Food Properties* [online]. 2014, 17(7), 1591-1598 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1080/10942912.2013.777075.
- [36] KILCAST, D. a P. SUBRAMANIAM. *Stability and Shelf-Life of Food* [online]. Woodhead Publishing, 2000 [cit. 2019-04-07]. ISBN 978-1-85-573658-0.
- [37] KAMAL - ELDIN, A. a J. POKORNÝ. Analysis of Lipid Oxidation. *American Oil Chemists' Society Press.* [online]. Champaign, Illinois, 2005 [cit. 2019-04-09].
- [38] YANG, Y. Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil oxidative stability. *Industrial Crops and Products* [online]. 2016, (80), 141-147 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.11.044.
- [39] SABOLOVÁ, M., A. JOHANIDESOVÁ a E. HASALÍKOVÁ. Relationship between the composition of fats and oils and their oxidative stability at different temperatures, determined using the Oxipres apparatus. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 2017.
- [40] PRZYBYLSKI, R. A Rapid Method for Determining the Oxidative Stability of Oils Suitable for Breeder Size Samples. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2013, 7(90), 933-939 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1007/s11746-013-2240-1.
- [41] DOBARGANES ET AL., . Analysis of lipid hydroperoxides. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* [online]. 2002, (104), 420-428 [cit. 2019-04-22]. DOI: 10.1002 / 1438-9312 (200207).

- [42] Rancimat. In: *Metrohm.com* [online]. b.r. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.metrohm.com/cs-cz/produkty/mereni-stability/rancimat/>
- [43] *ISO 6886 : 2016 (E)*. 3.vydání. Geneva, 2016. Dostupné také z: <https://www.sis.se/api/document/preview/920182/>
- [44] SYMONIUK, E. Comparison of the oxidative stability of linseed (*Linum usitatissimum* L.) oil by pressure differential scanning calorimetry and Rancimat measurements. *Journal of Food Science and Technology* [online]. 2016, 53(11), 3986-3995 [cit. 2019-05-13]. DOI: 10.1007/s13197-016-2398-2.
- [45] TINELLO, F. Comparison of Oxitest and Rancimat methods to evaluate the oxidative stability in frying oils. *European Food Research and Technology* [online]. 2018, (244), 747–755 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1007/s00217-017-2995-y. ISSN 1438-2385.
- [46] RUEDA, A., I. SEIQUER, M. OLALLA a R. GIMÉNEZ. Characterization of Fatty Acid Profile of Argan Oil and Other Edible Vegetable Oils by Gas Chromatography and Discriminant Analysis. *Journal of Chemistry* [online]. Hindawi Publishing Corporation, 2014, (8) [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/843908>
- [47] SUN-WATERHOUSE, D., S.S., PENIN-PEYTA A a S.S. WADHWA. Storage Stability of Phenolic-Fortified Avocado Oil Encapsulated Using Different Polymer Formulations and Co-extrusion Technology. *Food Bioprocess Technol* [online]. 2012, (5), 3090 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <https://doi-org.proxy.k.utb.cz/10.1007/s11947-011-0591-x>
- [48] ALIAKBARZADEH, G., H. SERESHTI a H. PARASTAR. *Fatty acids profiling of avocado seed and pulp using gas chromatography–mass spectrometry combined with multivariate chemometric techniques* [online]. Springer Berlin Heidelberg, 2016, (13), 1905-1913 [cit. 2019-04-13]. DOI: [org.proxy.k.utb.cz/10.1007/s13738-016-0907-x](https://doi-org.proxy.k.utb.cz/10.1007/s13738-016-0907-x).
- [49] PONTOH, J. Gas Chromatographic Analysis of Medium Chain Fatty Acids in Coconut Oil. *Journal Pure App. Chem. Res* [online]. 2016, 5(3), 157-161 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.21776/ub.jpacr.2016.005.03.255. ISSN 2541 – 0733.

- [50] PATEL, . Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production. *Lipid Insights* [online]. 2016, 9, 1-12 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.4137/LPI .S40233.
- [51] SYMONIUK, E. Impact of Selected Chemical Characteristics of Cold-Pressed Oils on their Oxidative Stability Determined Using the Rancimat and Pressure Differential Scanning Calorimetry Method. *Food Analytical Methods* [online]. 2018, (11) [cit. 2019-04-15].
- [52] SATHE, S.K. Fatty Acid Composition of California Grown Almonds. *Journal Food of Science* [online]. 2008, 73(9), 607-614 [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2008.00936.x.
- [53] MEDDEB, W. Tunisian Milk Thistle: An Investigation of the Chemical Composition and the Characterization of Its Cold-Pressed Seed Oils. *International Journal Molecular Sciences* [online]. 2017, 18(12) [cit. 2019-04-25]. DOI: 10.3390/ijms18122582.
- [54] HASANOV, J. The influence of particle size on supercritical extraction of dog rose (*Rosa canina*) seed oil. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* [online]. 2019, (31), 140-143 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1016/j.jksues.2018.04.004.
- [55] FARHOOSH, R. Evolution of oxidative values during kinetic studies on olive oil oxidation in the rancimat test. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2014, 91(2), 281-293 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1007/s11746-013-2368-z.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-------------------|---|
| MK | Mastná kyselina. |
| TAG | Triacylglycerol. |
| SFA | Saturated Fatty Acids, nasycené mastné kyseliny. |
| MUFA | Mono Unsaturated Fatty Acids, monoenové nenasycené mastné kyseliny. |
| PUFA | Poly Unsaturated Fatty Acids, polyenové nenasycené mastné kyseliny. |
| UFA | Unsaturated Fatty Acids, nenasycené mastné kyseliny. |
| R• | Volný radikál mastné kyseliny. |
| H• | Vodíkový radikál. |
| RH | Uhlovodíkový řetězec. |
| RO ₂ • | Peroxylový radikál. |
| RO ₂ H | Hydroperoxid. |
| A | Antioxidant. |
| BHA | Butylovaný hydroxyanisol. |
| BHT | Butylovaný hydrotoluen. |
| ER | Extrakt z rozmarýnu. |
| OxS | Oxidační stabilita. |
| OSI | Oxidační stabilizační index. |
| IT | Indukční čas (perioda). |
| T | Teplota. |
| PČ | Peroxidové číslo. |
| AnČ | Anisidinové číslo. |
| Totox | Hodnota celkové oxidace. |
| TBA | Thiobarbiturové číslo. |
| KO | Kontrolní vzorek (slunečnicový olej). |

