

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



**Monitorování mastných kyselin v gastroodpadech
se zaměřením na upotřebené kuchyňské oleje**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Michael Weber

Obor studia: Kvalita a zpracování zemědělských produktů

Vedoucí práce: Ing. Jan Táborský, Ph.D.

© 2021 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Monitorování mastných kyselin v gastroodpadech se zaměřením na upotřebené kuchyňské oleje" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 26.4.2021

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu Ing. Janu Táborskému, Ph.D. za cenné rady, trpělivost, věnovaný čas, vstřícnost a odborné vedení. Dále paní Ing. et Ing. Kateřině Svobodové (ORLEN UniCre a.s. Litvínov) za uvedení do problematiky, poskytnutí vzorků, ochotu a věnovaný čas. A v neposlední řadě i mé rodině a přátelům za veškerou podporu a trpělivost během mých studií.

Monitorování mastných kyselin v gastroodpadech se zaměřením na upotřebené kuchyňské oleje

Souhrn

Tato diplomová práce se zabývá aktuální problematikou výroby bionafty z upotřebených kuchyňských olejů (UCO). Upotřebené kuchyňské oleje jsou nedílnou součástí odpadních surovin z každé domácnosti, gastronomických provozů a potravinářského průmyslu. Jen v Evropské unii se ročně vyprodukuje více než 4 mil. tun těchto olejů. Pokud jsou tyto oleje správně zpětně odebrány, mohou se stát vhodnou výchozí surovinou pro výrobu bionafty. Bionafta vyrobená z odpadních olejů se dostává do popředí zájmu nejen Evropské unie a její ekologické politiky, ale může být také ekonomicky výhodným výstupním produktem pro rafinérie, jež bionaftu vyrábí.

Pro experimentální část práce byly vzorky upotřebených kuchyňských olejů (UCO) poskytnuty firmou ORLEN UniCre a.s., pracoviště Litvínov. Jednalo se o 20 vzorků různého stupně upotřebení a geografického i rostlinného původu, které byly následně podrobeny analýze s ohledem na možné využití pro výrobu bionafty FAME (methylestery mastných kyselin) a bionafty HVO (hydrogenovaný rostlinný olej). Ve vzorcích UCO bylo stanoveno číslo kyselosti (obsah volných mastných kyselin) klasickou titrací. Hodnota čísla kyselosti vypovídá o stupni upotřebení oleje a zároveň je důležitým aspektem při výrobě bionafty FAME. Dále bylo stanoveno jodové číslo podle Hanuše, jehož hodnota ovlivňuje kvalitativní parametry bionafty (FAME i HVO), a profil (složení) mastných kyselin po převedení na methylestery metodou plynové chromatografie. Na základě profilu mastných kyselin lze předem odhadnout výsledné kvalitativní parametry bionafty (FAME i HVO). Dále byla hledána rychlejší (provozní) metoda oproti klasickému titračnímu stanovení čísla kyselosti. Byla testována závislost mezi absorbcí oleje rozpuštěného v hexanu při 233 nm a číslem kyselosti.

Analyzované vzorky UCO vykazovaly vyšší čísla kyselosti ($6,62 \pm 6,45 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) v porovnání se vzorky olejů nepoužitých ($0,34 \pm 0,03 \text{ mg KOH.g}^{-1}$). Vzorky UCO původem z České republiky měly výrazně nižší průměrné číslo kyselosti ($1,88 \pm 2,16 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) než importované vzorky UCO ($9,94 \text{ mg} \pm 6,75 \text{ KOH.g}^{-1}$). Na druhou stranu importované vzorky vykazovaly nižší průměrné jodové číslo ($82,79 \pm 30,34 \text{ g I}_2.100\text{g}^{-1}$) oproti vzorkům pocházejícím z České republiky ($106,80 \pm 11,41 \text{ g I}_2.100\text{g}^{-1}$). Profil mastných kyselin se u vzorků s deklarováním rostlinným původem shodoval s údaji uvedenými v literatuře a zároveň byla u všech vzorků dosažena velmi dobrá shoda mezi jodovým číslem a obsahem MUFA a PUFA. Vztah mezi absorbcí při 233 nm a číslem kyselosti se podařilo najít pouze pro oleje stejného rostlinného druhu, kde byla zjištěna poměrně silná korelační závislost mezi oběma veličinami (koeficient korelace $r = 0,87$).

