

# Chemické změny v jedlých tucích

Zuzana Hrdinová

---

Bakalářská práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

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

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zuzana HRDINOVÁ**  
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**  
  
Téma práce: **Chemické změny v jedlých tucích**

Zásady pro vypracování:

Literární studium (forma rešerše) na:

1. Složení jedlých tuků.
2. Reakce nenasyceného řetězce mastných kyselin.
3. Možnosti omezení oxidačních reakcí tuků.
4. Účinky oxidovaných lipidů na lidské zdraví.
5. metody stanovení vybraných komponent oxidovaných lipidů.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**KARLESKIND, A., Oils & Fats manual–volume1, Lavosier Publishing, Paris, 1996, ISBN 2-7430-00-87-2**

**O'BRIEN, R. D., Fats & Oils, CRC Press, USA, 2004, ISBN 0-8493-1599-9**

**VELÍŠEK, J., Chemie potravin 1, OSSIS, Tábor, 1999, ISBN 80-902391-3-7**

**CHOE, E.; MIN, D.B., Chemistry of Deep-Fat Frying Oils, Journal of Food Science, vol.72, Nr. 5, 2007**

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Jiří Krejčí, CSc.**

Ústav potravinářského inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

**19. listopadu 2007**

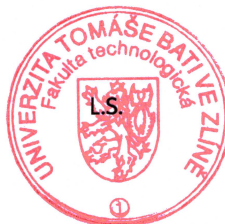
Termín odevzdání bakalářské práce:

**31. května 2008**

Ve Zlíně dne 12. května 2008

  
doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

*děkan*





prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

*vedoucí katedry*

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je literární rešerše na téma chemické změny v jedlých tucích. Pojednává o složení jedlých tuků a reakcích jejich nenasyceného uhlíkatého řetězce, které se běžně uplatňují při používání tuků v praxi. Práce se rovněž zabývá možnostmi stabilizace oxidovaných lipidů, jejich účinky na lidské zdraví a metodami stanovení vybraných komponent oxidovaných lipidů.

Klíčová slova: lipidy, autooxidace, polymerační reakce, antioxidant, toxicita

## **ABSTRACT**

Bachelor's work is literature search on the topic of chemical change of the food fat. It discusses composition of food fat and reactions in their unsaturated carbonaceous chain which are commonly applied when fats are put in use. This work also deals with possibilities of stabilization of oxidated lipides, their effects on human health and methods to determine chosen component of oxidated lipides.

Keywords: lipides, autoxidation, polymerization reaction, antioxidant, toxicity

## **Poděkování**

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce, Ing. Jiřímu Krejčí, CSc., za odborné vedení, cenné rady, diskuse a připomínky během zpracování mé bakalářské práce.

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

Ve Zlíně

.....

Podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>1 LIPIDY</b> .....	<b>8</b>
1.1 TUKY A OLEJE.....	9
1.1.1 Charakteristika a dělení jedlých tuků a olejů .....	9
1.1.2 Chemické složení jedlých tuků a olejů.....	10
1.1.3 Nejpoužívanější jedlé tuky a oleje v potravinářském průmyslu.....	15
<b>2 CHEMICKÉ REAKCE LIPIDŮ</b> .....	<b>21</b>
2.1 REAKCE PROBÍHAJÍCÍ PŘI SKLADOVÁNÍ TUKŮ .....	21
2.1.1 Autooxidace .....	21
2.1.2 Žluknutí tuků .....	28
2.2 REAKCE PROBÍHAJÍCÍ PŘI TEPELNÉM ZPRACOVÁNÍ TUKŮ .....	30
2.2.1 Charakteristika smažení .....	30
2.2.2 Chemické reakce při smažení potravin .....	30
2.2.3 Požadavky na smažící tuky a oleje.....	34
2.2.4 Interakce mezi tukem a jídlem v průběhu fritování .....	34
<b>3 STABILIZACE LIPIDŮ PROTI OXIDACI</b> .....	<b>36</b>
3.1 CHARAKTERISTIKA A DĚLENÍ ANTIOXIDANTŮ JEDLÝCH TUKŮ.....	36
3.2 ZPŮSOBY STABILIZACE JEDLÝCH TUKŮ PROTI OXIDACI.....	36
<b>4 ÚČINKY OXIDOVANÝCH LIPIDŮ NA LIDSKÉ ZDRAVÍ</b> .....	<b>39</b>
<b>5 STANOVENÍ VYBRANÝCH KOMPONENT OXIDOVANÝCH LIPIDŮ</b> .....	<b>41</b>
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>43</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>45</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>49</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>50</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>51</b>

## ÚVOD

Tuky a oleje jsou důležitou součástí lidské stravy a jejich konzumace má vliv na zdraví člověka.

V současné době je prováděna řada vědeckých studií, které se podrobně zabývají chemickými změnami v jedlých tucích při jejich běžném používání v praxi. Pochopení reakčních mechanismů je důležité pro zajištění vhodné stabilizace tuků proti oxidačnímu působení, ke kterému dochází především při jejich skladování a tepelném záhřevu. Během skladování tuků se uplatňují autooxidační reakce a žluknutí tuků, které vede ke zhoršení organoleptických vlastností a poklesu výživové hodnoty. Při tepelném záhřevu probíhají kromě oxidačních reakcí i další chemické reakce jako hydrolýza, polymerace, popř. pyrolýza. Při těchto reakcích vzniká nejen řada sensoricky aktivních vonných a chuťových látek, ale mohou se vytvořit také nežádoucí látky vykazující určitou toxicitu. Proto se do jedlých tuků a olejů přidávají především přírodní antioxidanty, které oxidaci tuků zmírňují.

V posledních letech vzrostla ve stravě člověka spotřeba tuků a olejů s vyšším podílem nenasycených mastných kyselin. Jejich kulinární úprava, skladování a technologické zpracování může vést ke vzniku oxidovaných lipidů, jejichž zdravotní nezávadnost je velmi diskutovaným tématem. Řada vědeckých pracovníků se snaží poskytnout epidemiologické důkazy o tom, zda zvýšená konzumace oxidovaného tuku zvyšuje riziko výskytu maligních, neurodegenerativních nebo kardiovaskulárních chorob.

## 1 LIPIDY

Lipidy jsou strukturně a funkčně značně nesourodou skupinou přirozených látek rostlinného nebo živočišného původu. Z chemického hlediska jsou to deriváty (estery nebo amidy) mastných kyselin a alkoholů nebo aminoalkoholů. Společným rysem je proto hydrofobní charakter, téměř všechny jsou nerozpustné ve vodě, rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech [1].

Biologické funkce lipidů jsou rozmanité. Tuky a oleje jsou hlavními zdroji energie pro většinu organismů, fosfolipidy a steroly tvoří hlavní stavební složky biologických membrán. Ostatní lipidy se vyskytují v malých množstvích, hrají ale velmi důležitou roli při biochemických procesech jako kofaktory enzymů, jsou vhodným prostředím pro absorpci pigmentů a v tucích rozpustných vitaminů, jsou hydrofobními složkami a emulgačními činidly [2].

Lipidy patří k významným složkám potravin a ve výživě člověka tvoří jednu z hlavních živin nezbytnou pro zdravý vývoj organismu. Hlavní stavební složky lipidů tvoří vyšší mastné kyseliny o více než třech atomech uhlíku v molekule, dusíkaté báze (cholin, ethanolamin, serin), alkoholy glycerol nebo sfingosin, esterově vázaná kyselina fosforečná, v některých případech i cukry. V praxi se za lipidy považují také netěkavé lipofilní sloučeniny, které v přírodních i průmyslových produktech doprovázejí vlastní lipidy. Do této skupiny náleží například steroly, karotenoidy, lipofilní barviva, přírodní antioxidanty, aj [3].

Podle chemického složení dělíme lipidy na:

- homolipidy
- heterolipidy
- komplexní lipidy
- *doprovodné látky lipidů*

Homolipidy jsou sloučeniny mastných kyselin a alkoholů, které se dále dělí podle navázaného alkoholu. Heterolipidy jsou lipidy, které ve své molekule kromě mastné kyseliny a alkoholu obsahují další kovalentně vázané sloučeniny jako jsou např. kyselina fosforečná a D-galaktosa. V komplexních lipidech jsou přítomny jak homolipidy, tak i heterolipidy, ale kromě kovalentních vazeb se zde vyskytují také složky vázané pomocí vodíkových vazeb nebo hydrofobních interakcí [3].



## 1.1 Tuky a oleje

Tuky a oleje představují potravinářsky nejvýznamnější lipidy [3].

### 1.1.1 Charakteristika a dělení jedlých tuků a olejů

Hlavní složkou přírodních tuků a olejů jsou triacylglyceroly (až 98 % z celkového obsahu), jedná se o estery glycerolu a mastných kyselin [1].

Suroviny pro výrobu tuků a olejů jsou rostlinného a živočišného původu [1].

Obvykle se tuky a oleje rozdělují do skupin:

- s převládajícím obsahem kyseliny laurové a myristové – palmojádrový a kokosový tuk
- s převládajícím obsahem kyseliny palmitové, stearové a olejové – palmový olej a tzv. rostlinná másla, např. kakaové máslo
- oleje s převažující kyselinou olejovou a linolovou – olivový a slunečnicový olej. Do této skupiny lze zařadit potravinářsky významné oleje obsahující do 10 % kyseliny linolenové – olej sojový a bezerukový řepkový olej
- technicky významné oleje s převažující kyselinou linolenovou – lněný, konopový olej
- oleje s převažujícími specifickými mastnými kyselinami – čínský dřevný olej, ricinový olej aj [4].

Nejvýznamnější živočišné tuky (hovězí lůj a vepřové sádlo) obsahují především kyselinu palmitovou, stearovou a olejovou, mléčný tuk má nejširší spektrum mastných kyselin s délkou řetězce  $C_4 - C_{22}$  (v minoritách i vyšších) [4]. Rybí tuky obsahují značné množství nenasycených mastných kyselin (např. kyselinu klupanodonovou) [5].

Oleje a tuky se získávají z olejnatých semen buď lisováním či extrakcí nebo se nejčastěji kombinují oba dva způsoby. Z živočišných tkání a materiálů se tuky získávají fyzikálně mechanickými způsoby jako je např. vytavování sádla nebo stloukání mléčného tuku (másla) ze smetany, apod [6].

Základním produktem tukového průmyslu v našich podmínkách je plně rafinovaný rostlinný olej používaný pro všechny druhy kuchyňské přípravy pokrmů. V některých jižních státech Evropy se běžně používají nerafinované oleje (např. olivový). Další skupinu

představují emulgované tuky (emulze typu voda v oleji) nazývané často jako margariny a směsné emulgované tuky. Pro jejich výrobu je třeba vedle rafinovaného oleje vyrobit druhou základní složku – tuhý tuk. Kombinací olejů a tuhých tuků se získají tzv. tukové násady. V Evropě se pevná tuková fáze získává obvykle parciální katalytickou hydrogenací rostlinných olejů. Jedná se o ztužování tuků, kdy dochází k nasycení a izomeraci dvojných vazeb. V tuku jsou pak obsaženy mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou s převažující konfigurací *trans*, které jsou považovány za nevhodné z pohledu fyziologie výživy pro lidský organismus. Významnou skupinu představují tzv. tukové speciality, což jsou různé tukové směsi (polevy, náplně) používané např. v čokoládovnách, tukařském průmyslu apod [6].

### 1.1.2 Chemické složení jedlých tuků a olejů

#### *Mastné kyseliny*

Mastné kyseliny je souhrnné označení pro všechny alifatické monokarboxylové kyseliny, které lze hydrolyzou uvolnit z lipidů [1]. Téměř všechny mají nerozvětvený řetězec se sudým počtem atomů uhlíku, protože jejich biosyntéza vychází z dvojuhlíkatých jednotek (acetylkoenzymu A) [7].

Nejkratší z nich je máselná kyselina se 4 uhlíky, nejčastěji se vyskytující kyseliny mají 16 - 18 uhlíků, počet větší než 24 není častý. Výjimečně bývá v řetězci navázaná hydroxyskupina nebo je přítomno větvení [1].

Mastné kyseliny rozdělujeme na:

- nasycené mastné kyseliny
- nenasycené mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou (monoenové)
- nenasycené mastné kyseliny s několika dvojnými vazbami (polyenové)
- mastné kyseliny s trojnými vazbami a různými substituenty (rozvětvené, cyklické, s O-, N- nebo sirnými funkčními skupinami) [3].

#### Nasycené mastné kyseliny

Nasycené mastné kyseliny mohou být tvořeny 4 až 32 atomy uhlíku. V tucích se však nevyskytují více než 24 - uhlíkaté nasycené mastné kyseliny, přičemž nejvyšší zastoupení mají kyseliny s 12, 14, 16 a 18 atomy uhlíku [8].

Rozlišujeme:

- kyseliny s krátkým řetězcem - kyselina máselná (C 4), kapronová (C 6), kaprylová (C 8). Jsou typickou složkou mléčného tuku.
- kyseliny se středně dlouhým řetězcem – kyselina kaprinová (C 10), laurová (C 12), myristová (C 14). Patří mezi hlavní komponenty palmojadrového a kokosového oleje.
- kyseliny s dlouhým řetězcem – kyselina palmitová (C 16), stearová (C 18). Obě kyseliny se hojně vyskytují v živočišných tucích. Kyselina palmitová je hlavní nasycenou kyselinou obsaženou v rostlinných olejích.
- kyseliny s velmi dlouhým řetězcem – kyselina arachová (C 20), behenová (C 22), lignocerová (C 24), cerotová (C 26). Tyto mastné kyseliny se v malých množstvích nalézají v rostlinných olejích [8].