| | |
|---|---|
| AOCS | American Oil Chemists'Society. |
| IUPAC | Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii. |
| ISO | Mezinárodní organizace pro normalizaci. |
| ArO | Arganový olej. |
| AvO | Avokádový olej. |
| DýO, DýOT | Dýňový olej, Dýňový olej Topvet. |
| HrO | Hroznový olej. |
| KkO | Kokosový olej Topvet. |
| KnO | Konopný olej Topvet. |
| LnO, LnOT | Lněný olej, Lněný olej Topvet. |
| MaO | Mandlový olej. |
| RaO | Rakytníkový olej. |
| RiO | Ricinový olej. |
| OIO, OIOT | Olivový olej, Olivový olej Topvet. |
| OsO, OsOA | Ostropestřecový olej, Ostropestřecový olej s antioxidantem. |
| SeO | Sezamový olej. |
| ŠíO | Šípkový olej. |
| FAME | Fatty acid methyl ester, Methylester mastné kyseliny. |
| FID | Plamenoionizační detektor. |
| PR | Průměr. |
| SMVO | Směrodatná výběrová odchylka. |
| CO ₂ | Oxid uhličitý. |
| NaCl | Chlorid sodný. |
| KI | Jodid draselný. |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | Thiosíran sodný. |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | Dichroman draselný. |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1. Pozice MK v TAG pro rostlinné oleje [7] | 14 |
| Obr. 2. Struktura kyseliny linolové a její zápis..... | 15 |
| Obr. 3. Typy vzorců kyselin palmitové a stearové | 16 |
| Obr. 4. Nerezový lis na olej [10] | 17 |
| Obr. 5. Pleťový olej z arganie trnité a část stromu Argania Spinosa [15; 16] | 19 |
| Obr. 6. Linun usitattissimum – Len setý [27] | 22 |
| Obr. 7. Ricinus communis – skočec obecný [31] | 24 |
| Obr. 8. Reakce antioxidantů | 30 |
| Obr. 9. Měřicí sestava Rancimatu (schema) a přístroj Rancimat [42]..... | 35 |
| Obr. 10. Ukázka ze studie – vyhodnocení oxidace lněného oleje při 110 °C [44].... | 36 |
| Obr. 11. Přístroj Rancimat Profesional 892 v provozu při měření | 42 |
| Obr. 12. Popis reakčních a měřicích nádob pro potřebu měření [42]..... | 46 |
| Obr. 13. Vyhodnocení signálů standardu SUPELCO™37 v programu CSW32..... | 47 |
| Obr. 14. Zastoupení MK v ArO | 48 |
| Obr. 15. Zastoupení MK v AvO | 49 |
| Obr. 16. Zastoupení MK v DýO | 50 |
| Obr. 17. Zastoupení MK v HrO | 51 |
| Obr. 18. Zastoupení MK v KkO | 52 |
| Obr. 19. Zastoupení MK ve LnO | 53 |
| Obr. 20. Zastoupení MK v MaO | 54 |
| Obr. 21. Zastoupení MK v OsO..... | 55 |
| Obr. 22. Zastoupení MK v SeO | 55 |
| Obr. 23. Zastoupení MK v ŠíO | 56 |
| Obr. 24. Vyhodnocení peroxidového čísla vybraných olejů po 4 a 6 měsících | 58 |
| Obr. 25. Ukázky vyhodnocení oxidační stability přístrojem Rancimat pro teploty 100, 120 a 130 °C a výsledné rozdílné indukční periody pro arganový olej..... | 59 |
| Obr. 26. Indukční doba v závislosti na teplotě ArO | 60 |
| Obr. 27. Změna vodivosti v závislosti na době ArO při teplotě 120°C | 60 |
| Obr. 28. Graf závislosti IT na T pro AvO..... | 61 |
| Obr. 29. Graf závislosti IT na T pro DýO a DýOT | 62 |
| Obr. 30. Graf závislosti IT pro HrO..... | 63 |
| Obr. 31. Graf závislosti IT na T pro KnO..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Obr. 32. Graf závislosti IT na T pro LnO a LnOT..... | 65 |
| Obr. 33. Graf závislosti IT na T pro MaO | 66 |
| Obr. 34. Graf závislosti IT na T pro OIO a OIOT | 67 |
| Obr. 35. Graf závislosti IT na T pro OsO a OsOA | 68 |
| Obr. 36. Graf závislosti IT na T pro SeO..... | 69 |
| Obr. 37. Porovnání složení olejů dle jejich nasycenosti | 70 |
| Obr. 38. Přehledný graf závislosti IT na T pro vzorky olejů..... | 71 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. 1. Přehled komerčních výrobků použitých v DP | 40 |
| Tab. 2. Zastoupení MK v ArO | 48 |
| Tab. 3. Zastoupení MK v AvO | 49 |
| Tab. 4. Zastoupení MK v DýO | 50 |
| Tab. 5. Zastoupení MK v HrO | 51 |
| Tab. 6. Zastoupení MK v KkO | 51 |
| Tab. 7. Zastoupení MK ve LnO | 52 |
| Tab. 8. Zastoupení MK v MaO | 53 |
| Tab. 9. Zastoupení MK v OsO | 54 |
| Tab. 10. Zastoupení MK v SeO | 55 |
| Tab. 11. Zastoupení MK v ŠíO | 56 |
| Tab. 12. Výsledky měření peroxidového čísla vzorků olejů | 57 |
| Tab. 13. Indukční časy Rancimat pro oxidaci ArO | 60 |
| Tab. 14. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě AvO..... | 61 |
| Tab. 15. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě dýňového oleje..... | 62 |
| Tab. 16. Tabulka měření indukčních časů a v závislosti na teplotě HrO | 63 |
| Tab. 17. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě KkO..... | 64 |
| Tab. 18. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě KnO..... | 64 |
| Tab. 19. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě lněného oleje | 65 |
| Tab. 20. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě MaO | 66 |
| Tab. 21. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě OIO a OIOT | 67 |
| Tab. 22. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě OsO a OsOA | 68 |
| Tab. 23. Tabulka měření indukčních časů v závislosti na teplotě SeO | 69 |
| Tab. 24. Složení vzorků olejů dle nasycenosti..... | 70 |
| Tab. 25. Přehled měření indukčních časů olejů v závislosti na teplotách | 72 |

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: ANALÝZA ARGANOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P II: ANALÝZA AVOKÁDOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P III: ANALÝZA DÝŇOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P IV: ANALÝZA HROZNOVÉHO OLEJE RAF.