Z výsledků vyplývá, že upotřebené kuchyňské oleje a tuky jsou vhodnou surovinou pro výrobu bionafty FAME i HVO. Jako vhodnější alternativa se jeví z hlediska výsledných kvalitativních parametrů a nenáročnosti na výchozí surovinu bionafta HVO.

Klíčová slova: kuchyňské oleje; chemická degradace; zastoupení mastných kyselin; bionafta

Monitoring of fatty acids in gastro-wastes with focus on used cooking oils

Summary

This diploma thesis deals with current topic of biodiesel production from used cooking oils (UCO). Used cooking oils are an integral part of waste materials from households, gastronomic facilities and food industry. In the European Union, more than 4 million tonnes of these waste oils are produced each year. If properly collected, these oils can become an appropriate feedstock for biodiesel production. Biodiesel produced from waste cooking oils is gaining prominence not only in the European Union and its environmental policy, but it is also an interesting (cheaper) feedstock for refineries that produce biodiesel.

For the experimental part of this diploma thesis, the samples of used cooking oils (UCO) were provided by ORLEN UniCre a.s., Litvínov. There were 20 samples of various degree of degradation and of geographical and plant origin, which were subsequently analyzed for possible use as a feedstock for the production of FAME (fatty acid methyl esters) biodiesel and HVO (hydrotreated vegetable oils) biodiesel. The acid value (free fatty acids content) was determined by classical titration. The acid value indicates degree of degradation of oils and is also an important technological aspect in the production of FAME biodiesel. Furthermore, the iodine value (Hanus method) was determined. The iodine value affects the qualitative parameters of biodiesel (both FAME and HVO). The fatty acids profile after conversion to methylesters by gas chromatography was also determined. Based on the fatty acids profile, the final qualitative parameters of biodiesel (both FAME and HVO) can be estimated in advance. Additionally, a faster (operational) method was sought compared to the classical titration determination of the acid value. The relationship between the absorbance of oils dissolved in hexane at 233 nm and the acid value was tested.

The analyzed UCO samples showed a higher average acid value ($6.62 \pm 6.45 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) compared to unused oils ($0.34 \pm 0.03 \text{ mg KOH.g}^{-1}$). UCO samples originating from the Czech Republic had a lower average acid value ($1.88 \pm 2.16 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) than imported UCO samples ($9.94 \text{ mg} \pm 6.75 \text{ KOH.g}^{-1}$). On the other hand, the imported UCO samples showed a lower average iodine value ($82.79 \pm 30.34 \text{ g I}_2.100\text{g}^{-1}$) compared to the samples originating from the Czech Republic ($106.80 \pm 11.41 \text{ g I}_2.100\text{g}^{-1}$). The fatty acids profiles of the UCO samples with declared plant origin coincided with the data reported in the literature, and at the same time a very good agreement was achieved between the iodine value and the MUFA and PUFA contents in all samples. The relationship between the absorbance at 233 nm and the acid value was found only for the oils of the same plant origin, where a strong correlation coefficient ($r = 0.87$) was obtained.

The results show that used cooking oils and fats are an interesting alternative for the production of both FAME biodiesel and HVO biodiesel. The HVO biodiesel appears to be a better alternative in terms of the resulting better qualitative parameters and the possibilities to use a very degraded oils as a feedstock.