Nasycené mastné kyseliny jsou méně reaktivní než nenasycené a mají vyšší bod tání a tuhnutí. Jsou obsaženy převážně v živočišných, některých rostlinných a ztužených tucích a dodávají tukům tužší konzistenci [6].

#### Nenasycené mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou (monoenové)

Monoenové mastné kyseliny obsahují jednu dvojnou vazbu v molekule. Tato vazba má v přírodních lipidech téměř výhradně konfiguraci *cis*. Nerozpouštějí se ve vodě, v organických rozpouštědlech je rozpustnost lepší než u kyselin nasycených. Bodem varu se od nich znatelně neliší. Jsou ale podstatně reaktivnější než kyseliny nasycené. Z monoenových mastných kyselin je v přírodních lipidech nejrozšířenější kyselina olejová (C 18:1), v dalších se vyskytuje alespoň v menším množství. Tato kyselina je členem homologické řady mastných kyselin, které mají dvojnou vazbu na 9. atomu uhlíku. Z této řady je poměrně rozšířená, zvláště v živočišných tucích, palmitolejová kyselina (C 16:1). Eruková kyselina (C 22:1) je přítomna v semenech rostlin brukvovitých [9].

Monoenové kyseliny s *trans*-konfigurací dvojně vazby jsou v přírodě poměrně vzácné, setkáváme se s nimi např. v depotním a mléčném tuku přežvýkavců. *Trans*-kyseliny se však běžně vyskytují v hydrogenovaných tucích. Nejznámější je elaidová kyselina (C 18:1), stereoisomer olejové kyseliny [9].

### Nenasycené mastné kyseliny s několika dvojnými vazbami (polyenové)

Polyenové mastné kyseliny v lipidech potravin mají dvě nebo více dvojných vazeb, které leží navzájem v izolované poloze. Konjugované polyenové kyseliny se vyskytují v jedlých tucích pouze ve stopách (např. v tucích přežvýkavců, v hydrogenovaných tucích nebo žluklých olejích) [9].

Chemické vlastnosti polyenových kyselin jsou podobné vlastnostem monoenových kyselin, jejich reaktivita je však vyšší [9].

Mezi polyenovými kyselinami zaujímá zvláštní postavení skupina tzv. esenciálních mastných kyselin, které je nutno přijímat potravou, protože si je lidský organismus nedokáže syntetizovat [9]. Rozlišujeme tzv. *n-3* ( $\omega-3$ ) a *n-6* ( $\omega-6$ ) mastné kyseliny. Kyseliny linolová (C 18:2) a  $\alpha$ -linolenová (C 18:3) mohou být v lidském organismu přeměněny působením specifických enzymů *desaturasy* a *elongasy* na další významné mastné kyseliny. Z kyseliny linolové (*n-6*) vzniká kyselina arachidonová (C 20:4) [10]. Složitým oxidačním pochodem vznikají z kyseliny arachidonové vysoce účinné regulační látky zvané prostaglandiny a leukotrieny [11].

Kyselina  $\alpha$ -linolenová (*n-3*) může být v organismu přeměněna na kyselinu eikosa-pentaenovou – EPA (C 20:5) a následně na dokosahexaenovou – DHA (C 22:6) kyselinu. Tyto kyseliny pak řadíme do skupiny *n-3* mastných kyselin [10].

Vyšší podíl *n-6* mastných kyselin je obsažen v rostlinných olejích (slunečnicový, kukuřičný). Kyseliny s dlouhými nenasycenými řetězci (EPA, DHA) se ve významném množství vyskytují v rybích olejích [10].

### ***Acylglyceroly***

Acylglyceroly jsou tvořeny alkoholem glycerolem s navázanými mastnými kyselinami [8]. Na glycerol může být esterově vázána jedna, dvě nebo tři mastné kyseliny, podle počtu vázaných zbytků mastných kyselin rozeznáváme tři typy acylglycerolů:

- monoacylglyceroly (1-monoacylglycerol, 2-monoacylglycerol)
- diacylglyceroly (1,3-diacylglycerol, 1,2-diacylglycerol)
- triacylglyceroly (esterově vázány tři mastné kyseliny) [9].

Mastné kyseliny zásadně ovlivňují fyzikální, chemické a fyziologické vlastnosti glyceridů [8]. Monoacylglyceroly a diacylglyceroly jsou v praxi označovány jako parciální estery glycerolu [3]. Triacylglyceroly jsou hlavní složkou přírodních tuků a olejů. Jedná se o směs různých molekulových typů triacylglycerolů. Esterově navázané acyly nebývají stejné, zpravidla jsou v každé molekule dva nebo tři různé zbytky lišící se délkou řetězce a stupněm nenasycenosti. Jejich poloha není náhodná, na 2. uhlík glycerolu se přednostně váže zbytek nenasycené kyseliny [1].

### *Minoritní složky*

Mezi hlavní skupiny minoritních složek tuků a olejů patří fosfolipidy, přírodní vosky, různé nezmýdelnitelné frakce tuků, chlorofyly [8].

### Fosfolipidy

Fosfolipidy mají jednu hydroxylovou skupinu glycerolu esterifikovanou kyselinou fosforečnou [12]. Jsou základními stavebními prvky všech biomembrán. Vyskytují se v každé buňce, hojně jsou zastoupeny zejména v mozku, myelinových obalech nervových buněk, v semenech a vejcích [13]. Do skupiny fosfolipidů zařazujeme tyto sloučeniny: fosfatidová kyselina a fosfatidylglycerol, fosfatidylcholin, fosfatidylethanolamin, fosfatidylinositol, fosfatidylserin, lysofosfolipidy, plasmalogeny a sfingomyeliny [14]. Pro potravinářské účely jsou izolovány v průběhu rafinace ze sojového oleje [15].

### Přírodní vosky

Vosky jsou estery vyšších alifatických kyselin a primárních, případně sekundárních, alifatických alkoholů. V přírodě vyskytující se vosky jsou chemicky nejednotné. Kromě esterů obsahují volné kyseliny, alkoholy, aldehydy, steroly, nasycené uhlovodíky a další látky [16]. Z primárních alkoholů vázaných ve voscích jsou významné karotenoidy s alkoholovou skupinou, triviálně označované jako xanthofyly [3]. Větší množství vosků obsahují mořští živočichové (především kytovci), u rostlin pokrývají vosky povrch listů, semen a plodů [8]. Z jedlých olejů (např. slunečnicový) jsou odstraňovány winterizací [17].

### Nezmýdelnitelné frakce tuků

Nezmýdelnitelnými frakcemi tuku se rozumí všechny jeho složky, které jsou po zásadité hydrolýze (zmýdelnění) velmi málo rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v organických rozpouštědlech (hexan, chloroform, aromatické uhlovodíky).

Jejich množství je značně proměnlivé, závisí na druhu a způsobu zpracování daného tuku či oleje. V běžných olejích a tucích obvykle jejich obsah nepřevyšuje 5 % [8].

Mezi hlavní skupiny se řadí:

- různé uhlovodíky – nasycené a nenasycené alifatické uhlovodíky, triterpenové uhlovodíky (skvalen), tetraterpenové uhlovodíky (karoteny), aj.
- terpenové sloučeniny – cyklické terpenové alkoholy, steroly (cholesterol)
- mastné alkoholy – jsou součástí vosků, po zmýdelnění se vyskytují v různých frakcích
- vitaminy rozpustné v tucích – vitaminy A, E, D [8].

### *Vitamin E*

Biologické účinky vitamínu E vykazují deriváty tokolu a tokotrienolu, které tvoří zároveň jeho strukturní skelet [18]. Řadí se k významným antioxidantům, neboť inhibují oxidaci lipidů. Jejich antioxidační účinek má důležitý vliv na organoleptické vlastnosti tuků a olejů [19]. Obzvláště bohatý na vitamin E je olej z obilných klíčků, slunečnicový a řepkový olej.  $\gamma$ -tokoferol se nachází v sojovém oleji. Během skladování dochází ke značným ztrátám tohoto vitamínu [18].

### *Vitamin A*

Vitamin A (retinol) vzniká v organismu biosyntézou z jeho provitaminů karotenoidů, které vykazují antioxidační účinky [8]. Vitamin A se vyskytuje pouze v živočišných potravinách. Jeho provitaminy získáváme z rostlin [20]. Hlavním zdrojem retinolu je jaterní tuk ryb, ale můžeme jej nalézt i v produktech živočišného původu jako je máslo a mléko [18].

### *Vitamin D*

Pod pojem vitamin D se řadí skupina příbuzných lipofilních steroidních látek s antirachitickým účinkem, nazývaná kalciferoly. Nejvýznamnější z nich jsou ergokalciferol (vitamin D<sub>2</sub>) a cholekalciferol (vitamin D<sub>3</sub>). Významné množství vitaminu D obsahují pouze játra, rybí oleje a vaječný žloutek. Z rostlin je dobrým zdrojem kokosové máslo. Při skladování a tepelné úpravě se obsah vitaminu nemění [18].

### *Karoteny a karotenoidy*

Ze skupiny karotenů vyskytujících se v rostlinných olejích je nejvýznamnější  $\beta$ -karoten [8]. Karoteny dávají olejům žlutou až načervenalou barvu. Jejich koncentrace je ve většině tuků a olejů nízká, výjimkou je palmový olej [19]. Mezi ostatní karotenoidy patří  $\alpha$ - a  $\gamma$ -karoten,  $\beta$ -kryptoxanthin, lutein, zeaxanthin, astaxanthin, neoxanthin, violaxanthin, kantaxanthin a citraxanthin. Rovněž mohou působit jako provitaminy nebo antioxidanty [18].

### Chlorofyly a jejich deriváty

Chlorofyl je pojmenování pro pigmenty zelených rostlin rozpustné v tucích. Nejběžněji se vyskytují chlorofyl *a* a *b*. Alkalickou hydrolýzou chlorofylu vzniká ve vodě rozpustný chlorofylin [21]. Přítomnost chlorofylů udává rostlinným olejům nazelenalé zbarvení. K olejům s vyšším obsahem chlorofylů se řadí sojový, kanolový a olivový olej [19].

### **1.1.3 Nejpoužívanější jedlé tuky a oleje v potravinářském průmyslu**

V kapitole jsou uvedeny tuky a oleje používané v Evropě.

#### ***Rostlinné oleje***

##### Slunečnicový olej

Slunečnicový olej je olej získávaný ze semen slunečnice (*Helianthus annuus* L.) [22]. Je mírně nažloutlý, čirý, nasládlé chuti, bez zápachu. Vysychá pomalu a je jeden z nejvhodnějších olejů určených ke smažení [23].

Jako většina rostlinných olejů je tvořen především triacylglyceroly (98-99 %) a velmi malým množstvím nezmýdelnitelných frakcí. Má 87 % zastoupení nenasycených mastných kyselin, nasycené mastné kyseliny tvoří zbylých 13 %.

Rozlišují se 2 základní druhy slunečnic – standardní slunečnice a tzv. high oleic slunečnice (s vysokým obsahem kyseliny olejové). Olej ze standardní slunečnice má největší zastoupení linolové kyseliny ( až 70 %), kyselina olejová tvoří 13 až 40 %. Druhý typ slunečnice dává olej s obsahem kyseliny olejové až 80 %, kyseliny linolové pouze 9 %. Kyseliny palmitová a stearová jsou u obou typů olejů v zastoupení pod 10 %. Kyselina linolenová je přítomna pouze ve stopovém množství [8].

Mezi nejvýznamnější doprovodné látky patří steroly a tokoferoly, především  $\alpha$ -tokoferol (91-97 % z celkového zastoupení tokoferolů) [8].

Složení oleje velmi závisí na klimatu a teplotě při pěstování slunečnice, na genetických faktorech, lokalizaci semen [19]. Bylo zjištěno, že při pěstování slunečnic ve sklenících s neměnnými vnějšími faktory, bylo dosaženo nižšího obsahu nenasycených mastných kyselin ve slunečnicovém oleji [24].

### Řepkový olej

Řepkový olej se získává lisováním semen řepky olejné (*Brassica napus* L.) Vzniklé pokrutiny mají využití jako krmivo pro dobytek [25].

Klasická odrůda řepky poskytovala olej obsahující 50 až 55 % kyseliny erukové [17]. Ta je ve velkých dávkách středně toxická [26]. Proto byly vyšlechtěny odrůdy tzv. bezerukové řepky olejné, kdy se podařilo snížit obsah dieteticky méně přijatelné kyseliny erukové na obsah pod 1 %, při vzrůstu množství kyseliny olejové a linolové. Z řepky se tak po nutriční stránce stala jedna z nejzajímavějších olejnin [4].

Zastoupení jednotlivých kyselin je závislé na druhu řepky a klimatických podmínkách [8]. Specifický druh řepkového oleje s nízkým obsahem kyseliny erukové a glukosinolátů se nazývá kanolový olej [27].