PŘÍLOHA P V: ANALÝZA KOKOSOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P VI: ANALÝZA KONOPNÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P VII: ANALÝZA LNĚNÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P VIII: ANALÝZA MANDLOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P IX: ANALÝZA OSTROPESTŘECOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P X: ANALÝZA RAKYTNÍKOVÉHO OLEJE

PŘÍLOHA P XI: ANALÝZA RICINOVÉHO OLEJE

PŘÍLOHA P XII: ANALÝZA SEZAMOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P XIII: ANALÝZA ŠÍPKOVÉHO OLEJE LZS

PŘÍLOHA P I: ANALÝZA ARGANOVÉHO OLEJE LZS

gustavheess
group of companies since 1897

Test report

Argan oil deodorized organic DE-ÖKO-001

Test report No.: AZ014910
Product-No.: 213121
Batch-No.: 146957

date: 18.09.18

Page: 1

Physical and Chemical Characteristics

| parameter | unit | specification | result |
|--------------------------|-----------|---------------|--------|
| acid value | mg KOH/g | max. 4,0 | 1,87 |
| peroxide value | meq O2/kg | max. 10,0 | <0,1 |
| refractive index (20 °C) | | ca. 1,471 | 1,4710 |
| relative density (20 °C) | | ca. 0,915 | 0,917 |

Fatty Acid Composition (GC of FAMES)

| parameter | unit | specification | result |
|-----------------------|------|---------------|--------|
| 16:0 palmitic acid | % | 10,0 - 15,0 | 12,7 |
| 16:1 palmitoleic acid | % | | 0,1 |
| 18:0 stearic acid | % | 4,0 - 7,4 | 5,6 |
| 18:1 oleic acid | % | 43,0 - 50,0 | 45,5 |
| 18:2 linoleic acid | % | 29,0 - 37,0 | 34,5 |
| 18:3 linolenic acid | % | | 0,1 |
| 20:0 arachidic acid | % | | 0,4 |
| 20:1 eicosenoic acid | % | | 0,4 |
| 22:0 behenic acid | % | | 0,1 |

i.V. Marcus Tullius
Quality Assurance

Verkürzter Prüfbericht erstellt vom BETRIEBSLABORATORIUM DER GUSTAV HEESS OLEOCHEMISCHE ERZEUGNISSE GMBH im Auftrag der GUSTAV HEESS OLEOCHEMISCHE ERZEUGNISSE GMBH. Es wurden die in der Spezifikation angegebenen Prüfmethode angewendet. Der Prüfbericht entbindet den weiterverarbeitenden Abnehmer der Produkte nicht von der Qualitätsverantwortung. Maschinell erstellt, daher keine Unterschrift.

Durch die DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle akkreditiertes Prüflaboratorium nach DIN EN ISO/IEC 17025 Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren

REGISTERED OFFICE LEONBERG AND REGISTRATION COURT STUTTGART HRB 5001 GENERAL MANAGER: ALEXANDER ZASTROW, BORIS ZASTRO

71229 LEONBERG
MOLLENBACHSTR. 29

PHONE:
+49/7152 2007 0

FAX:
+49/7152 2007 300

email: QM@gustavheess.de
www.gustavheess.de



PŘÍLOHA P II: ANALÝZA AVOKÁDOVÉHO OLEJE LZS



HSH Chemie
DISTRIBUTION GROUP

HSH Chemie s.r.o.
Prokopova 7, 130 00 Praha 3, Česká Republika: T+420261223555-9-F+420261225971-czechrepublic@hsh-chemie.com
www.hsh-chemie.com

Certificate of analysis

Avocado oil Cold pressed – drum á 190 kg

| | | |
|---|--|--------------------------------|
| Charge/ Lot: | L-201810250 | |
| INCI: | PERSEA GRATISSIMA OIL | |
| CAS: | 8024-32-6 | |
| EINECS: | 232-428-0 | |
| Sensorik/ Organoleptic parameters: | Werte/ Values: | Entspricht/ Corresponds |
| Form/ Shape: | Flüssig / Liquid | Ja/Yes |
| Farbe/ Colour: | Grün, dunkel grün / Green, dark-green | Ja/Yes |
| Farbe Gardner / Color Gardner | Ca. 10.4 | Ja/Yes |
| Farbe Lovibond gelb/ Color Lovibond (inch) yellow | > 120 | Ja/Yes |
| Farbe Lovibond rot/ Color Lovibond (inch) red | > 14.8 | Ja/Yes |
| Geruch/ Odor: | Charakteristisch / Characteristic | Ja/Yes |
| Geschmack/ Taste: | Charakteristisch / Characteristic | Ja/Yes |
| Chem.-Phys. Kennzahlen/ Chem. Phys. Parameters | Werte/ Values: | Entspricht/ Corresponds |
| Relative Dichte/ Relative density: | 0.85 0.95 | 0.91 |
| Brechungsindex /Refractive index: n_D^{20} | 1.460 1.479 | 1.469 |
| Verseifungszahl/ Saponification value: S_v^1 | 179 – 196 mgKOH/g | 193 |
| Iodzah/ Iodine value: | 75 - 102 g/100g | 86 |
| Unverseifbare Stoffe/ Unsaponifiable matter: | < 4 % | 1 |
| Flammpunkt/ Flash point: | > 250°C | n.b. |
| Peroxidzahl/ Peroxide value: | < 20 meqO ₂ /Kg | 0.45 |
| Säurezahl/ Acid value: | < 10 mgKOH/g | 3.9 |
| Fettsäurezusammensetzung/ Fatty acid composition | Werte/ Values: | Entspricht/ Corresponds |
| Laurinsäure / lauric acid C 12:0 | ≤ 0.1 % | Ja/Yes |
| Myristinsäure / myristic acid C 14:0 | < 0.1 % | Ja/Yes |
| Myristoleinsäure / myristoleic acid C 14:1 | < 0.1 % | Ja/Yes |
| Palmitinsäure / palmitic acid C16:0 | 10.0 20.0% | 19.0 |
| Palmitoleinsäure / palmitoleic acid C 16:1 | 4.0 – 10.0% | 7.3 |
| Margarinsäure / margaric acid C 17:0 | < 0.1 % | Ja/Yes |
| Heptadecensäure / heptadecenoic acid C 17:1 | < 0.1 % | Ja/Yes |

Obchodní rejstřík Praha / Trade Register Prague Oddíl / division C, vložka / part 74871
IČO / Reg. No.: 26152011DIČ / VAT: C226152011

Bankovní spojení / Bankers: Raiffeisen Bank, Národní 9, 110 00 Praha 1
CZK 1041016687/5500, IBAN CZ8355 00000000 1041016687
EUR 1041016685/5500, IBAN CZ6155 00000000 1041016685/SWIFT / BIC RZBCCZPP





HSH Chemie
DISTRIBUTION GROUP

HSH Chemie s.r.o.
Prokopova 7, 130 00 Praha 3, Česká Republika · T+420261223555-9 · F+420261225971 · czechrepublic@hsh-chemie.com
www.hsh-chemie.com

| | | |
|---|--------------|--------|
| Stearinsäure / stearic acid C18:0 | < 3.0% | 1.60 |
| Olsäure / oleic acid C18:1 | 55.0 – 75.0% | 56.0 |
| Linolsäure / linoleic acid C 18:2 | 9.0 – 15.0% | 12.1 |
| Linolensäure / linolenic acid C 18:3 | < 0.6 % | 0.5 |
| Octadecatetraensäure / octadecatetraenoic acid C 18:4 | < 0.05% | Ja/Yes |
| Arachinsäure / arachidic acid C 20:0 | < 0.5 % | Ja/Yes |
| Eicosensäure / eicosenoic acid C20:1 | < 0.5 % | 0.25 |
| Eicosadiensäure / eicosadienoic acid C 20:2 | < 0.5 % | Ja/Yes |
| Behensäure / behenic acid C22:0 | < 0.5 % | 0.05 |
| Erucasäure / erucic acid C22:1 | < 0.1 % | 0.05 |
| Lignocerinsäure / lignoceric acid C 24:0 | < 0.2 % | 0.18 |
| Nervensäure / tetracosenoic acid C24:1 | < 0.05 % | Ja/Yes |

Die in diesem Analysezertifikat angegebenen Werte unterliegen den natürlichen Schwankungen. Alle Werte wurden nach unserem besten Wissen und Gewissen erstellt.