Keywords: cooking oils; chemical degradation; fatty acids composition; biodiesel

Obsah

1	Úvod	9
2	Vědecká hypotéza a cíle práce	10
3	Literární rešerše	11
3.1	Kuchyňské oleje	11
3.1.1	Chemické složení kuchyňských olejů	11
3.1.2	Výroba rostlinných olejů	14
3.1.3	Procesy degradace kuchyňských olejů	16
3.2	Biopaliva	18
3.2.1	Biopaliva první generace	18
3.2.2	Biopaliva druhé generace	18
3.2.3	Biopaliva třetí generace	19
3.3	Legislativa biopaliv v ČR a EU	19
3.3.1	Zákony a technické normy České republiky	19
3.3.2	Evropské směrnice a regulace	21
3.4	Možnost využití použitých kuchyňských olejů pro výrobu bionafty	22
3.4.1	Výroba bionafty FAME	23
3.4.2	Výroba bionafty HVO	26
4	Materiál a metody	30
4.1	Vzorky použitých olejů	30
4.2	Stanovení čísla kyselosti	31
4.3	Stanovení jodového čísla podle Hanuše	33
4.4	Stanovení profilu mastných kyselin	35
4.5	Spektrofotometrická analýza UV-VIS	37
4.6	Zpracování dat	38
5	Výsledky	39
5.1	Číslo kyselosti	39
5.2	Jodové číslo	41
5.3	Profil mastných kyselin	43
5.4	Spektrofotometrická analýza UV-VIS	46
6	Diskuze	48
6.1	Číslo kyselosti	48
6.2	Jodové číslo	49
6.3	Profil mastných kyselin	51
6.4	Spektrofotometrická analýza UV-VIS	51

7 Závěr	54
8 Literatura.....	56
9 Seznam použitých zkratk a symbolů.....	61
10 Seznam grafů, obrázků a tabulek	63
11 Samostatné přílohy.....	I

1 Úvod

Rostlinné oleje a živočišné tuky jsou jednou z nejzákladnějších složek lidské stravy. Jsou rozšířeně konzumovány a využívány po celém světě. Jedlé tuky a oleje se v drtivé většině spotřeby používají jako smažící médium, čímž vzniká odpad. Takto vzniklý odpad je označován jako used vegetable oils (UVO), případně waste cooking oils (WCO) nebo used cooking oils (UCO) a ročně se jich celosvětově vyprodukuje okolo 200 mil. tun (Ibanez et al. 2020). Tento odpad se může využít pro produkci biologických maziv, pro energetické účely, jako krmivo a ekologická rozpouštědla nebo pro produkci biopaliv.

V souvislosti se skleníkovým efektem a souvisejícím globálním oteplováním se dostává do popředí tzv. zelená energie – energie vyrobitelná z obnovitelných zdrojů. Sem spadají právě i biopaliva, potažmo bionafta. Díky tlaku Evropské unie na snižování emisí skleníkových plynů a zvyšování podílu výroby pohonných hmot z obnovitelných zdrojů jsou biopaliva vyrobená z obnovitelných zdrojů zvýhodněna dotacemi, výroba biopaliv z odpadních zdrojů je zvýhodněna dvojnásob. Zpracováním odpadních olejů na biopaliva nezískávají producenti jen dvojnásobnou dotaci, ale také se jim značně zlevní výchozí surovina (až o 90 %). Nedílnou částí se tato diplomová práce věnuje právě bionaftě. Bionafta je palivo pro vznětové motory vyrobené z obnovitelných zdrojů. Může sloužit jako náhrada za klasickou motorovou naftu, nebo se do motorové nafty přimíchávat, a to v jakémkoliv poměru.

Dalším ekologickým aspektem je sběr použitých kuchyňských olejů z domácností, jehož je vysoké množství a zároveň má i vysoký potenciál k energetickému a petrochemickému využití. UCO je klasifikováno v evropském katalogu odpadů pod číslem 20 01 25 (jedlý tuk a olej). V Evropské unii je produkce odpadního tuku a oleje (dohromady z průmyslu a domácností) odhadována na cca 4 mil. tun ročně, z čehož je pouhá sedmina zpětně odebrána. Zpětný odběr je povinností pro průmysl, pro domácnosti však nikoliv. V České republice a celé Evropské unii je od 1. 1. 2020 povinností pro obce zřídit zpětná odběrná místa pro soustředění tuků a olejů, a tak by se díky tomuto kroku, a především díky osvětě, jak nakládat s použitým tukem z domácností, mohlo procento zpětně odebraných a správně recyklovaných jedlých tuků a olejů zvýšit. Pokud totiž nedochází ke správnému odběru a recyklaci těchto tuků, tak z drtivé většiny tento tuk skončí v odpadu, z čehož plynou problémy typu ucpání odpadních trubek nebo poruch filtrů, které odlučují oleje z vody v čistírnách odpadních vod.