### Olivový olej

Olivový olej se získává z plodů olivovníku (*Olea europea* L.) [19]. Je považován za zdravější než ostatní jedlé tuky, neboť obsahuje vysoké množství kyseliny olejové a polyfenolů se silným antioxidantem hydroxytyrosolem [28]. Má zelenožlutou barvu a charakteristickou příchutí a aroma oliv. Zbarvení olivového oleje je dáno obsahem chlorofylu a feofytinu, které jej chrání před oxidací ve tmě. Karotenoidy také přispívají k zbarvení a zabraňují fotooxidaci oleje [19].

Kyselina olejová tvoří až 80 % veškerých mastných kyselin v oleji, dále je ve významnějším množství obsažena kyselina linolová (až 20 %). Pouze 10-18 % z celkového množství mastných kyselin tvoří nasycené. Jsou to především kyseliny palmitová a stearová. Vysoký obsah kyseliny olejové a nižší obsah kyseliny linolové spolu s významným množstvím antioxidantů, udávají olivovému oleji vyšší odolnost proti oxidaci, než je tomu u ostatních jedlých olejů [19]. Aroma, čistota a kvalita olivového oleje je determinována také množstvím minoritních složek, mezi které se řadí především uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, ketony, estery, aj [8].

Složení olivového oleje se odvíjí od různých oblastí pěstování oliv a taktéž klimatu. Olivový olej může být panenský, rafinovaný, surový, dále existují směsi těchto olejů, které se řadí do dalších skupin podle určitých kritérií [19].

### Sojový olej

Sojový olej se získává ze sojových bobů (*Glycine maxima* L.) [19]. Používá se k přípravě teplých i studených pokrmů [29]. Triacylglyceroly tvoří více než 95 % chemického složení tuku sojových bobů, dalšími významnějšími složkami jsou fosfolipidy a diacylglyceroly [19].

Sojový olej obsahuje velké množství nenasycených mastných kyselin, především kyselinu linolovou (cca 50 %), olejovou a linolenovou. Z nasycených mastných kyselin se v menším množství vyskytuje kyselina palmitová a stearová. Tokoferoly jsou v největší míře zastoupeny ve formě  $\gamma$ - a  $\delta$ - tokoferolů [19].

Souhrn chemického zastoupení nejdůležitějších mastných kyselin v rostlinných olejích je uveden v tab. 1.

Tab.1 Složení mastných kyselin vybraných významných rostlinných olejů [30].

mastná kyselina	Obsah ( % z veškerých mastných kyselin )			
	<i>slunečnicový olej standardní</i>	<i>řepkový olej bezerukový</i>	<i>olivový olej</i>	<i>sojový olej</i>
Palmitová	5 – 8	3,6 – 6	7,5 – 20	9,7 – 13,3
Palmitolejová	< 0,5	0,1 – 0,6	0,3 – 3,5	< 0,2
Stearová	2,5 – 7	1,1 – 2,5	0,5 – 5	3 – 5,4
Olejová	13 – 40	52 – 66,9	55 – 83	17,7 – 25,1
Linolová	40 – 74	16,1 – 24,8	3,5 – 21	49,8 – 57,1
Linolenová	< 0,3	6,4 – 14,1	< 1,5	5,5 – 9,5
Arachová	< 0,5	0,2 – 0,8	< 0,8	0,1 – 0,6

Z tabulky je zřejmé, že ve všech olejích je významné zastoupení nenasycených mastných kyselin olejové a linolové. Zejména oleje s vyšším obsahem kyseliny linolové mohou podléhat řadě nežádoucích reakcí, pokud nejsou vhodným způsobem stabilizovány.

### ***Živočišné tuky***

#### Vepřové sádlo

Vepřové sádlo poskytují tukové tkáně prasat [29]. Využití vepřového sádla pro různé kulinářské úpravy je závislé od toho, z jaké části prasete tuk pochází a jakým způsobem byl zpracován.

Ačkoli vepřové sádlo obsahuje málo polynenasycených mastných kyselin, nemá lepší oxidační stabilitu než-li rostlinné oleje s velkým obsahem těchto kyselin. S největší pravděpodobností je to dáno absencí přírodních antioxidantů ve vepřovém sádle. Proto se do něj přidávají některé syntetické antioxidanty (BHA, BHT), různé druhy tokoferolů, kyselina citrónová [19].

Zastoupení mastných kyselin ve vepřovém sádle ovlivňuje také strava prasat. Nasycené mastné kyseliny, které mohou tvořit až 40 %, jsou reprezentovány především kyselinou palmitovou a stearovou. 60 % připadá na nenasycené mastné kyseliny, hlavně na kyselinu olejovou (až 40 %), dále na linolovou (10 %). Až 98 % obsahu sterolů je dáno cholesterolem [8].

### Lůj

Lojem se rozumí forma živočišného tuku získávaná z tukových tkání hovězího a skopového dobytka. Při pokojové teplotě má lůj tvrdší a pevnější konzistenci než vepřové sádlo. Lůj se s přísadami potřebnými k pečení mísí obtížněji, proto má v pekařství omezené použití [29]. Z nasycených mastných kyselin v loji převažují kyseliny palmitová a stearová, méně pak myristová kyselina. Monoenové mastné kyseliny jsou reprezentovány hlavně kyselinou olejovou. Polyenové mastné kyseliny tvoří jen malý procentuální obsah [19].

Lůj neobsahuje žádný přírodní antioxidant. I nízký obsah kyseliny linolové a linolenové může přispět k nežádoucím organoleptickým změnám loje, proto se do něj přidávají antioxidanty (BHA, BHT, kyselina citrónová, aj.) [8].

Stejně jako vepřové sádlo, i lůj obsahuje vyšší množství cholesterolu (až 109 mg/100 g tuku) [31].

### Mléčný tuk

Mléčný tuk je nedílnou součástí mléka, kravské mléko obsahuje zhruba 3,7 % tuku. Mléčný tuk má široké uplatnění v mlékárenském průmyslu, je obsažen v másle, sýrech, zmrzlínách, šlehačkách a řadě dalších mlékárenských produktů.

Triacylglyceroly tvoří přibližně 98 % složení mléčného tuku, zbývající část udávají di- a monoacylglyceroly, fosfolipidy, cerebrosidy, cholesterol, vitaminy, tokoferoly, karoteny, vonné a chuťové látky. Mléčný tuk obsahuje více mastných kyselin než jiné živočišné a rostlinné tuky a oleje. U mléčného tuku kravského mléka je známo více než 500 různých mastných kyselin [19]. Většina těchto kyselin se vyskytuje ve velmi malém množství, některé z nich jsou ale velmi důležitou součástí, neboť mu udávají jedinečnou chuť a vůni. Nejvyšší podíl tvoří kyseliny palmitová a olejová, menší pak stearová, myristová, laurová a další. Zastoupení jednotlivých mastných kyselin závisí na stravě a druhu zvířete, dále také na ročním období [19].

Zastoupení nejvýznamnějších mastných kyselin v živočišných tucích je uvedeno v tab. 2.

Tab. 2 Složení mastných kyselin vybraných živočišných tuků [19].

mastná kyselina	Obsah ( % z veškerých mastných kyselin )		
	<i>vepřové sádlo</i>	<i>hovězí lůj</i>	<i>mléčný tuk</i>
Laurová	-	< 0,2	2,2 – 4,5
Myristová	0,5 – 2,5	1,4 – 7,8	5,4 – 14,6
Myristolejová	< 0,2	0,5 – 1,5	0,6 – 1,6
Palmitová	20 – 32	17 – 37	26 – 41
Palmitolejová	1,7 – 5	0,7 – 8,8	2,8 – 5,7
Stearová	5 – 24	6 – 40	6,1 – 12,5
Olejová	36 – 62	26 – 50	18,7 – 33,4
Linolová	3 – 16	0,5 – 5	0,9 – 3,7
Linolenová	< 1,5	< 2,5	-
Arachová	< 1,0	< 0,5	-

Z tabulky vyplývá, že živočišné tuky obsahují, stejně jako rostlinné oleje, významné zastoupení olejové kyseliny. Obsah kyselin palmitové a stearové je však vyšší než u rostlinných olejů. Naopak mnohem nižší obsah vykazují polynenasycené mastné kyseliny.

## 2 CHEMICKÉ REAKCE LIPIDŮ

Lipidy podléhají řadě chemických reakcí. Reaktivitu hlavních složek lipidů, tj. mastných kyselin a jejich esterů s glycerolem, lze posuzovat podle toho, reaguje-li uhlíkatý řetězec nebo karboxylová, respektive esterová skupina [32].

Ve své bakalářské práci jsem se zaměřila na určité reakce nenasyčeného uhlíkatého řetězce, které hrají roli při používání tuků v praxi.

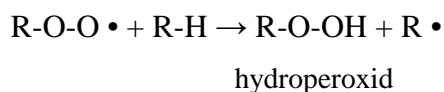
### 2.1 Reakce probíhající při skladování tuků

#### 2.1.1 Autooxidace

Autooxidace mastných kyselin je nejběžnějším typem oxidace za podmínek, které přicházejí v úvahu při zpracování nebo skladování potravin. Při běžných teplotách se vzdušným kyslíkem oxidují jen nenasyčené mastné kyseliny. Za vyšších teplot, odpovídajících teplotám pečení, smažení a pražení, dochází také k autooxidaci nasycených mastných kyselin [33].

Autooxidace probíhá radikálovou řetězovou reakcí, pro niž jsou charakteristické 3 hlavní kroky:

- Iniclace:  $R-H \rightarrow R \cdot + H \cdot$
- Propagace:  $R \cdot + O_2 \rightarrow R-O-O \cdot$   
peroxylový radikál



- Terminace:  $2 R \cdot \rightarrow R-R$   
 $R \cdot + R-O-O \cdot \rightarrow R-O-O-R$   
 $2 R-O-O \cdot \rightarrow R-O-O-R + O_2$  [34].

#### Iniclace

Prvním stupněm reakce je vznik volného vodíkového radikálu (atomu vodíku,  $H \cdot$ ) a volného radikálu mastné kyseliny ( $R \cdot$ ), které vznikají homolytickým štěpením kovalentní vazby C-H uhlovodíkového řetězce [33]. Štěpení vazby může být katalyzováno různými

druhy záření (UV, radioaktivní), tepelným záhřevem, přítomností iontů některých kovů (Fe, Cu) [34].

### Propagace

Vzniklý radikál mastné kyseliny ( $R\bullet$ ) reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxylového radikálu ( $R-O-O\bullet$ ) [34]. Peroxylový radikál je velmi reaktivní, odtrhne atom vodíku z další molekuly nenasycené mastné kyseliny. Vznikne hydroperoxid ( $R-O-OH$ ) a další volný radikál mastné kyseliny ( $R\bullet$ ). Sled uvedených dvou reakcí propagačního stupně se může opakovat jednou, několikrát, až mnohokrát. Reakce volného radikálu mastné kyseliny s kyslíkem je mnohem rychlejší, než reakce peroxylového radikálu s uhlovodíkovým řetězcem lipidu. Peroxylový radikál reaguje s molekulou lipidu poměrně pomalu a tato reakce proto určuje rychlost autooxidace [33].

### Terminace

Pokud je koncentrace volných radikálů v reakčním systému dosti vysoká, je pravděpodobné, že dva volné radikály spolu zreagují za vzniku neradikálového stabilního produktu a tím ukončí řetězovou reakci. Za omezeného přístupu kyslíku, kdy rychlost autooxidace závisí na jeho parciálním tlaku, jsou hlavními radikály v systému radikály mastné kyseliny ( $R\bullet$ ) a hlavní terminační reakcí je jejich rekombinace. Za dostatečného přístupu kyslíku rychlost reakce na jeho parciálním tlaku nezávisí. Vzniká více peroxylových radikálů ( $R-O-O\bullet$ ) a hlavními terminačními reakcemi jsou rekombinace radikálů mastných kyselin s peroxylovými radikály a vzájemné rekombinace peroxylových radikálů [33].

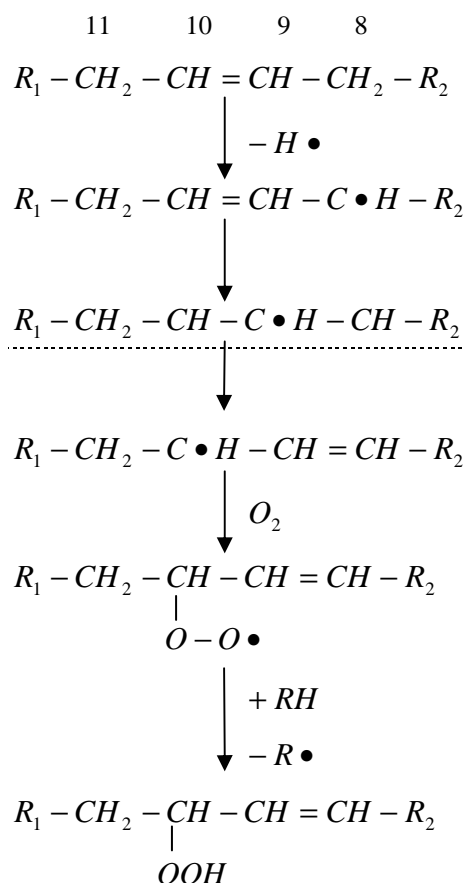
V případě lipidů se zúčastňují autooxidačních reakcí především nenasycené řetězce mastných kyselin. Odštěpení vodíku je v těchto případech snadné a roste v řadě: monoenové, dienové, trienové řetězce. K jeho odštěpení dojde vždy v sousedství dvojně vazby [33].