The values given in this analysis certificate are subject to natural fluctuations. All values have been compiled to the best of our knowledge and belief.

Expiry: 22.2.2020

Obchodní rejstřík Praha / Trade Register Prague Oddíl / division C, vložka / part 74871
ICO / Reg. No.: 26152011DIČ / VAT: C226152011

Bankovní spojení / Bankers: Raiffeisen Bank, Národní 9, 110 00 Praha 1
CZK 1041016687/5500, IBAN CZ8355 00000000 1041016687
EUR 1041016685/5500, IBAN CZ6155 00000000 1041016685 SWIFT / BIC RZBCCZPP



PŘÍLOHA P III: ANALÝZA DÝŇOVÉHO OLEJE LZS

| | |
|--------------------------------|---|
| Product - Specification | gustavheess group of companies since 1897 |
|--------------------------------|---|

Reg-No.: Sp320020a
Rev-No.: a

Printing Date: 21. February 2011
Page: 1

Product / Trading-Name: **Pumpkin seed oil cold pressed**

Description: Pumpkin Seed Oil is obtained by expression from the dried seeds of Cucurbita pepo L..
Product No.: 320020
CAS No.: 8016-49-7 / 89998-03-8
EINECS No.: - / 289-741-0
INCI Name: Cucurbita Pepo Seed Oil
Properties: A dark green oil. It has a characteristic odour and a typical nutty taste. It is insoluble in water; soluble in petroleum spirit.

| Parameter | Method | Unit | Value |
|---|-------------------|-----------|---------------|
| <u>Physical and Chemical Characteristics</u> | | | |
| acid value | Ph. Eur. [2.5.1] | mg KOH/g | max. 4,0 |
| peroxide value | Ph. Eur. [2.5.5] | meq O2/kg | max. 15,0 |
| refractive index (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.6] | | ca. 1,472 |
| relative density (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.5] | | ca. 0,920 |
| iodine value | Ph. Eur. [2.5.4] | g I2/100g | 100,0 - 140,0 |
| <u>Fatty Acid Composition (GC of FAMES)</u> | | | |
| < C 16 | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 2,0 |
| 16:0 palmitic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 6,0 - 15,0 |
| 18:0 stearic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 3,0 - 13,0 |
| 18:1 oleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 21,0 - 47,0 |
| 18:2 linoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 34,0 - 61,0 |
| 18:3 linolenic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 2,0 |
| other fatty acids | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 3,0 |

Storage:

Keep in well closed, well filled containers or under inert gas, protect from light, cool and dry.

Residual Solvents:

It complies with the guideline GPMP/ICH/283/95 and CPMP/ICH/1940/00 corr. (residual solvents)

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Created: AS | Checked: BZ | Released: OF |  |
| Date: 15.01.11 | Date: 25.01.11 | Date: 01.02.11 | |

PŘÍLOHA P IV: ANALÝZA HROZNOVÉHO OLEJE RAF.

gustavheess
group of companies since 1897

Test report

Grape seed oil refined

Test report No.: AZ013786
Product-No.: 360030
Batch-No.: 144761

date: 12.03.18

Page: 1

Physical and Chemical Characteristics

| parameter | unit | specification | result |
|--------------------------|------------------------|---------------|---------|
| acid value | mg KOH/g | max. 1,0 | 0,05 |
| peroxide value | meq O ₂ /kg | max. 10,0 | 0,8 |
| refractive index (20 °C) | | 1,470 - 1,477 | 1,4753 |
| relative density (20 °C) | | 0,913 - 0,926 | 0,923 |
| iodine value | g I ₂ /100g | 125,0 - 150,0 | 136,0 * |

Fatty Acid Composition (GC of FAMES)

| parameter | unit | specification | result |
|-----------------------|------|---------------|--------|
| 14:0 myristic acid | % | max. 1,0 | <0,05 |
| 16:0 palmitic acid | % | 3,0 - 9,0 | 7,1 |
| 16:1 palmitoleic acid | % | | 0,1 |
| 18:0 stearic acid | % | 3,0 - 6,0 | 4,0 |
| 18:1 oleic acid | % | 12,0 - 28,0 | 19,5 |
| 18:2 linoleic acid | % | 58,0 - 78,0 | 68,2 |
| 18:3 linolenic acid | % | max. 2,0 | 0,3 |
| 20:0 arachidic acid | % | max. 1,0 | 0,2 |
| 20:1 eicosenoic acid | % | max. 1,0 | 0,2 |

* Calculated

i.A. Andreas Schwarz
Quality Assurance

Residual Solvents:

It complies with the guideline CPMP/ICH/283/95 and CPMP/ICH/1940/00 corr. (residual solvents)

Verkürzter Prüfbericht erstellt vom BETRIEBSLABORATORIUM DER GUSTAV HEESS OLEOCHEMISCHE ERZEUGNISSE GMBH im Auftrag der GUSTAV HEESS OLEOCHEMISCHE ERZEUGNISSE GMBH. Es wurden die in der Spezifikation angegebenen Prüfmethode angewendet. Der Prüfbericht entbindet den weiterverarbeitenden Abnehmer der Produkte nicht von der Qualitätsverantwortung. Maschinell erstellt, daher keine Unterschrift.