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Hlavním cílem práce bude monitorování míry degradace použitých kuchyňských olejů s ohledem na jejich možné využití pro výrobu bionafty. Míra upotřebení bude analyzována hlavně profilem mastných kyselin metodou GC/FID, stanovením jodového čísla a čísla kyselosti.

Naměřené hodnoty budou srovnány s technologickými výstupy dostupnými v literatuře. Na jejich základě se budou diskutovat možnosti využití takto degradovaných olejů pro výrobu bionafty a možnosti předúpravy těchto olejů pro zabezpečení nejvyššího výtěžku.

Tato diplomová práce vychází z následujících hypotéz:

- 1) Obsah volných mastných kyselin v již použitých olejích je značně vyšší než u olejů nepoužívaných.
- 2) Během gastronomických procesů probíhá řada degradačních změn, čímž se snižuje výsledná výtěžnost bionafty.

3 Literární rešerše

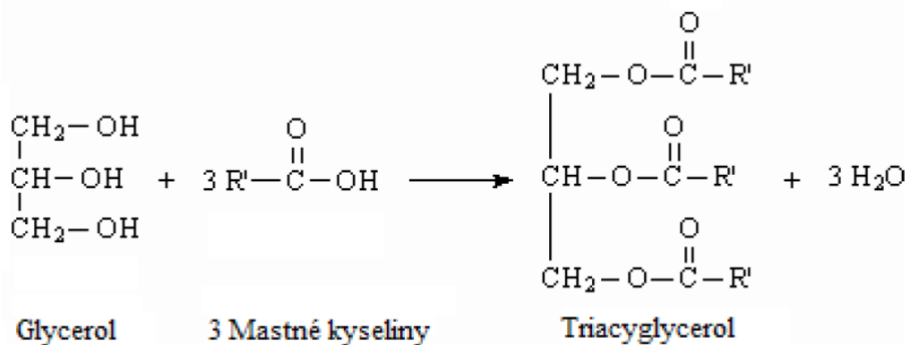
3.1 Kuchyňské oleje

Kuchyňské oleje se řadí mezi základní složky lidské stravy, a to hlavně díky jejich vysoké energetické hodnotě, vysokému obsahu esenciálních mastných kyselin, lipofilních vitamínů, fosfolipidů a dalších biologicky aktivních látek. Se stoupajícím počtem světové populace roste i spotřeba rostlinných olejů a s tím spojená otázka, jak s použitými oleji nakládat.

Kuchyňské oleje se produkují z rostlin obsahově bohatých na lipidy (oleje) – tyto rostliny se souhrnně nazývají olejniny. Olejninny mají zvýšený obsah tuku v některém ze svých orgánů. Celosvětově nejpoužívanější kuchyňské oleje jsou palmový a sójový olej. V České republice jsou to pak hlavně oleje získané z rostlin slunečnice roční (*Helianthus annuus* L.) a řepky olejky (*Brassica napus* L.), méně často je to pak olej olivový (Taufarová 2014).

3.1.1 Chemické složení kuchyňských olejů

Oleje jsou směsí různých organických molekul. Majoritní podíl tvoří hlavně triacylglyceroly (známy spíše jako triglyceridy). Triacylglyceroly jsou v menší míře doprovázeny diacylglyceroly (diglyceridy), monoacylglyceroly (monoglyceridy) a volnými mastnými kyselinami. Minoritními složkami, které jsou často nazývány také jako nezmýdelnitelné látky, jsou lipofilní vitamíny (hlavně vitamín E, tj. tokoferoly a tokotrienoly), fosfolipidy, tokoferoly a fytosteroly (Hamm et al. 2013).