Rychlost oxidace je dána stupněm nenasycenosti řetězce mastných kyselin. Linolová kyselina je oxidována 64 x rychleji než olejová kyselina a u linolenové kyseliny probíhá oxidace až 100 x rychleji než u kyseliny olejové [35].

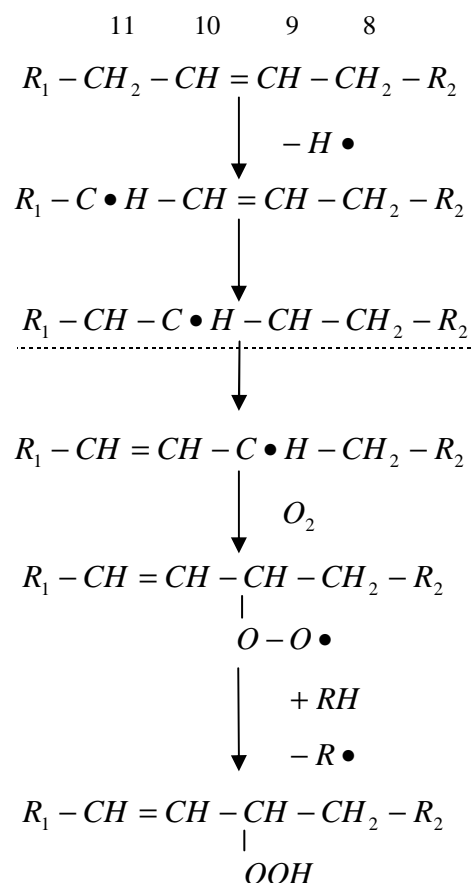
**Primární produkty oxidace**

Primárními oxidačními produkty jsou hydroperoxy. Při jejich vzniku dochází často ke změně polohy dvojné vazby oproti jejímu původnímu umístění v nenasycené mastné kyselině [36]. Tento posun je realizován o jeden uhlík na levou nebo pravou stranu. Je snadný u dienových a trienových řetězců. Volný radikál v těchto případech vzniká mezi dvojnými vazbami a je stabilizován mesomerií. Peroxylový radikál vždy vznikne na jednom konci mesomerního uskupení. Při posunu dvojné vazby potom dojde k jejímu přesmyku z konfigurace *cis* do stálejší *trans* konfigurace. Odštěpení atomu vodíku u jedné látky může probíhat minimálně na 2 místech, proto vzniká v propagační fázi více polohových isomerů hydroperoxidů [32].

Jako příklady vzniku možných primárních oxidačních produktů jsou na obr. 1 uvedena rámcová schémata oxidace kyseliny olejové.

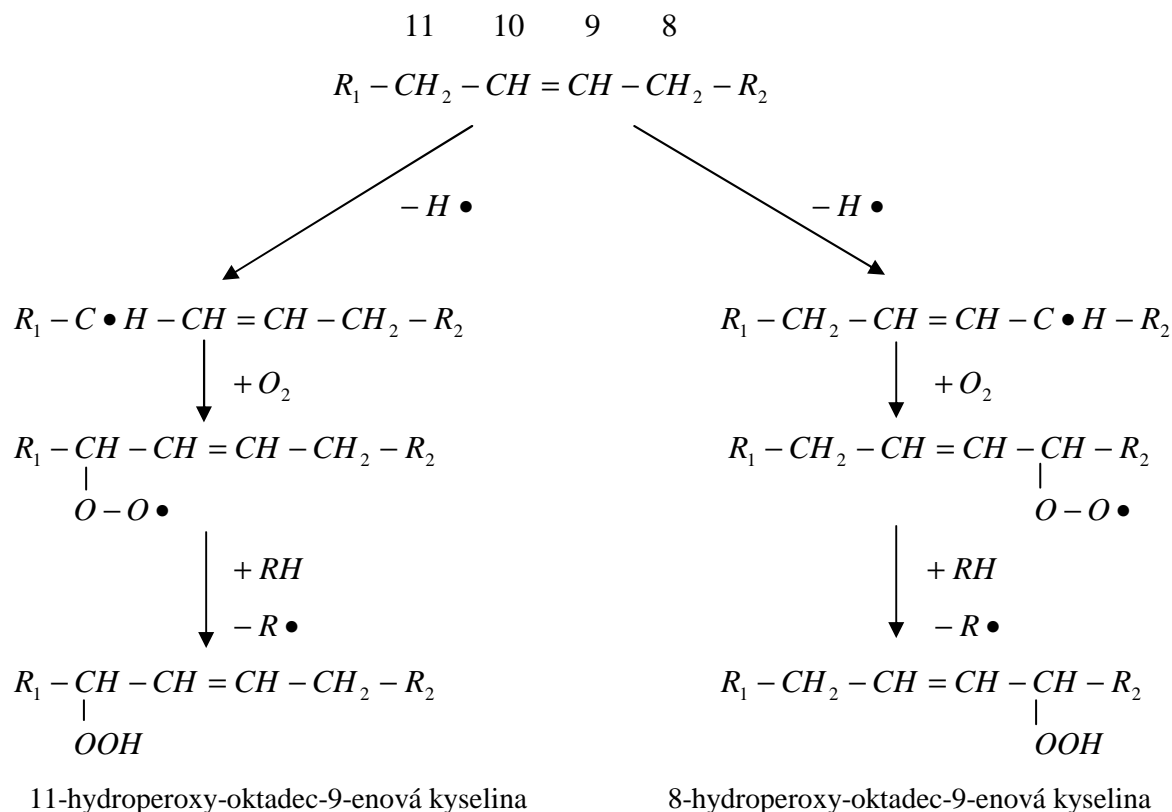


10-hydroperoxy-oktadec-8-enová kyselina



9-hydroperoxy-oktadec-10-enová kyselina

Obr. 1 Vznik primárních produktů oxidace kyseliny olejové s posunem dvojné vazby [32].



Obr. 2 Vznik primárních produktů oxidace kyseliny olejové bez posunu dvojné vazby [32].

Ke štěpení vazby C-H dochází na C<sub>8</sub> nebo C<sub>11</sub>, tedy v sousedství dvojné vazby. Izomerizace, tvorba mesomerního stavu, vede většinou k posunu dvojné vazby. Reakce může probíhat i tak, že se dvojná vazba neposune a nedojde tedy k uplatnění přechodného mesomerního stavu. Při nízkých teplotách vznikají více 8 a 11 hydroperoxyderiváty, jsou směsí *cis* a *trans* isomerů. Při vyšších teplotách vznikají 9 a 10 hydroperoxyderiváty s konfigurací *trans* [32].

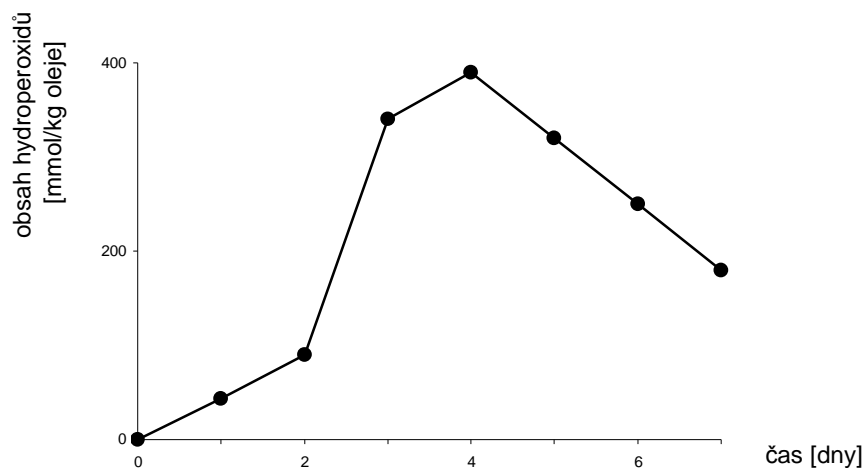
Průběh vzniku primárních oxidačních produktů kyseliny linolové a linolenové je komplikovanější a počet možných derivátů vyšší než v případě kyseliny olejové [32].

#### Průběh autooxidační reakce

Průběh autooxidační reakce lze experimentálně zjistit měřením množství pohlceného kyslíku či hodnotou peroxidového čísla. Průběh oxidace má dvě odlišné fáze. V první fázi probíhá oxidace pomalou a rovnoměrnou rychlostí (iniciace teplem, světlem). Tato fáze se nazývá indukční perioda [35]. Postupně se v systému hromadí hydroperoxy, které vyvolávají tvorbu dalších radikálů, a tak se rychlost iniciační reakce zvyšuje s rostoucí

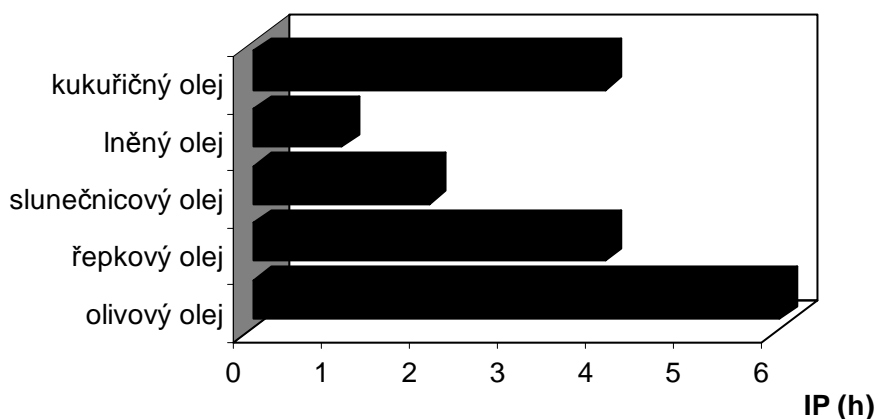


koncentrací peroxidů. Pokud je k dispozici dostatek kyslíku, reakční rychlost prudce vzrůstá, až dosáhne svého maxima. Později dojde k rozkladu hydroperoxidů. Pokud je rychlost rozkladu hydroperoxidů vyšší než rychlost jejich tvorby, dochází k poklesu množství hydroperoxidů v systému, což je patrné z obr. 3.



Obr. 3 Průběh autooxidační reakce rybího oleje při 37 °C (ve tmě) [37].

Indukční perioda pro různé oleje je odlišná a závislá především na stupni nenasycenosti olejů (jodové číslo) a přítomnosti přirozených nebo přidaných antioxidantů. Na obr. 4 jsou uvedeny indukční periody pro různé oleje při teplotě 120 °C.

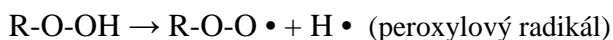


Obr. 4 Indukční perioda rostlinných olejů při 120 °C [38].

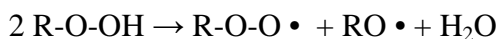
Z obrázku je patrné, že rozhodující roli hraje obsah výše nenasycených mastných kyselin.

*Sekundární produkty oxidace*

Hydroperoxydy jsou nestálé a snadno se rozkládají radikálovým mechanismem [32].



V koncentrovanějších prostředích jsou hydroperoxydy přítomné jako dimery [32].



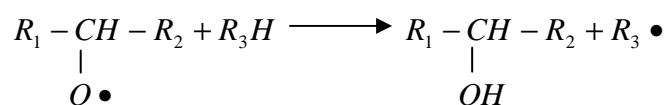
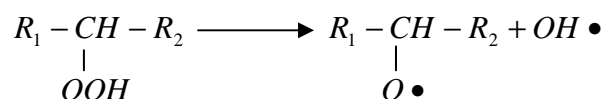
Hydroperoxydy mastných kyselin a jejich radikály mohou v sekundárních reakcích reagovat třemi způsoby. Podle typu vznikajících produktů se rozeznávají:

- reakce, které nevedou ke změně počtu atomů uhlíku v molekule (např. při vzniku cyklických peroxidů a endoperoxidů, epoxykyselin, hydroxykyselin a oxokyselin)
- reakce, při nichž se molekula štěpí a vznikají produkty s menším počtem atomů uhlíku (např. reakce vedoucí ke vzniku aldehydů, uhlovodíků nebo oxokyselin)
- polymerační reakce, při nichž se počet uhlíků v molekule zvyšuje [32].

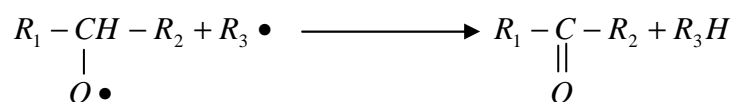
Oxidační reakce beze změny počtu uhlíků v řetězci

Oxidační reakce tohoto typu vedou především ke vzniku hydroxy-, oxo- a epoxykyselin.