Durch die DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle akkreditiertes Prüflaboratorium nach DIN EN ISO/IEC 17025 Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren

REGISTERED OFFICE LEONBERG AND REGISTRATION COURT STUTTGART HRB 5001 GENERAL MANAGER: ALEXANDER ZASTROW, BORIS ZASTRO

71229 LEONBERG
MOLLENBACHSTR. 29

PHONE:
+49/7152 2007 0

FAX:
+49/7152 2007 300

email : QM@gustavheess.de
www.gustavheess.de



PŘÍLOHA P V: ANALÝZA KOKOSOVÉHO OLEJE LZS



M+H, Miča a Harašta s.r.o., Terronská 19, 160 00 Praha 6
 provozovna: Brněnská 2430/21b, 678 01 Blansko

ANALYTICKÝ CERTIFIKÁT

Datum vydání: 11.7. 2018

Strana 1/1

Název produktu: KOKOSOVÝ OLEJ BIO CZ-BIO-003

Datum výroby: 02/2018

Datum spotřeby: 02/2020

Číslo šarže: 180590

| Chemická a fyzikální charakteristika | Jednotka | Specifikace | Analýza |
|--------------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| *Barva | - | čirá kapalina | čirá kapalina |
| *Chuť a zápach | - | bez chuti a zápachu | bez chuti a zápachu |
| *Bod tání | °C | 24 – 25 | 24,66 |
| *Vlhkost | % | max. 0,2 | 0,08-0,1 |
| *FFA | % | max. 0,15 | 0,03 |
| *Jodové číslo | cg/g | 6,3 – 10,6 | 8 |
| *Peroxidové číslo | meq O ₂ /kg | max. 1 | 0 |
| *Číslo zmýdelnění | - | 248 - 265 | 260 |
| Mikrobiologická kontrola | | | |
| *SPC | cfu/g | max. 10 | < 10 |
| *Kvasinky a plísně | cfu/g | max. 50 | 10 |
| *E. coli | cfu/g | < 10 | < 10 |
| *Salmonella | - | negativní v 50 g | negativní |

* hodnoty byly převzaty z analytického certifikátu dodavatele

Analytický certifikát nezavazuje odběratele tohoto produktu odpovědnosti za kontrolu jakosti na své straně.
 Případné reklamace jakosti tohoto produktu budou řešeny podle našich smluvních a všeobecných obchodních podmínek.

Zpracovala: Nika Řezníková

Schválil: Pavel Miča

Pokud analytický certifikát neobsahuje podpis, byl vystaven elektronicky.

tel: +420 516 428860
fax: +420 516 428864DIČ: CZ25504053
č.ú.: 153173244/0300email: mh@mah.cz
www.mah.cz

gustavheess
group of companies since 1897

Certificate of Analysis
Coconut oil refined Ph. Eur. 9.0

product-no.: 100031
lot-no.: 147635
order-no.: OBVY180937

date: 13.11.2018
manufacturing date: 11/2018

page: 1

Physical and chemical parameters

| parameter | unit | specification | result |
|------------------------|-----------|---------------|---------------|
| *acid value | mg KOH/g | max. 0,5 | 0,02 |
| *peroxide value | meq O2/kg | max. 5,0 | 0,08 |
| *colour (Lovibond 5/4) | | | 1,2 r / 8,5 y |
| **water | % | max. 0,1 | < 0,1 |
| *iodine value | g I2/100g | | 9,1 |

***Fatty acid composition (GC of FAMES)**

| parameter | unit | specification | result |
|--------------------------|------|---------------|--------|
| 6 : 0 caproic acid | % | max. 1,5 | 0,5 |
| 8 : 0 caprylic acid | % | 5,0 – 11,0 | 6,9 |
| 10 : 0 capric acid | % | 4,0 – 9,0 | 5,6 |
| 12 : 0 lauric acid | % | 40,0 – 50,0 | 46,2 |
| 14 : 0 myristic acid | % | 15,0 – 20,0 | 19,1 |
| 16 : 0 palmitic acid | % | 7,0 – 12,0 | 9,7 |
| 18 : 0 stearic acid | % | 1,5 – 5,0 | 3,0 |
| 18 : 1 oleic acid | % | 4,0 – 10,0 | 7,1 |
| 18 : 2 linoleic acid | % | 1,0 – 3,0 | 1,7 |
| **18 : 3 linolenic acid | % | max. 0,2 | <0,2 |
| **20 : 0 arachidic acid | % | max. 0,2 | <0,2 |
| **20 : 1 eicosenoic acid | % | max. 0,2 | < 0,2 |

* taken from the supplier's CoA

**not regularly analysed but specified parameters

Evaluation: According to the results above, this Coconut oil refined complies with the Ph. Eur. 9.0.

Gustav Heess GmbH
Quality Assurance

M+H, Miča a Harašta s.r.o.
obal [redacted] IBC sud kanystř
expirace: 11/2019

Unser Qualitätsmanagement-System ist gemäß DIN EN / ISO 9001 zertifiziert
Our Quality Management System is certified according to DIN EN / ISO 9001

Analysenzertifikat entbindet den weiterverarbeitenden Abnehmer der Produkte nicht von der Qualitätsverantwortung. Haltbarkeitsangaben beziehen sich auf unsere Standardspezifikation und setzen eine Lagerung unter sachgemäßen Bedingungen im verschlossenen Original-Verkaufsgebilde voraus. Certificate of analysis does not release customers from their quality responsibility when processing our products. Shelf life data refers to our standard specification and assumes appropriate storage conditions in sealed original containers. Maschinell erstellt, daher keine Unterschrift. Established by Computer, therefore no signature.

SITZ LEONBERG UND REGISTERGERICHT STUTTGART HRB 5001 GESCHÄFTSFÜHRER: DIPL.OEC. ALEXANDER ZASTROW, DIPL.OEC. BORIS ZASTROW UST - IDNr.: DE147829001

MOLLENBACHSTR. 29
DE-71229 Leonberg

TELEFON:
+49 (0) 7152 2007-0

TELEFAX:
+49 (0) 7152 2007-100

email : verkauf@gustavheess.de,
versand@gustavheess.de, QM@gustavheess.de

DEUTSCHE BANK STUTTGART Konto-Nr. 212 654 00 (BLZ 600 700 70)
IBAN: DE 2600000700021265400
Swift-Code: DEUTDE33XXX

COMMERZBANK AG STUTTGART Konto-Nr. 8 403 420 00 (BLZ 600 400 71)
IBAN: DE6360040071840342000
Swift-Code: COBADEFFXXX

PŘÍLOHA P VI: ANALÝZA KONOPNÉHO OLEJE LZS


ANALYTICKÝ CERTIFIKÁT
CERTIFICATE OF ANALYSIS

Product : Hemp Seed Oil Cold Pressed Virgin
Product code : 16000
Batch No. : 09092
Species : Cannabis Sativa
Manufacturing date : 07-2018
Best use before : 01-2020

Description: A clear bright yellow to greenish oil, typical in taste and smell. The Hemp seed oil is obtained by mechanical cold pressing and filtration only.