Obrázek 1: Rovnice vzniku triacylglycerolu (Velíšek et Hajšlová, 2009)

Chemické a fyzikální vlastnosti olejů jsou ovlivňovány skladbou mastných kyselin (MK) a jejich pozicí v molekule triacylglycerolu. Chemicky můžeme oleje popsat jako estery mastných kyselin a glycerolu (obrázek 1). Nicméně fyzikální vlastnosti přírodních olejů různého původu jsou navzájem odlišné. A jelikož je ve všech olejích stejná glycerolová složka, tak závisí právě na profilu mastných kyselin. Hlavně na délce jejich řetězce, počtu a umístění dvojných vazeb a poloze mastné kyseliny v glycerolové molekule. Tyto změny jsou zodpovědné za odlišné chemické a fyzikální vlastnosti olejů (Velíšek & Hajšlová 2009).

Mastné kyseliny

Jak již bylo zmíněno výše, lipidy jsou složeny z mastných kyselin a trojsytného alkoholu, glycerolu. Na glycerol jsou esterově vázány mastné kyseliny určující chemické a fyzikální vlastnosti oleje. Mastné kyseliny jsou alifatické monokarboxylové kyseliny a téměř vždy mají nerozvětvený řetězec se sudým počtem atomů uhlíků. Dle délky řetězce můžeme mastné kyseliny rozdělit na nižší mající 4–6 atomů uhlíku, středně dlouhé s 8–10 atomy uhlíku a vyšší mastné kyseliny, ty mají již více než 12 atomů uhlíku (Velíšek & Hajšlová 2009).

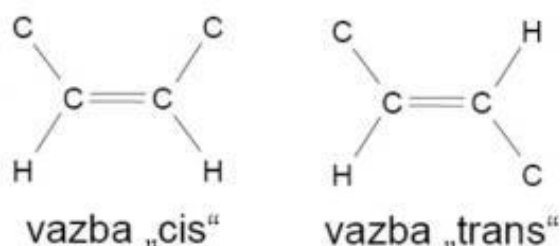
Dále je možné mastné kyseliny klasifikovat podle stupně nasycenosti. V praxi to znamená podle přítomnosti dvojné vazby, případně jejich počtu v uhlíkatém řetězci. Nasycené mastné kyseliny neobsahují žádnou dvojnou vazbu, mononenasycené kyseliny mají v řetězci jednu dvojnou vazbu a polynenasycené obsahují více dvojných vazeb v jednom řetězci (Hamm et al. 2013).

Nasycené mastné kyseliny (SFA – angl. saturated fatty acids)

Nasycené mastné kyseliny jsou obsaženy převážně v živočišných tucích, z rostlinných tuků se SFA vyskytují v nejvyšší míře v palmovém, palmojádrovém a kokosovém tuku. Díky vyšší teplotě tání jsou odolnější vůči tepelné úpravě a při skladování za pokojové teploty jsou v tuhém stavu. V lidském organismu jsou zodpovědné za zvýšenou hladinu cholesterolu a s tím spojené riziko kardiovaskulárních chorob. Nicméně jsou důležitými prekurzory k syntéze různých hormonů, např. testosteronu. Nejčastěji vyskytující se SFA rostlinného původu jsou **palmitová** (C16:0) a **stearová** (C18:0) kyselina (Rustan & Devron 2005).

Mononenasycené mastné kyseliny (MUFA – angl. mono unsaturated fatty acids)

Mononenasycené mastné kyseliny, nebo též monoenoové mastné kyseliny, se vyznačují jednou dvojnou vazbou v jejich řetězci. MUFA se mohou lišit prostorovou strukturou a vytvářet polohové *trans*- a *cis*- isomery. Rozdíly jsou patrné na obrázku 2.



Obrázek 2: *Cis*- a *trans*- nenasycené mastné kyseliny (Velíšek et Hajšlová, 2009)

Cis- isomery se vyskytují především v přírodě, zatímco *trans*- isomery vznikají během průmyslové katalytické hydrogenaci nenasycených MK. Jedná se hlavně o ztužování olejů na margaríny, nebo při nadměrné tepelné zátěži tuků (Hamm et al. 2013). Některé *trans*- isomery

mastných kyselin se v přírodě vyskytují v nepatrném množství v mléčném tuku (Watson & De Meester 2016).