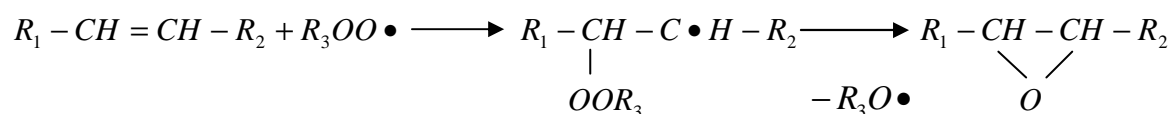
Na jejich vznik existuje řada názorů [32]. Obecná schémata lze shrnout takto:



hydroxykyselina



oxokyselina



epoxykyselina

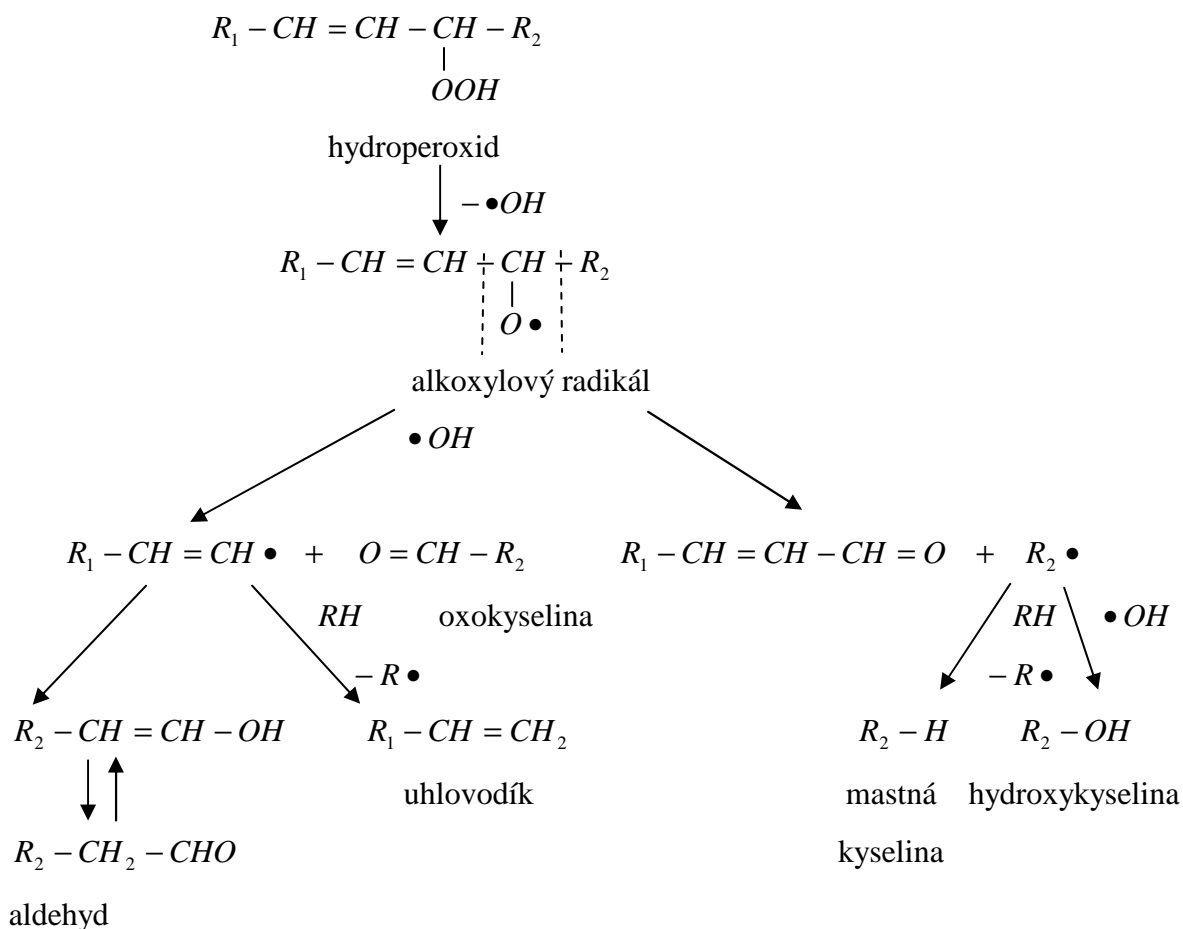
Obr. 5 Rámcové schéma vzniku různých sekundárních produktů [32].

### Oxidační reakce se změnou délky molekuly

Jedná se o reakce, při nichž se štěpí uhlovodíkový řetězec alkoxylového radikálu za vzniku nízkomolekulárních produktů. Složení reakčních produktů vzniklých z alkoxylových radikálů, odvozených od nenasycených mastných kyselin, záleží na poloze dvojné vazby vedle hydroperoxidové skupiny. Kromě netěkavých oxokyselin a hydrokyselin vznikají těkavé sensoricky aktivní nasycené a nenasycené aldehydy a uhlovodíky [33].

Uhlovodíky dodávají typickou nažluklou chuť velmi málo oxidovaným olejům, kdežto aldehydy jsou nositeli žluklé chuti v pokročilejších stádiích oxidace. Aldehydy jsou velmi reaktivní a zpravidla se dále oxidují [33]. Mechanismus oxidace aldehydů je závislý na typu aldehydu (alkanal, alkenal). Může vznikat řada různých produktů od uhlovodíků přes dialdehydy až po kyseliny. Typickými aldehydy vznikajícími jako těkavé sekundární produkty jsou alkanaly, alk-2-enaly a alka-2,4-dienaly [32].

Všechny tyto skupiny aldehydů jsou schopny dalších oxidačních štěpení za vzniku bohaté škály látek, např. autooxidací alka-2,4-dienalů vznikají jako významné konečné produkty nižší alkanaly, alkenaly, dialdehydy a uhlovodíky [32].



Obr. 6 Vznik sekundárních produktů autooxidace [33].

### Polymerační reakce

Při autooxidaci jsou běžnější reakce, kterých se zúčastní kyslík (oxopolymerace). Dochází ke vzniku polymerů typu C-O-C, C-O-O-C, popř. se vytváří cyklická uskupení se zabudovaným kyslíkem. Takto mohou vznikat furanové, pyranové aj. deriváty [32].

O polymeračních reakcích bude blíže pojednáno v kapitole věnované tepelnému záhřevu tuků.

### **2.1.2 Žluknutí tuků**

Tuky, oleje a potraviny obsahující lipidy považujeme za žluklé tehdy, pokud se podstatně zhorší jejich kvalita a to především chuť a vůně, přičemž může dojít také ke změně jejich konzistence a celkového vzhledu [39].

Rozlišujeme několik typů žluknutí:

- hydrolytické žluknutí
- oxidační žluknutí
- ketonické žluknutí
- chuťová reverze

#### Hydrolytické žluknutí

Hydrolytické žluknutí může být zcela chemického rázu (např. při dlouhém vaření potravin), obvyklejší je však hydrolyza katalyzovaná enzymy, hlavně lipasami a fosfolipasami. Enzymová hydrolyza probíhá při skladovacích teplotách, pokud je přítomno dostatečné množství vody. Většina rostlinných a živočišných lipas je nespecifická a může katalyzovat hydrolyzu všech mastných kyselin vázaných v triacylglycerolech. Na hydrolytickém žluknutí se aktivně podílejí mikroorganismy, hlavně plísně. Žluknutí se projevuje hořknutím, u kokosového tuku, kde se uvolňují nižší nasycené kyseliny, typickou mýdlovou chutí. Výsledkem procesu je zvýšený obsah volných mastných kyselin [9].

#### Oxidační žluknutí

Oxidační žluknutí je způsobeno produkty oxidace tuků a olejů. Primární produkty oxidace nevyvolávají změnu organoleptických vlastností, ale jejich rozkladem vznikají těkavé sekundární produkty, hlavně aldehydy, uhlovodíky, alkoholy a ketony, které mohou být nositeli žluklé chuti. Tyto produkty jsou poměrně snadno oxidovatelné a mohou také reagovat s dalšími složkami potravin za vzniku terciárních produktů, které jsou sensoricky aktivními látkami [39]. Některé aldehydy vznikající oxidací působí příznivě, např. jsou nositeli typické vůně okurek nebo vlašských ořechů. Nenasycený deka-2,4-dienal je nositelem vůně smažených potravin [9].

#### Ketonické žluknutí

Ketonické žluknutí, vykazující charakteristickou květinovou vůni, vzniká často u potravin, jejichž lipidová složka obsahuje krátké a středně dlouhé řetězce mastných kyselin ( $C_4$  až  $C_{10}$ ). Toto žluknutí je způsobeno činností mikroorganismů, které degradují řetězce

mastných kyselin na methylketony. Je typické pro mléčný tuk a kokosový olej. Vzniklé aroma je nevhodné např. v másle, ale může být žádoucí u některých druhů sýrů [39].

### Chuťová reverze

Chuťová reverze je charakteristická pro sojový olej, někdy se vyskytuje také u jiných olejů obsahujících linolenovou kyselinu, např. u řepkového oleje. Projevuje se v době, kdy olej obsahuje ještě poměrně málo hydroperoxidů mastných kyselin. Nositeli pachu po trávě a fazolích, označovaného jako chuťová reverze, jsou různé sloučeniny vznikající rozkladem hydroperoxidů, mj. také různé deriváty furanu. Olej, u kterého se tato vada projevila, lze pachu zbavit rafinací, ale vada se po určité době znovu objeví [33].

## **2.2 Reakce probíhající při tepelném zpracování tuků**

### **2.2.1 Charakteristika smažení**

Smažení potravin je proces přípravy pokrmů, kde je přenos tepla od zdroje k potravine zprostředkován tukem. Smažení patří k nejoblíbenějším způsobům přípravy pokrmů a to hlavně pro jeho rychlost a jednoduchost [40]. Dochází k vytvoření jedinečného aroma, chuti, barvy a textury pokrmů [41].

Využívají se především dva způsoby smažení:

- na tenké vrstvě tuku – tuk ve vrstvě 2-5 mm se přehřeje na pánvi na teplotu kolem 180 °C, smažení trvá 5-10 min.
- v hluboké vrstvě tuku (tzv. fritování) – tuk ve vrstvě 20-150 mm se přehřeje v nádobě na teplotu 150-180 °C a ponoří se do něj potraviny. Teplota zprvu klesne o 20-40 °C, během fritování však začne stoupat. Podle druhu připravovaného pokrmu proces trvá 2-10 minut [40].

### **2.2.2 Chemické reakce při smažení potravin**

Při smažení dochází ve smažicím oleji k celé řadě reakcí, které neprobíhají izolovaně, ale vzájemně se prolínají a doplňují [42].

### *Hydrolyza*

Hydrolyzu triacylglycerolů způsobuje vodní pára uvolněná ze smažené potraviny. Je urychlována přítomností polárních látek (monoacylglyceroly, diacylglyceroly) v oleji, které zvyšují jeho pěnivost [41]. Přispívají totiž k tvorbě jemné disperze a tím ke zvětšení styčné plochy reaktantů. Přesto je reakce triacylglycerolů na diacylglyceroly a mastné kyseliny poměrně pomalá. Diacylglyceroly se hromadí v mezifázi disperze, takže se rychleji rozkládají na monoacylglyceroly a ty ještě vyšší rychlostí na volné mastné kyseliny a glycerol. Volné mastné kyseliny ovlivňují sensorickou jakost výrobku [40]. Částečně ale těkají s vodní párou a snižují tak bod rozkladu oleje. Jejich množství nepřesahuje obvykle 2-3 % hmotnosti oleje [41].

Hydrolyza probíhá snáze u olejů, které obsahují nenasycené mastné kyseliny a mastné kyseliny s krátkými řetězci. Tyto mastné kyseliny jsou totiž lépe rozpustné ve vodě než nasycené mastné kyseliny s dlouhými řetězci [43].

### *Oxidační reakce*

Zatímco při skladovacích teplotách reagují prakticky jen nenasycené mastné kyseliny, za teplot smažení může docházet navíc k oxidaci nasycených mastných kyselin [44]. Rychlost oxidačních reakcí probíhajících při smažení je větší než rychlost autooxidace [34].

Při oxidačních reakcích vznikají:

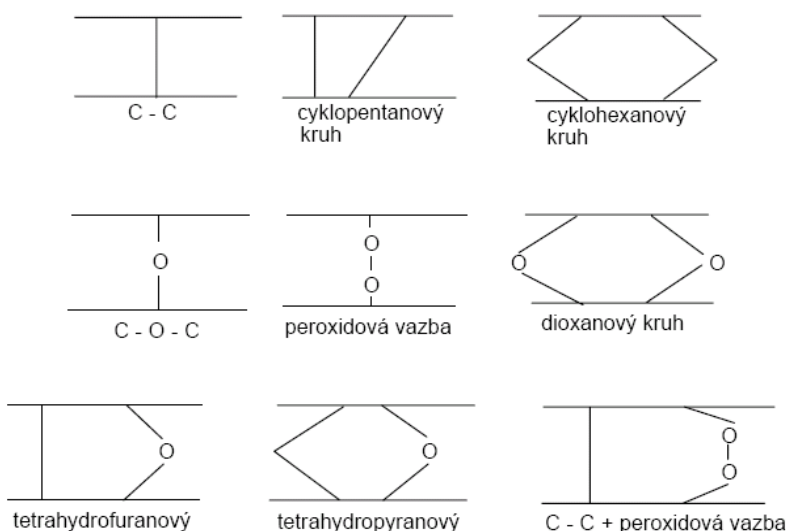
- primární produkty oxidace – hydroperoxydy. Ty se ale v olejové lázni nekumulují, vlivem vysoké teploty se rozkládají na sekundární produkty nebo polymerují (v menší míře se pak hydroperoxydy také dále oxidují nebo podléhají jiným reakcím)
- sekundární produkty oxidace – aldehydy, uhlovodíky a oxokyseliny, přičemž část těchto sloučenin ze systému vytěká a část (především štěpné produkty nadále vázané esterovou vazbou v molekule triacylglycerolu) se kumuluje v olejové lázni
- polymerační produkty hydroperoxidů - především lineární polymery, kde jsou jednotlivé mastné kyseliny vázány vazbami C-O-C a C-O-O-C [42].