| Analytical results: | | | | |
|--|----------|-------|-------|----------|
| Parameter: | unit: | min: | max: | Results: |
| Acid value | mg KOH/g | | 4.0 | 0.25 |
| Peroxide value | (meq/KG) | | 8.0 | 3.6 |
| Moisture | % | | 0.1 | <0.1 |
| Anisidine value ² | | | 15.0 | 1.7 |
| Totox value | | | 30.0 | 8.9 |
| Saponification value ² | mg KOH/g | 188.0 | 194.0 | 192.6 |
| Unsaponifiable matter ² | % | | 2.5 | 1.11 |
| Refractive index at 20°C ² | | 1.470 | 1.482 | 1.4794 |
| Specific gravity 20 / 20°C ² | g/ml | 0.923 | 0.930 | 0.9246 |
| Colour | Gardner | | 18.0 | 16.0 |
| Δ9 THC (total impurities) | ppm | | 10.0 | <4.0 |
| Saturated fatty acids of chain length less than C16 | % | | 0.3 | 0.1 |
| C16:0 Palmitic | % | 4.0 | 8.0 | 5.5 |
| C18:0 Stearic | % | 1.0 | 4.0 | 2.1 |
| C18:1 Oleic | % | 5.0 | 20.0 | 8.7 |
| C18:1 Cis-Vaccenic | % | | 1.0 | 0.9 |
| C18:2 Linoleic | % | 46.0 | 65.0 | 54.4 |
| C18:3 Alpha Linolenic | % | 14.0 | 28.0 | 18.5 |
| C18:3 Gamma Linoleic | % | | 5.0 | 4.5 |
| Others | % | 1.0 | 5.0 | 5.3* |
| Lead ¹ | mg/kg | | 0.1 | <0.02 |
| Cadmium ¹ | mg/kg | | 0.05 | <0.01 |
| Mercury ¹ | mg/kg | | 0.05 | <0.001 |
| Arsenic ¹ | mg/kg | | 0.1 | <0.02 |
| Benzo (a) Pyrene ² | µg/kg | | 1.0 | 0.4 |
| Sum of B(a)P, B(a)A, B(b)F, chrysene ² | µg/kg | | 10.0 | 2.2 |
| Sum of dioxins and furans (WHO-PCDD/F-TEQ/g) ¹ | pg/g | | 0.75 | <0.172 |
| Sum of dioxins, furans, dioxin-like PCBs (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g) ¹ | pg/g | | 1.25 | <0.276 |
| PCB's (Sum 28, 52, 101, 138, 153, 180) (Total 6 DIN-PCB) ¹ | ng/g | | 40.0 | < 1.0 |
| Salmonella ² | cfu/25g | | ND | ND |
| Yeast & moulds ² | cfu/ml | | 100 | <1 |
| Total viable count (TVC) ² | cfu/g | | 1000 | <10 |
| E. Coli ² | cfu/ml | | ND | ND |
| Staphylococcus Aureus ² | cfu/ml | | ND | ND |

Pesticide residues in accordance with European Food Law¹

¹ These parameters are tested annually on a random batch (it will be listed on the CoA updated with the most recent results)

² These parameters are tested 3 times a year on a random batch (it will be listed on the CoA updated with the most recent results)

* Please note this value is slightly out of specification

Store and packing: Store in a cool and dry place, avoid light and heat. Cover with nitrogen after opening and close the drum airtight, once opened use content quickly. If packed in plastic drums best use within 6 months from date of packing.

DONAU CHEM s.r.o.
 Za Žatkovou 377, 288 02 Nymburk
 Česká republika/Czech republic
 C. 4905 vedená u Městského soudu v Praze
 IČO: 43774750, DIČ (VAT): CZ43774750

Tel: (+420-317 070 220, Fax: (+420-317 070 230
 GSM: (+420-1602 292 919, (+420-737 239 660
donauchem@donauchem.cz, www.donauchem.cz

ISO 9001, 14001, 22000
 OHSAS 18001
 GMP+B3
 Responsible Care



PŘÍLOHA P VII: ANALÝZA LNĚNÉHO OLEJE LZS

Product - Specification

gustavheess
group of companies since 1897Reg-No.: Sp312024b
Rev-No.: bPrinting Date: 5. December 2013
Page: 1Product / Trading-Name: **Linseed oil virgin Ph. Eur. 8.0****Description:** Fatty oil obtained by cold expression from ripe seeds of flax (*Linum usitatissimum* L.). A suitable antioxidant may be added.**Product No.:** 312024**CAS No.:** 8001-26-1**EINECS No.:** 232-278-6**INCI Name:** Linum Usitatissimum Seed Oil**Properties:** Appearance: clear, yellow or brownish-yellow liquid, on exposure to air turning dark and gradually thickening. When cooled, it becomes a soft mass at about -20°C. Very slightly soluble in alcohol, miscible with light petroleum.

| Parameter | Method | Unit | Value |
|---|-------------------|------------------------|---------------|
| <u>Physical and Chemical Characteristics</u> | | | |
| acid value | Ph. Eur. [2.5.1] | mg KOH/g | max. 4,5 |
| peroxide value | Ph. Eur. [2.5.5] | meq O ₂ /kg | max. 15,0 |
| refractive index (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.6] | | ca. 1,480 |
| relative density (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.5] | | ca. 0,931 |
| iodine value | Ph. Eur. [2.5.4] | g I ₂ /100g | 160,0 - 200,0 |
| saponification value | Ph. Eur. [2.5.6] | mg KOH/g | 188,0 - 195,0 |
| unsaponifiable matter | Ph. Eur. [2.5.7] | % | max. 1,5 |
| water | Ph. Eur. [2.5.32] | % | max. 0,1 |
| cadmium | Ph. Eur. [2.4.27] | ppm | max. 0,5 |
| <u>Fatty Acid Composition (GC of FAMES)</u> | | | |
| < C 16 | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,0 |
| 16:0 palmitic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 3,0 - 8,0 |
| 16:1 palmitoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,0 |
| 18:0 stearic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 2,0 - 8,0 |
| 18:1 oleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 11,0 - 35,0 |
| 18:2 linoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 11,0 - 24,0 |
| 18:3 linolenic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 35,0 - 65,0 |
| 20:0 arachidic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,0 |

Storage:

Keep in well closed, well filled containers or under inert gas, protect from light, cool and dry.

Residual Solvents:

It complies with the guideline CPMP/ICH/283/95 and CPMP/ICH/1940/00 corr. (residual solvents)

| | | | | | |
|-----------------|----------|-----------------|----------|------------------|----------|
| Created: | AS | Checked: | AW | Released: | Schw |
| Date: | 14.11.13 | Date: | 20.11.13 | Date: | 27.11.13 |



PŘÍLOHA P VIII: ANALÝZA MANDLOVÉHO OLEJE LZS

Product - Specification

gustavheess
group of companies since 1897

Reg-No.: Sp208020a
Rev-No.: a

Printing Date: 21. February 2011
Page: 1

Product / Trading-Name: **Almond oil cold pressed**

Description: Almond Oil is the fixed oil obtained by cold expression from the ripe seeds of *Prunus dulcis* (Miller) D.A. Webb var. *dulcis* or *Prunus dulcis* (Miller) D.A. Webb var. *amara* (D.C.) Buchheim or a mixture of the two varieties.