Nejrozšířenější mastnou kyselinou s jednou dvojnou vazbou je **olejová** kyselina (C18:1). Zastoupena je ve všech rostlinných i živočišných tucích a ve vysokém obsahu se vyskytuje v olivovém, řepkovém i slunečnicovém oleji. Další, nejčastěji se objevující nenasycené mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou, jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Nejčastější MUFA

Mastná kyselina	Počet atomů uhlíku	Poloha dvojně vazby	Triviální název
<i>cis</i> -9-decenová	10	9	kaprolejová
<i>cis</i> -9-tetradecenová	14	9	myristolejová
<i>cis</i> -9-hexadecenová	16	9	palmitolejová
<i>cis</i> -9-oktadecenová	18	9	olejová
<i>cis</i> -13-dokosenová	22	13	eruková

Polynenasycené mastné kyseliny (PUFA – angl. poly unsaturated fatty acids)

Jak již název napovídá, PUFA jsou mastné kyseliny, které mají ve svém řetězci dvě či více dvojných vazeb. Z hlediska lidské výživy jsou právě tyto mastné kyseliny nejdůležitější, neboť se podílejí na celé řadě významných funkcí v organismu. Jsou důležité např. pro správný vývoj mozku či oční sítnice nebo mají preventivní účinky proti kardiovaskulárním chorobám.

PUFA se často klasifikují na základě umístění první dvojně vazby od koncové methylové skupiny. Oleje ve stejných skupinách mají pak podobnou biologickou aktivitu. Mastné kyseliny s označením n-6 (nebo také ω -6) mají svou první dvojnou vazbu na 6. uhlíku od methylového konce. Dále se rozlišují n-3 (ω -3), n-7 (ω -7) nebo n-9 (ω -9) mastné kyseliny (Roche 2009).

Lidský organismus není schopen přirozeně syntetizovat n-3 a n-6 PUFA, proto by právě tyto kyseliny měly být přijímány ze stravy. Tyto kyseliny jsou nazývány esenciální mastné kyseliny (EFAs – essential fatty acids). Strava bohatá na ryby (a mořské živočichy), rostlinné oleje, ořechy, listovou zeleninu a různá semena (slunečnice, dýně, len) je optimálním zdrojem těchto esenciálních kyselin (Orsavová et al. 2015).

Základními esenciálními kyselinami jsou **linolová** (C 18:2, n-6) a **alfa-linolenová** (C 18:3, n-3), což jsou prekurzory pro syntézu dalších PUFA v lidském organismu. Linolová kyselina s 18 uhlíky se nachází především v rostlinných olejích a je organismem využívána pro biosyntézu **arachidonové** (C20:4, n-6) kyseliny. Arachidonová kyselina má 20 uhlíků a řadí se mezi n-6 kyseliny, je prekurzorem řady biologicky aktivních látek (např. prostaglandinů, prostacyklinů, leukotrienů a tromboxanů). Alfa-linolenová kyselina (n-3) je přijímána stravou bohatou na ryby a mořské živočichy, snižuje hladinu cholesterolu v krvi a má, stejně jako linolová kyselina, protizánětlivé účinky. V organismu se alfa-linolenová kyselina mění na eikosapantenovou kyselinu – EPA (C 20:5) a dokosaheptaenovou kyselinu – DHA (C 22:6) (Roche 2009).

Z poznatků uvedených výše vyplývá, že pro správné fungování organismu je důležité konzumovat stravu bohatou na PUFA. Příjem těchto mastných kyselin by měl činit 10 % z celkového denního energetického příjmu. Zároveň je doporučováno konzumovat n-3 a n-6 PUFA v poměru 1:5 až 1:2 (Orsavová et al. 2015).