### *Polymerační reakce*

Polymerační procesy zahrnují jak reakce mezi volnými radikály, tak i interakce karboxylových skupin volných mastných kyselin s hydroxylovými a epoxidovými skupinami oxidovaných mastných kyselin tuku. Polymerační reakce často provázejí isomerační reakce při extrémním záhřevu a vznik cyklických mastných kyselin.

Za nízkého parciálního tlaku kyslíku se při vyšších teplotách (např. smažení) tvoří cyklické a lineární polymery, kde jsou původní mastné kyseliny navzájem vázány hlavně vazbami C-C. Za dostatečného přístupu vzduchu (prostředí s vysokým parciálním tlakem kyslíku) a při nižších teplotách se při oxidaci polyenových mastných kyselin tvoří velké množství volných radikálů obsahujících kyslík, jejichž rekombinací vznikají kromě cyklických a lineárních polymerů typu C-C i lineární polymery s etherovými (C-O-C) a peroxidovými (C-O-O-C) vazbami. Proto je oxidace vždy provázena polymerací, zvláště v pokročilejších stádiích reakce [33].

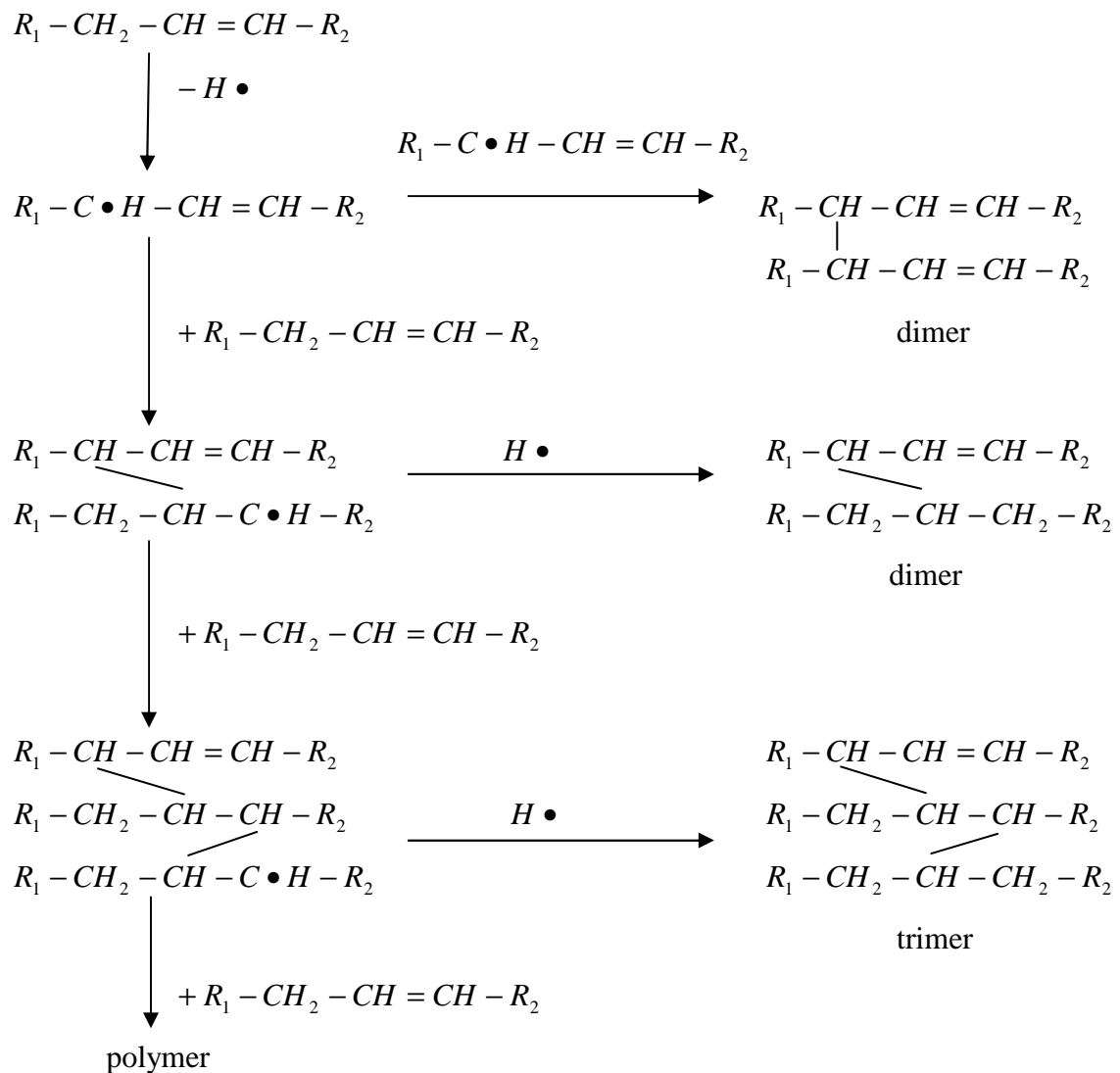
Polymery urychlují další degradaci oleje, zvyšují jeho viskozitu a pěnovost, snižují přenos tepla. Jsou také příčinou vysoké absorpce oleje do jídla a vytvářejí nežádoucí barvu pokrmu. Vznik polymerů a dimerů závisí na druhu oleje, teplotě fritování a také na počtu využití stejného oleje k fritování [43]. U oleje bohatého na kyselinu linolovou dochází při fritování snáze k polymeraci, než u oleje s vyšším obsahem kyseliny olejové [45]. Bylo zjištěno, že čím déle se daný olej k fritování používá, tím vyšší množství polymerů a dimerů v něm vzniká [43]. Různé typy polymerů jsou uvedeny na obr. 7



Obr. 7 Typy polymerů mastných kyselin [32].



Schéma možného vzniku polymerů kyseliny olejové při působení zvýšené teploty je uvedeno na obr. 8.



Obr. 8 Průběh polymerační reakce kyseliny olejové při fritování [43].

Ze schématu je patrný radikálový průběh reakce s postupným vznikem oligomerů.

### Pyrolytické reakce

Pyrolýza probíhá při běžných teplotách smažení ve velmi omezené míře. Výraznější tvorba pyrolytických produktů začíná až při teplotách nad 200 °C [44]. Jedná se o dehydrataci oxidačních produktů nebo jejich reakce s bílkovinami či jinými složkami smažené potraviny, při nichž vznikají sensoricky výrazně aktivní látky. K pyrolytickým reakcím se

řadí rozklad glycerolu (uvolňovaného hydrolytickými procesy) na akrolein (2-propenal) [33].

### 2.2.3 Požadavky na smažící tuky a oleje

Oleje vhodné ke smažení mají obsahovat maximálně 0,05 % volných mastných kyselin a množství peroxidů pod 1,0 meq v 1 kg oleje. Vlhkost má činit 0,10 %. Tuky a oleje by měly vykazovat neutrální vůni a chuť [46]. Bod rozkladu tuků a olejů musí být vyšší než 170 °C. Teplota smažení by se měla pohybovat do 180 °C. Olej se může používat do obsahu polárních sloučenin 25 % a obsahu polymerů 10 % [43]. Pokud se množství těchto sloučenin blíží uvedeným limitujícím hodnotám, je potřeba smažící olej vyměnit. Obvykle se výměna oleje ve stravovacích zařízeních provádí do 8 hodin jeho použití. Mezi fritováním je vhodné provádět filtraci oleje [43].

Pro fritování má ideální složení olivový olej, který obsahuje hlavně vázanou olejovou kyselinu a jen malé množství linolové kyseliny. Vhodné jsou také nově vyšlechtěné odrůdy sojového, slunečnicového, podzemnicového a řepkového oleje [40].

### 2.2.4 Interakce mezi tukem a jídlem v průběhu fritování

Při fritování je jídlo zcela obklopeno smažícím tukem nebo olejem a během několika málo minut nastává řada různých dějů: dehydratace povrchu jídla, absorpce tuku, tvorba chuťových složek, změna barvy povrchu atd. Při teplotách fritování dochází v oleji k tvorbě degradačních produktů tuků. Ty jsou pak absorbovány smaženým jídlem, což značně ovlivňuje jeho kvalitu a přijatelnost ke konzumu. Proto je důležité používat kvalitní oleje, při jejichž tepelném záhřevu dochází k co nejmenšímu vzniku nežádoucích látek [47].

Lipidy mohou hrát důležitou roli při reakcích neenzymového hnědnutí, tzv. Maillardových reakcích. Interakce oxidačních produktů smažícího oleje (aldehydů, epoxidů, hydroxyketonů, dikarboxylových sloučenin) s aminy, aminokyselinami či proteiny byly pozorovány v mnoha jídlech při jejich zpracování či uskladnění [47].

V surovinách použitých ke smažení bývá mnoho chloridu sodného a draselného. Při smažení se postupně hydrolyzují, kyselina chlorovodíková částečně uniká a vzniklý

hydroxid sodný nebo draselný tvoří s volnými mastnými kyselinami alkalická mýdla. Ta podporují pění, a tím i rychlou oxidaci oleje [40].

Množství vzniklých degradačních produktů při fritování závisí také na kulinární úpravě pokrmu. Jídla obalovaná v trojobalu nebo jídla obalená v těstíčku mají větší povrch částic ve styku s tukem, což vede k jejich přepalování a tvorbě nežádoucích pachů a zvýšené degradaci olejů a tuků [47].

Mezi hlavní sloučeniny, které přispívají k modifikaci chemických a fyzikálních vlastností smažícího tuku patří tyto:

- Amfifilní sloučeniny, jako fosfolipidy a emulgátory, které mohou vést k předčasnému zpění tuku.
- V tuku rozpustné vitaminy a stopové prvky, které inhibují nebo urychlují oxidaci tuku v závislosti na jejich prooxidační nebo antioxidační aktivitě.
- Cholesterol z živočišných tuků a rostlinných olejů, který je schopen proniknout do netučných jídel během smažení.
- Pigmenty a produkty Maillardovy reakce hnědnutí mění náchylnost smažícího oleje k oxidaci a přispívají k jeho tmavnutí.
- Fenolické sloučeniny přítomné ve smaženém jídle nebo v přidaném koření zvyšují stabilitu smažícího tuku.
- Těkavé sloučeniny pocházející ze silně aromatických jídel jako jsou ryby či cibule mohou vést ke vzniku silných pachů

Uvedenými interakcemi může poněkud klesnout výživová hodnota, ale znatelně toxické produkty ve smažených pokrmech nevznikají, pokud se dodrží předepsaná teplota. Na stěnách nádob nad smažícím olejem však může být teplota podstatně vyšší (i více než 300 °C). Za těchto podmínek se z přítomných aminokyselin a bílkovin tvoří stopy polycyklických heterocyklů, které jsou silně karcinogenní. Vznikají např. v připálených usazeninách nad hladinou oleje. Přicházejí v úvahu spíše při smažení na tenké vrstvě tuku v pánvi nebo při záhřevu bez tuku [40].

## 3 STABILIZACE LIPIDŮ PROTI OXIDACI

### 3.1 Charakteristika a dělení antioxidantů jedlých tuků

Antioxidanty jsou látky, které prodlužují údržnost potravin tak, že je chrání před znehodnocením způsobeném oxidací, jejímž projevem je žluknutí přítomných tuků a dalších snadno se oxidujících složek potravin (např. vonných látek) [48].

Antioxidanty interferují s procesem oxidace lipidů a jiných oxylabilních sloučenin tak, že:

- reagují s volnými radikály (antioxidanty primární) nebo redukují vzniklé hydroperoxydy (antioxidanty sekundární)
- váží do komplexů katalyticky působící kovy
- eliminují přítomný kyslík [48].

K primárním antioxidantům náleží všechny povolené látky (askorbová a erythorbová kyselina a jejich deriváty, tokoferoly, fenolové antioxidanty, galláty, atd).

K sekundárním antioxidantům se řadí např. cystein, peptidy obsahující cystein, lipoová kyselina, methionin, aj. přirozeně se vyskytující sloučeniny, které se však jako antioxidanty nepoužívají [48].

Další klasifikace podle původu, kdy se rozeznávají antioxidanty:

- přírodní (tokoferoly,  $\beta$ -katoten, fyllochinony)
- syntetické (BHA, BHT, galláty) [48].