Product No.: 208020

CAS No.: 8007-69-0

INCI Name: *Prunus Amygdalus Dulcis* Oil

Properties: A yellow, clear, transparent oil. Slightly soluble in ethanol; miscible with petroleum spirit. It solidifies at about -18 °C.

| Parameter | Method | Unit | Value |
|--|-------------------|------------------------|---------------|
| Physical and Chemical Characteristics | | | |
| acid value | Ph. Eur. [2.5.1] | mg KOH/g | max. 2.0 |
| peroxide value | Ph. Eur. [2.5.5] | meq O ₂ /kg | max. 10.0 |
| relative density (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.5] | | 0,911 - 0,920 |
| unsaponifiable matter | Ph. Eur. [2.5.7] | % | max. 0.9 |
| Fatty Acid Composition (GC of FAMES) | | | |
| < C 16 | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 0.1 |
| 16:0 palmitic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 4.0 - 9.0 |
| 16:1 palmitoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 0.8 |
| 17:0 margaric acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 0.2 |
| 18:0 stearic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 3.0 |
| 18:1 oleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 62.0 - 86.0 |
| 18:2 linoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 20.0 - 30.0 |
| 18:3 linolenic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 0.4 |
| > C18 | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1.0 |

Storage:

Keep in well closed, well filled containers or under inert gas, protect from light, cool and dry.

Residual Solvents:

It complies with the guideline GPMP/ICH/283/95 and CPMP/ICH/1940/00 corr. (residual solvents)

Created: PS Checked: BZ Released: OF
Date: 30.12.10 Date: 22.01.11 Date: 01.02.11



PŘÍLOHA P IX: ANALÝZA OSTROPESTŘECOVÉHO OLEJE LZS

| | | |
|---|-----------------------------------|--------------------------|
|  M+H, Míča a Harašta s.r.o. | PRODUKTOVÁ SPECIFIKACE | Datum vydání: 19.5.2009 |
| | | Datum revize: 02.03.2017 |
| | | Strana 1/1 Verze C |

Název produktu: OSTROPESTŘECOVÝ OLEJ LZS

Popis: Viskózní kapalina žluté barvy s charakteristickým rostlinným pachem. Nemísitelný s vodou a ethanolem 96%. Rozpustný v hexanu. Rostlinný původ: *Silybum marianum* (L.).

INCI

název: *Silybum Marianum Seed oil*

CAS: 84604-20-6

| Chemická a fyzikální charakteristika | Hodnota | Jednotka |
|--|---|------------------------|
| Identifikace (GC) | Retenční časy píků mastných kyselin odpovídají referenčnímu roztoku | - |
| Číslo kyselosti (určené z 5 g hmoty) | ≤ 10,0 | mg KOH/g |
| Relativní hustota | 0,905 – 0,925 | - |
| Index lomu | 1,469 – 1,476 | - |
| Peroxidové číslo | ≤ 20,0 | mmol.kg ⁻¹ |
| Jodové číslo (určené z 0,2g hmoty) | ≥ 100,0 | g I ₂ /100g |
| Nezmýdelnitelný podíl (určený z 5 g hmoty) | ≤ 2,0 | % (obj.) |
| Složení mastných kyselin | | |
| 16:0 Kyselina palmitová | 7,0 – 12,0 | % (plocha) |
| 18:1 Kyselina olejová | 15,0 – 25,0 | % (plocha) |
| 18:2 Kyselina linolová | 46,0 – 65,0 | % (plocha) |
| Složení sterolů | | |
| β-sitosterol, Δ ⁷ -stigmasterol, stigmasterol, cholesterol, campesterol, Δ ⁷ -campesterol, Δ ⁵ -avenasterol, Δ ⁷ -avenasterol, fucosterol, squalen | není definováno | |

Skladování: Skladujte v dobře uzavřených obalech při teplotách nepřesahující 25°C. Chraňte před vlhkostí

Záruční doba: 1 rok v kovových obalech
180 dní v polyethylenových obalech

| | |
|--|----------------------|
| Zpracoval: Eliška Ševčíková | Schválil: Pavel Míča |
| Pokud produktová specifikace neobsahuje podpis, byla vystavena elektronicky. | |

PŘÍLOHA P X: ANALÝZA RAKYTNÍKOVÉHO OLEJE

Seabuckthorn Berries CO₂-to extract Type No. 041.003



| | |
|------------------|--|
| Raw material: | <i>Hippophae rhamnoides</i> - Berries, dried |
| Production: | By supercritical fluid extraction with natural carbon dioxide no solvent residues, no inorganic salts, no heavy metals, no reproducible microorganisms [1]. |
| Description: | Contains all CO ₂ -soluble lipophilic components. Orange-red oil with characteristic seabuckthorn smell, at room temperature a little turbid by some precipitates, stabilized with FLAVEX Rosemary Antioxidant. Seabuckthorn berry oil contains the oil of seabuckthorn pulp and seabuckthorn seeds. Both oils are different in composition and their proportion in the raw material can vary. For a better definition the seabuckthorn berry oil is therefore adjusted to a composition equivalent to 60 % pulp oil and 40 % seed oil. |
| D/E - ratio: | 10 - 13 kg raw material yield 1 kg product. |
| Declaration: | INCI-Name (CTFA): Hippophae Rhamnoides (Seabuckthorn) Berries Extract, CAS-No. 90106-68-6, EINECS-No. 290-292-8 and Rosmarinus Officinalis (Rosemary) Leaf Extract, CAS-No. 84604-14-8, EINECS-No. 283-291-9 (INCI Key G: less than or equal to 0,1 %) |
| Halal - Status: | Certified by Halal Certification Services (HCS) The certification is marked with the Halal Logo on the product. |
| Kosher - Status: | Certified by London Beth Din Kashrut Division (KLBD) The certification is marked with the Kosher logo on the product. |
| Transport: | No dangerous good in the sense of the transport regulations. |
| Ingredients: | Fatty oil with 22 - 28 % Palmitic acid (C16:0), 14 - 25 % Palmitoleic acid (C16:1), 15 - 25 % Oleic acid, 12 - 20 % Linoleic acid, 8 - 13 % α-Linolenic acid and 2 - 7 % of unsaponifiable ingredients such as carotenoids, alkanols, tocopherols, sterols [2][3]. |
| Application: | In food supplements in case of lack of essential fatty acids, in cosmetics for treatment of skin allergy and skin impurities, in skin caring and regenerating cosmetics for advancement of epithelisation and increase of granulation [2][3]. Note EU regulation for supplements - contains Antioxidant: Rosemary extract |
| Naturalness: | The product is 100 % natural, stabilized with FLAVEX Rosemary Antioxidant, it contains no carriers and no other technical additives, is not reinforced, not blended, not formulated, not diluted. |


FLAVEX®
 Naturextrakte

FLAVEX Naturextrakte GmbH Nordstraße 7 D-66780 Rehlingen
 Tel. +49 - (0) 68 35 - 91 95-0 Fax +49 - (0) 68 35 - 91 95-95
 Internet www.flavex.com E-Mail info@flavex.com



secured by FLAVEX

CO₂ EXTRACTION

Version 66.065.07, 26.03.2014

PŘÍLOHA P XI: ANALÝZA RICINOVÉHO OLEJE

| | |
|--------------------------------|---|
| Product - Specification | gustavheess group of companies since 1897 |
|--------------------------------|---|