### 3.2 Způsoby stabilizace jedlých tuků proti oxidaci

K účelu stabilizace tuků a olejů byly již před několika desítkami let vyrobeny a úředně schváleny některé syntetické antioxidanty, z nichž nejvýznamnější jsou propylgallát (PG), butylhydroxytoluen (BHT), butylhydroxyanisol (BHA), terciární butylhydrochinon (TBHQ). Jejich výhodou je, že jsou čisté, mají vždy stejné složení, jsou relativně levné a průkazně zdravotně nezávadné, jak bylo dokázáno již mnoha náročnými a nákladnými zkouškami. Přesto je jejich nezávadnost v posledních letech kritizována [49].

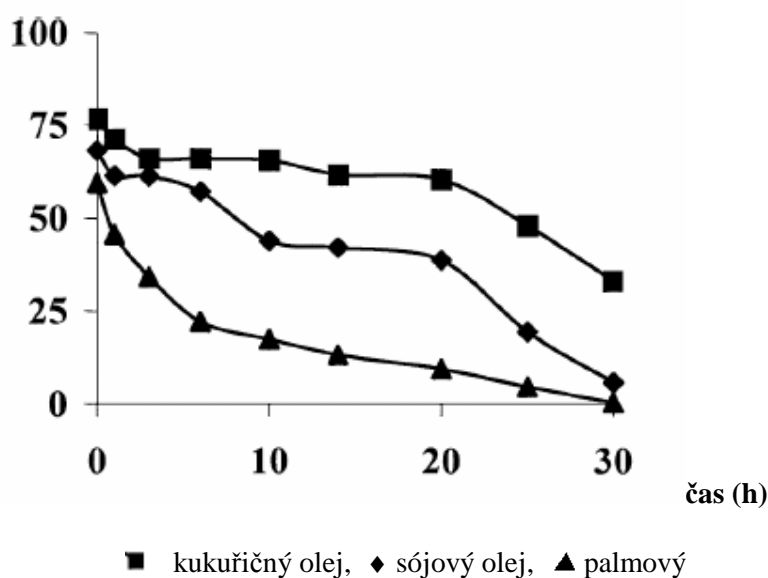
Při teplotách smažení jsou antioxidanty mnohem méně účinné než při skladovacích teplotách, ale přece jen oxidaci zpomalují. Je nutné zvolit takové antioxidanty, které při

vysokých teplotách zcela nevytěkají [38]. Proto jsou běžné antioxidanty BHA a BHT neúčinné. Dříve se doporučovaly oligomerní syntetické antioxidanty nebo antioxidanty se substituovanými alkyly. V dnešní době se dává přednost přírodním antioxidantům, např. tokoferolům,  $\beta$ -karotenu nebo fyllochinonům a z jiných přírodních látek pryskyřicím z listů rozmarýny nebo šalvěže [40]. Ostatní koření jako např. tomkovice vonná, libeček, dobromysl (oregano), saturejka, muškát nebo hřebíček je méně účinné [49]. Určitou antioxidantní účinnost mají také některé steroly, skvalen a fosfolipidy [40]. Lignany, které jsou např. součástí sezamového oleje, jsou při teplotách smažení stálejší než tokoferoly a jiné syntetické antioxidanty, vykazují tedy vysoký antioxidantní účinek. Askorbyl palmitát snižuje tvorbu dimerů, které vznikají při smažení [43]. Výhodné jsou také adsorbenty, které jsou schopny vázat oxidační produkty s prooxidačním účinkem [40].

Účinnost antioxidantů lze zvýšit přidavkem synergistů, což jsou látky, které nemají vlastní antioxidantní schopnost, ale mohou zvyšovat účinnost fenolických antioxidantů. Patří k nim např. kyselina askorbová (přírodní nebo častěji syntetická) a její estery, kyselina citronová nebo jablečná, eventuálně také různé aminokyseliny [49].

Obsah přírodních antioxidantů obsažených v tucích a olejích klesá s délkou jejich tepelného záhřevu. Na obr. 9 je patrné snížení obsahu vitamínu E v různých olejích v závislosti na délce smažení.

**obsah celkového  
vitaminu E (mg/100g)**



Obr. 9 Obsah vitamínu E v olejích v průběhu smažení při teplotě 185 °C [41].

Studiu vlivu různých přírodních antioxidantů jedlých tuků a olejů je v posledních letech věnována velká pozornost, zejména při využití tepelného záhřevu (fritování).

V řepkovém oleji obohaceném rostlinnými extrakty (0,1 % w/w tomkovice; 0,05 % w/w tomkovice + 0,05 % w/w libečku) byly opakovaně po dobu 5-ti dnů fritovány bramborové hranolky. Fritování probíhalo ve 3 l oleje bez dolévání čerstvého oleje. Denně byly smaženy 3 várky po čtyřech 75 g porcích (180 °C, 7 minut každá porce). Olej po smažení byl každý den odebírán a sledovanými parametry jeho kvality v průběhu oxidace byl obsah konjugovaných dienu (míra primárních produktů oxidace), *p*-anisidinové číslo (míra těkavých sekundárních produktů oxidace) a obsah polymerů (míra terciárních produktů oxidace) [50].

Výsledky udávající procentuální snížení sledovaných parametrů při použití extraktů oproti oleji bez extraktů jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Relativní hodnoty sledovaných parametrů kvality řepkového oleje po 5. dni fritování [50].

Smažicí médium	Sledovaný parametr		
	konjug. dieny	<i>p</i> -anisidinové číslo	polymery
Olej bez extraktů	0 %	0 %	0 %
Olej + 0,1 % extraktu tomkovice	3,4 %	16,7 %	14,8 %
Olej + 0,05 % extraktu tomkovice + + 0,05 % extraktu libečku	26,9 %	55,6 %	46,3 %

Z tabulky vyplývá, že kombinace extraktů tomkovice a libečku (1:1) byla účinnější než samotný extrakt tomkovice o stejné celkové koncentraci (0,1 %). Při využití kombinace extraktů tomkovice a libečku vzniklo v řepkovém oleji nižší množství všech sledovaných parametrů oproti využití samotného extraktu tomkovice.

## 4 ÚČINKY OXIDOVANÝCH LIPIDŮ NA LIDSKÉ ZDRAVÍ

Oxidované lipidy mají jen nízkou akutní toxicitu, takže byl jejich účinek na zdraví dlouho podceňován. U tuků použitých ke smažení nebyla toxicita bezpečně prokázána, proto stanovená hranice jejich použitelnosti na 25 % polárních látek a 10 % polymerů spíše indikuje, kdy se zhoršují funkční vlastnosti a chuť pokrmu. Při stanovení chronické toxicity se nepříznivě projevíly cyklické dimery, zvláště cyklohexenové deriváty. Vyšší obsah hydroperoxidů vyvolává příznaky deficitu vitamínu E a esenciálních mastných kyselin. Zvyšuje se také propustnost pokožky pro vodu. Oxidované lipidy se rovněž hůře enzymově štěpí a obtížně stravují [33].

Bylo prokázáno, že se při vyšším příjmu oxidovaných tuků zvyšuje jejich hladina v krevním séru a oxidované mastné kyseliny nebo z nich vzniklé volné radikály reagují s některými bílkovinami krevního séra a cévních stěn za vzniku atherosklerotických usazenin. Zvláště aktivní jsou v tomto směru oxidované steroly [33].

Oxidační produkty lipidů a jejich volné radikály mohou také reagovat s nukleovými kyselinami a jejich pozměněním mohou usnadnit vznik zhoubného nádorového bujení [33].

Z těchto důvodů se doporučuje při zvýšeném příjmu snadno oxidovatelných polyenových lipidů zvýšit hladinu přijímaných přirozených antioxidantů, hlavně tokoferolů a karotenů [33].

V zahřátém oleji jsou hydroperoxy nestabilní, ale mohou se utvářet znova při chladnutí oleje a během jeho skladování. V organismu jsou velmi málo absorbovány, ale pokud proniknou do krevního oběhu, jeví se jako velmi toxické. Působením enzymu peroxidázy z nich vznikají hydrokyseliny, které jsou zdraví neškodné [51].

Při teplotě smažení se hydroperoxy mění v sekundární produkty. Vzniká řada sloučenin o nízké molekulové hmotnosti jako jsou aldehydy, ketony, epoxidy, uhlovodíky a další. Tyto sloučeniny jsou těkavé a za teploty smažení se z oleje odpařují. Některé druhy aldehydů jsou však vázány na molekulu triacylglycerolu a zůstávají ve smaženém jídle. Všechny z nich jsou více či méně toxické. Při vysoké koncentraci se mohou jevit jako cytotoxické, hepatotoxické, kancerogenní a mutagenní [51].

Přítomnost dimerů a polymerů zpomaluje činnost pankreatické lipázy. Zahřívání oleje je tedy tráven organismem pomaleji, než olej nevystavený tepelnému záhřevu [51].

Parciální hydrogenace smažících olejů vede sice ke zvýšení jejich stability, ale způsobuje také vyšší koncentraci *trans*-nenasycených mastných kyselin [52].

Zvýšený příjem *trans*-nenasycených mastných kyselin (>10 % denního kalorického příjmu) vyvolává vzestup hladiny LDL cholesterolu a pokles HDL cholesterolu. Jsou jim proto přisuzovány aterogenní a někdy i kancerogenní vlastnosti. Podle většiny současných epidemiologických studií lze však předpokládat, že jejich příjem v běžném množství nemá prakticky význam z hlediska aterosklerózy ani kancerogeneze [53].

Pro zjišťování toxicity produktů smažení a jejich účinků na zdraví se nejčastěji využívají laboratorní zvířata, především krysy, které jsou po určitou dobu krmeny oleji zahřívány při různých teplotách. Bylo prokázáno, že některé části zahříváných tuků, tzv. „zcela polární frakce“, způsobují u laboratorních zvířat jasné účinky v krmných studiích: zpomalení růstu, navýšení hmotnosti jater a ledvin a pokud jsou podávány ve velkých dávkách, tak také poruchy metabolismu enzymů [51].

Rozsáhlé studie na ověření toxicity zahříváných tuků provedl *Crampton a kol.* [54]. Sojové, kukuřičné, bavlníkové a další oleje byly zahřívány na 250 – 300 °C po dobu 6 – 24 hodin bez přístupu vzduchu. Když byly poté těmito ohřátými oleji a jejich frakcemi krmeny krysy ze 20 % jejich stravy, docházelo ke ztrátě hmotnosti a vysoké úmrtnosti. Toxicitu způsobuje destilovatelná složka močovinné neadiční sloučeniny mastných kyselin. Polymerová frakce způsobuje průjem, ale jinak se nejeví jako vysoce toxická [51].

*Firestone a kol.* [55] zahříval bavlníkový olej na 225 °C po 19 hodin. Když byly vzorky podávány krysám, zvířata ztratila schopnost absorbovat tyto tuky a autoři odhadují, že mohou dokonce ovlivňovat vstřebávání jiných složek potravy [51].



## 5 STANOVENÍ VYBRANÝCH KOMPONENT OXIDOVANÝCH LIPIDŮ

V jedlých tucích a olejích se sleduje především množství peroxidů a karbonylových sloučenin.

### Peroxidové číslo

Udává množství peroxidů, vyjádřené v  $\mu\text{g}$  peroxidicky vázaného kyslíku na 1 g. Peroxidy vznikající v průběhu skladování a zpracování tukových složek se stanovují jodometricky. Peroxidy uvolněný jod z jodidu draselného v kyselém prostředí se titruje thiosíranem sodným. Uvolňování jodu ze vzorku se předchází ochranou před slunečním zářením. Přesné výsledky se dosahují při práci v inertním prostředí [56].

Pro hodnocení obsahu karbonylových složek se stanovuje thiobarbiturové a benzidinové číslo. Tyto údaje charakterizují vždy určitou skupinu karbonylových látek [56].

### Thiobarbiturové číslo

Stanovuje volné a při destilaci uvolněné aldehydy a štěpné produkty jako barevný komplex kyseliny thiobarbiturové s dialdehydy. Absorbance se měří při vlnové délce  $\lambda = 532 \text{ nm}$  [56].

### Benzidinové číslo

Stanovuje hlavně alk-2-enaly, se kterými benzidin reaguje za vzniku žlutého zbarvení. Absorbance se měří při vlnové délce  $\lambda = 350 \text{ nm}$  nebo  $430 \text{ nm}$  [56].

### *Stanovení polárních složek lipidů*

Polární složky lipidů se stanovují u použitých smažicích olejů. K jejich hromadění dochází při hydrolýze a oxidačních reakcích. Jejich obsah je úměrný ztrátě kvality tuků. V praxi jsou stanovovány kolonovou chromatografií [56].

Polární a napolární složky lipidů se nejprve vhodným způsobem izolují ze vzorku (nejčastěji extrakcí) a dělí na koloně se silikagelem. Koncentrace tukových složek nemá být vyšší než 20  $\mu\text{g/g}$  silikagelu, jinak není možné dělení. Sloupec se promývá benzenem nebo chloroformem, přičemž se vyluhují neutrální složky lipidů (karotenoidy, uhlovodíky, estery cholesterolu, monoglyceridy a diglyceridy). Polární složky lipidů (fosfolipidy, mastné kyseliny, steroly) se eluují směsí chloroformu s metanolem [56].