Reg-No.: Sp740023d
Rev-No.: d

Printing Date: 11. May 2016
Page: 1

Product / Trading-Name: **Castor oil virgin Ph. Eur. 8.3**

Description: Castor Oil is the fatty oil obtained by cold expression from the seeds of *Rizinus communis* L. During the expression step, the temperature of the oil must not exceed 50 °C. A suitable antioxidant may be added

Product No.: 740023

CAS No.: 8001-79-4

EINECS No.: 232-293-8

INCI Name: Ricinus Communis Seed Oil

Properties: Clear at 40 °C, slightly yellow, viscous, hygroscopic liquid. Slightly soluble in light petroleum; miscible with glacial acetic acid and with ethanol.

| Parameter | Method | Unit | Value |
|--|-------------------|------------------------|---------------|
| Physical and Chemical Characteristics | | | |
| acid value | Ph. Eur. [2.5.1] | mg KOH/g | max. 1,5 |
| peroxide value | Ph. Eur. [2.5.5] | meq O ₂ /kg | max. 10,0 |
| refractive index (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.6] | | ca. 1,479 |
| relative density (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.5] | | ca. 0,958 |
| identification A,B,C | Ph. Eur. | | complies with |
| iodine value | Ph. Eur. [2.5.4] | g I ₂ /100g | 82,0 - 90,0 |
| optical rotation | Ph. Eur. [2.2.7] | ° | +3,5 - +6,0 |
| unsaponifiable matter | Ph. Eur. [2.5.7] | % | max. 0,8 |
| hydroxyl value | Ph. Eur. [2.5.3] | mg KOH/g | min. 160 |
| specific absorbance (maximum at 268-270nm) | Ph. Eur. [2.2.25] | | max. 0,7 |
| water | Ph. Eur. [2.5.32] | % | max. 0,3 |
| Fatty Acid Composition (GC of FAMES) | | | |
| 16:0 palmitic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 2,0 |
| 18:0 stearic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 2,5 |
| 18:1 oleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 2,5 - 6,0 |
| 18:2 linoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 2,5 - 7,0 |
| 18:3 linolenic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,0 |
| 20:1 eicosenoic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,0 |
| ricinoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 85,0 - 92,0 |
| any other fatty acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,0 |

Storage:

Keep in well closed, well filled containers or under inert gas, protect from light, cool and dry.

Residual Solvents:

Continued

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Created: AS | Checked: AZ | Released: LK |  |
| Date: 25.08.14 | Date: 25.08.14 | Date: 25.08.14 | |

PŘÍLOHA P XII: ANALÝZA SEZAMOVÉHO OLEJE LZS

| | |
|--------------------------------|---|
| Product - Specification | gustavheess group of companies since 1897 |
|--------------------------------|---|

Reg-No.: Sp308020a
Rev-No.: a

Printing Date: 21. February 2011
Page: 1

Product / Trading-Name: **Sesame oil cold pressed**

Description: Sesame oil is the fixed oil obtained from the ripe seeds of *Sesamum indicum* L. by cold expression.
Product No.: 308020
CAS No.: 8008-74-0
EINECS No.: 232-370-6
INCI Name: Sesamum Indicum Seed Oil
Properties: A golden yellow liquid with a nutty odour.
 Practically insoluble in ethanol; miscible with ether and petroleum spirit.

| Parameter | Method | Unit | Value |
|---|-------------------|------------------------|---------------|
| <u>Physical and Chemical Characteristics</u> | | | |
| acid value | Ph. Eur. [2.5.1] | mg KOH/g | max. 4,0 |
| peroxide value | Ph. Eur. [2.5.5] | meq O ₂ /kg | max. 10,0 |
| refractive index (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.6] | | 1,470 - 1,476 |
| relative density (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.5] | | 0,915 - 0,923 |
| <u>Fatty Acid Composition (GC of FAMES)</u> | | | |
| 16:0 palmitic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 7,0 - 12,0 |
| 18:0 stearic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 3,5 - 7,0 |
| 18:1 oleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 35,0 - 50,0 |
| 18:2 linoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 35,0 - 50,0 |
| 18:3 linolenic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,5 |
| 20:0 arachidic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | max. 1,0 |

Storage:

Keep in well closed, well filled containers or under inert gas, protect from light, cool and dry.

Residual Solvents:

It complies with the guideline GPMP/ICH/283/95 and CPMP/ICH/1940/00 corr. (residual solvents)

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Created: AS | Checked: BZ | Released: OF |  |
| Date: 15.01.11 | Date: 24.01.11 | Date: 01.02.11 | |

PŘÍLOHA P XIII: ANALÝZA ŠÍPKOVÉHO OLEJE LZS

| | |
|--------------------------------|---|
| Product - Specification | gustavheess group of companies since 1897 |
|--------------------------------|---|

Reg-No.: Sp370320a
Rev-No.: a

Printing Date: 21. February 2011
Page: 1

Product / Trading-Name: **Rose hip kernel oil cold pressed organic EU and NOP acc. NOP final rules certified by BCS DE-ÖKO-001**

Description: Rose Hips Kernel Oil is obtained from the organic kernels of rose hips by cold expression. A suitable antioxidant may be added.

Product No.: 370320

CAS No.: 84696-47-9 / 84603-93-0

EINECS No.: 283-652-0 / -

INCI Name: Rosa Canina Fruit Oil

Properties: Orange to red oil with characteristic odour. It is insoluble in water; soluble in lipophilic solvents.

| Parameter | Method | Unit | Value |
|---|-------------------|------------------------|---------------|
| <u>Physical and Chemical Characteristics</u> | | | |
| acid value | Ph. Eur. [2.5.1] | mg KOH/g | max. 4,0 |
| peroxide value | Ph. Eur. [2.5.5] | meq O ₂ /kg | max. 15,0 |
| refractive index (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.6] | | 1,470 - 1,485 |
| relative density (20 °C) | Ph. Eur. [2.2.5] | | 0,920 - 0,950 |
| <u>Fatty Acid Composition (GC of FAMES)</u> | | | |
| 18:1 oleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 13,0 - 18,0 |
| 18:2 linoleic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 35,0 - 50,0 |
| 18:3 linolenic acid | Ph. Eur. [2.4.22] | % | 22,0 - 38,0 |

Storage:

Keep in well closed, well filled containers or under inert gas, protect from light, cool and dry.

Residual Solvents:

It complies with the guideline GPMP/ICH/283/95 and CPMP/ICH/1940/00 corr. (residual solvents)

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Created: AS | Checked: AZ | Released: OF |  |
| Date: 15.01.11 | Date: 26.01.11 | Date: 01.02.11 | |