Pro dokonalejší dělení je možné použít stejnou kolonu i postup, s tím rozdílem, že se eluuje postupně eluotropní řadou, přičemž se oddělují jednotlivé složky podle podmínek metody, kde jsou striktně vymezeny jednotlivé frakce a jejich složení na základě složení rozpouštědlové směsi a objemu fluátu. Získané frakce je podle potřeby možné ještě dále dělit a stanovovat vhodnými metodami, např. tenkovrstvou, plynovou, případně vysokotlakou kapalinovou chromatografií [56].

## ZÁVĚR

Byla zpracována literární rešerše zabývající se chemickými změnami v jedlých tucích, ke kterým dochází při používání tuků v praxi.

Počáteční kapitola se věnuje obecné charakteristice a rozdělení lipidů, jedlých tuků a olejů. Za nejvýznamnější poznatky práce lze považovat následující:

- Z mastných kyselin, vyskytujících se v rostlinných olejích, mají významné zastoupení nenasycené mastné kyseliny - olejová a linolová kyselina. Především vyšší obsah kyseliny linolové způsobuje náchylnost oleje k nežádoucím oxidačním reakcím.
- V živočišných tucích, stejně jako v rostlinných olejích, je v největší míře obsažena kyselina olejová z celkového množství přítomných mastných kyselin. Obsah nasyčených mastných kyselin (palmitové a stearové) je ovšem vyšší než u rostlinných olejů. Ačkoli obsahují málo polynenasycených mastných kyselin, jejich oxidační stabilita je nízká vlivem absence přírodních antioxidantů.
- Při používání tuků v praxi se uplatňují především reakce nenasyceného uhlíkatého řetězce mastných kyselin. Během skladování a technologického zpracování dochází nejčastěji k autooxidační reakci, která probíhá radikálovým mechanismem. Mezi primární produkty autooxidace se řadí hydroperoxydy, které jsou ovšem nestálé a snadno se rozkládají. Jejich radikály následně reagují s různými sloučeninami za vzniku sekundárních produktů, mezi které patří sensoricky aktivní látky.
- Procesy, které vedou ke zhoršení chutě, vůně a konzistence jedlých tuků jsou označovány souhrnně jako žluknutí tuků.
- Při tepelném zpracování tuků (smažení, fritování) dochází k hydrolytickým, oxidačním, polymeračním, popř. pyrolytickým reakcím.
- K účelu stabilizace tuků a olejů se v současné době upřednostňují přírodní antioxidanty, především tokoferoly,  $\beta$ -karoteny, fyllochinony, lignany, pryskyřice z listů rozmarýnu a šalvěje.
- Zvýšený obsah oxidovaných tuků v lidské výživě může mít negativní vliv na kardiovaskulární systém a střevní peristaltiku. Reakce radikálů oxidovaných lipidů s nukleovými kyselinami usnadňují vznik nádorového bujení. Zvýšený

příjem *trans*-nenasycených mastných kyselin vyvolává vzestup hladiny LDL cholesterolu a pokles HDL cholesterolu.

- Negativní účinky oxidovaných lipidů na zdraví byly prokázány mnoha experimenty na laboratorních zvířatech.
- I přes řadu vědeckých výzkumů se stále nepodařilo přesně určit, do jaké míry oxidovaný tuk ve stravě ovlivňuje lidské zdraví či délku života.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] DOSTÁL, J.; KAPLAN, P. a kol., *Lékařská chemie II*, Masarykova univerzita v Brně, 2003, ISBN 80-210-2731-2
- [2] BLÁHA, V., *Lipids in nutrition and metabolic regulation*, Univerzita Karlova v Praze, 2002, ISBN 80-7262-147-5
- [3] HOZA, I.; KRAMÁŘOVÁ, D., *Potravinářská biochemie I*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, ISBN 80-7318-295-5
- [4] ČEPIČKA, J. a kol., *Obecná potravinářská technologie*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1995, ISBN 80-7080-239-1
- [5] ŠÍCHO, V.; VODRÁŽKA, Z.; KRÁLOVÁ, B., *Potravinářská biochemie*, SNTL, Praha, 1981
- [6] HRABĚ, J.; ROP, O.; HOZA, I., *Technologie potravin rostlinného původu*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006, ISBN 80-7318-372-2
- [7] LEDVINA, M.; STOKLASOVÁ, A.; CERMAN, J., *Biochemie pro studující medicíny*, Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, 2004, ISBN 80-246-0849-9
- [8] KARLESKIND, A., *Oils & Fats manual-volume1*, Lavosier Publishing, Paris, 1996, ISBN 2-7430-00-87-2
- [9] DAVÍDEK, J.; JANÍČEK, G.; POKORNÝ, J., *Chemie potravin*, SNTL Praha, 1983, ISBN, 04-851-83
- [10] WEBB, G. P., *Dietary Supplements and Functional Foods*, Backwell Publishing, 2006, ISBN 1-40511-909-8
- [11] ŠÍPAL, Z.; ANZENBACHER, P.; PEČ, P.; POSPÍŠIL, J.; RŮŽIČKA, I., *Biochemie*, Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1992, ISBN 80-04-21736-2
- [12] ČECHOVÁ, L.; JANALÍKOVÁ, M., *Obecná mikrobiologie*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007, ISBN 978-80-7318-516-9
- [13] VODRÁŽKA, Z., *Biochemie*, nakladatelství Akademie věd České republiky, Praha, 2002, ISBN 80-200-0438-6

- [14] MURRAY, R. K.; GRANNER, D.K.; MAYES, P.A.; RODWELL, V.W., *Harperova biochemie*, nakladatelství H+H, Jihočany, 2002, ISBN 80-7319-013-3
- [15] LINDEN, G.; LORIENT, D., *New Ingredients in Food Processing-Biochemistry and Agriculture*, Woodhead Publishing, 1999, ISBN 1-85573-443-5
- [16] Dostupné z: <http://www.biotox.cz/naturstoff/chemie/default.html>
- [17] POKORNÝ, J., *Technologie tuků*, SNTL, Praha, 1986
- [18] HOZA, I.; KRAMÁŘOVÁ, D.; BUDÍNSKÝ, P., *Potravinářská biochemie II*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006, ISBN 0-8493-1599-9
- [19] O'BRIEN, R. D., *Fats & Oils*, CRC Press, USA, 2004, ISBN 0-8493-1599-9
- [20] GROFOVÁ, Z., *Nutriční podpora*, Grada Publishing, Praha, 2007, ISBN 978-80-247-1868-2
- [21] Dostupné z: <http://chemicaland21.com/lifescience/foco/CHLOROPHYLL.htm>
- [22] Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower\\_oil](http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower_oil)
- [23] Dostupné z: <http://www.botanical.com/botanical/mgmh/s/sunfl100.html#che>
- [24] SEILER, G.J., *Saturated palmitic and stearic fatty acid in populations of helianthus annuus from the central US great plains*, American Journal of Botany, 2002
- [25] Dostupné z: <http://botanical.com/botanical/mgmh/m/mustar65.html#rap>
- [26] Dostupné z: <http://www.biotechnologyonline.gov.au/foodag/weeds.cfm>
- [27] Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Canola>
- [28] Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Olive\\_oil#Health](http://en.wikipedia.org/wiki/Olive_oil#Health)
- [29] LAWSON, H., *Food oils and Fats-Technology, Utilization and Nutrition*, Chapman & Hall, 1995, ISBN 0-412-98841-0
- [30] HUI, Y. H., *Handbook of Food Science, Technology and Engineering*, CRC Press, 2006, ISBN 1-57444-551-0
- [31] Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Tallow>

- [32] Vzdělávací portál Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, dostupné z: <http://utb.cepac.cz>, Chemie a technologie tuků
- [33] VELÍŠEK, J., *Chemie potravin 1*, OSSIS, Tábor, 1999, ISBN 80-902391-3-7
- [34] AKOH, C. C.; MIN, D.B., *Food Lipids-Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, CRC Press, USA, 2002, ISBN 0-8247-0749-4
- [35] ALLEN, J. C.; HAMILTON, R.J., *Rancidity in Foods*, Springer, 1994, ISBN 0-8342-1287-0
- [36] GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L., *The Lipid Handbook*, Chapman and Hall, 1994, ISBN 0-412-43320-6
- [37] CHAIYASIT, W.; McCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A., *The Relationship between the Physicochemical Properties of Antioxidants and Their Ability to Inhibit Lipid Oxidation in Bulk Oil and Oil-in-Water Emulsions*, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 53 (2005)
- [38] BOSKOU, D.; ELMADFA, I., *Frying of Food-Oxidation, Nutrient and Non-nutrient Antioxidants*, CRC Press, 1994, ISBN 1-56676-786-5
- [39] RAHMAN, M. S., *Handbook of Food Preservation*, CRC Press, New York, 2007, ISBN 1-57444-606-1
- [40] POKORNÝ, J.; PARKÁNYIOVÁ, L., *Smažení potravin z pohledu chemika*, Chemické listy, 95 (2001), 616-620
- [41] DANA, D.; SAGUY, I. S., *Frying of Nutritious Foods: Obstacles and Feasibility*, Food Sci. Technol. Res., 7 (2001), 265-279
- [42] HAJŠLOVÁ, J.; OSTRÝ, V.; RUPRICH, J. a kol., *Použití odpadních rostlinných tuků po fritování bramborových lupínků (chipsů) do krmných směsí*, Vědecký výbor pro potraviny, VVP: STAN/2003/1/deklas/oleje, 2003
- [43] CHOE, E.; MIN, D. B., *Chemistry of Deep-Fat Frying Oils*, Journal of Food Science, Vol. 72, Nr. 5, 2007
- [44] MIN, D. B.; SMOUSE, H.; CHANG, S. S., *Flavor Chemistry of Lipid Foods*, The American Oil Chemists Society, USA, 1989, ISBN, 0935315241

- [45] BASTIDA, S.; SANCHEZ-MUNIZ, F. J., *Thermal oxidation of olive oil, sunflower oil and mix of both oils during forty discontinuous domestic fryings of different foods*, Food Science and Technology, 7 (2001)
- [46] STEVENSON, S. G.; VAISEY-GENSER, M.; ESKIN, N. A. M., *Quality control in the use of deep frying oils*, Journal of the American Oil Chemists` Society, 61 (1984), 1102-8
- [47] DOBARGANES, C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; VELASCO, J., *Interactions between fat and food during deep-frying*, European Journal of Lipid Science and Technology, 102 (2000), 521-528
- [48] VELÍŠEK, J., *Chemie potravin 3*, OSSIS, Tábor, 1999
- [49] Dostupné z: [http://vitamins.cz/archiv/2003/doc/l/L\\_31.doc](http://vitamins.cz/archiv/2003/doc/l/L_31.doc)
- [50] Dostupné z: [http://vitamins.cz/archiv/2003/doc/p/P\\_30C.doc](http://vitamins.cz/archiv/2003/doc/p/P_30C.doc)
- [51] BILLEK, G., *Health aspects of thermoxidized oils and fats*, European Journal of Lipid Science and Technology, 102 (2000), 587-593
- [52] ARO, A.; KAFATOS, A. et al., *Trans fatty acids in dietary fats and oils from 14 European countries*, Journal of Food Composition and Analysis, 11 (1998), 137-149
- [53] SOŠKA, V., *Poruchy metabolismu lipidů-diagnostika a léčba*, Grada Publishing, 2001, ISBN 80-247-0234-7
- [54] CRAMPTON, E. W.; COMMON, R. H.; FARMER, F. A.; WELLS, A. F.; CRAWFORD, D., *Studies to determine the nature of the damage to the nutritive value of some vegetable oils from heat treatment*, J. Nutr. 60 (1953), 13-24
- [55] FIRESTONE, D.; HORWITZ, W.; FRIEDMAN, L. SHUE, G. M., *Heated Fats I. Studies of the effects of heating on the chemical nature of cotton seed oil*, Journal of the American Oil Chemists` Society, 38 (1961), 253-257
- [56] Vzdělávací portál Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, dostupné z: <http://utb.cepac.cz>, Chemie a analýza potravin



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

EPA	Eikosapentaenová kyselina
DHA	Dokosahexaenová kyselina
BHA	Butylhydroxyanisol
BHT	Butylhydroxytoluen
PG	Propylgallát
TBHQ	Terciární butylhydrochinon
LDL	Lipoproteiny o nízké hustotě
HDL	Lipoproteiny o vysoké hustotě

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Vznik primárních produktů oxidace kys. olejové s posunem dvojně vazby.....	24
Obr. 2 Vznik primárních produktů oxidace kys. olejové bez posunu dvojně vazby.....	25
Obr. 3 Průběh autooxidační reakce rybího oleje při 37 °C (ve tmě).....	26
Obr. 4 Indukční perioda rostlinných olejů při 120°C.....	26
Obr. 5 Rámcové schéma vzniku různých sekundárních produktů.....	27
Obr. 6 Vznik sekundárních produktů autooxidace.....	29
Obr. 7 Typy polymerů mastných kyselin.....	33
Obr. 8 Průběh polymerační reakce kyseliny olejové při fritování.....	34
Obr. 9 Obsah vitamínu E v olejích v průběhu smažení při 185°C.....	38

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Složení mastných kyselin vybraných významných rostlinných olejů.....	18
Tab. 2 Složení mastných kyselin vybraných živočišných tuků.....	20
Tab. 3 Rel. hodnoty sledovaných parametrů kvality řepkového oleje po 5. dni fritování...	38