Neglycerolové složky olejů

Neglycerolové složky olejů jsou také často označovány jako nezmýdelnitelné složky olejů, zahrnují fosfolipidy, steroly, pryskyřice, tokoferoly, sacharidy, pigmenty a stopy pesticidů či těžkých kovů. Mnoho těchto minoritních složek může ovlivňovat fyzikální a chemické vlastnosti olejů, a proto ne všechny složky jsou žádoucí ve finálním produktu.

Fosfolipidy obsahují v hydrofilní části kyselinu fosforečnou buď ve formě esteru, nebo diesteru. Jsou to emulgátory bránící separaci olejové a vodné fáze během procesu chemické rafinace. Fosfolipidy se rozdělují do dvou skupin – hydrolyzovatelné a nehydrolyzovatelné. Hydrolyzovatelné fosfolipidy mohou být separovány z olejové fáze vodou. Nehydrolyzovatelné fosfolipidy zůstávají po odslizování zachycené ve fázi olejové (Taufarová 2014).

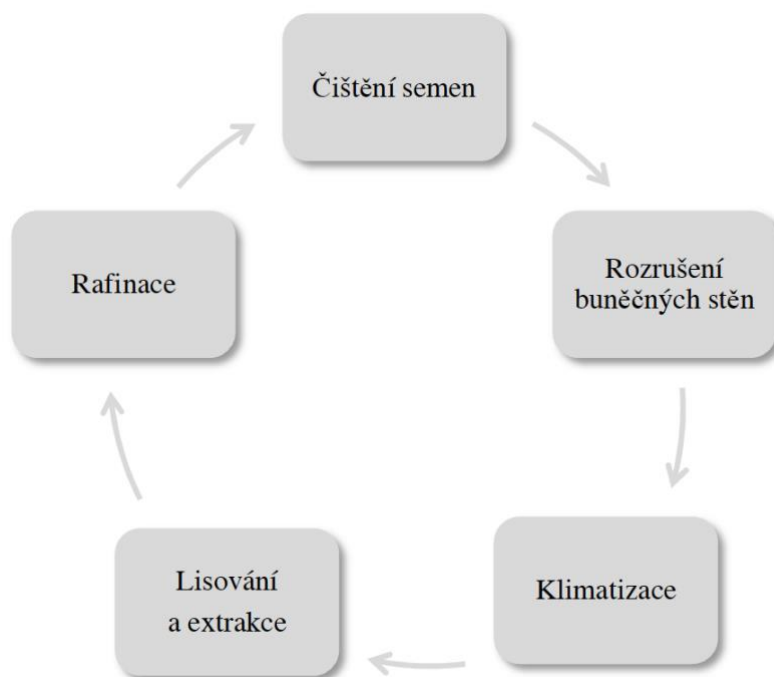
Steroly jsou obsažené ve všech rostlinných olejích, mají vysokou teplotu tání, jsou bezbarvé a relativně inertní.

Tokoferoly jsou přírodní antioxidanty, které se nacházejí v olejích získaných z rostlin. Tyto látky pomáhají udržovat stabilitu olejů. Mohou se také označovat jako vitamíny skupiny E.

Pigmenty, hlavně karoteny a chlorofyly, dodávají olejům jejich charakteristickou barvu. Beta karoten je prekurzorem vitamínu A, čímž se řadí mezi významné nutriční látky dostupné z olejů (Hamm et al. 2013).

3.1.2 Výroba rostlinných olejů

Technologický proces výroby olejů se skládá z několika kroků, od sklizně suroviny, přes její skladování až po samotné získávání (extrakci) oleje, popř. jeho následné úpravy. Schéma výroby oleje je znázorněno na obrázku 3.



Obrázek 3: Schéma výroby rostlinných olejů (Taufarová 2014)

Čištění semen probíhá pomocí sít, aspirátorů nebo čističek. Během tohoto procesu jsou semena zbavována různých anorganických či organických nečistot.

Rozrušení buněčných stěn má praktický dopad na získání dokonalejších olejů. Semena se v tomto kroku výroby melou a drtí, aby došlo k rozmělnění buněk obsahujících olej. Dle charakteru olejnin se používají různé drtiče či mlýnky.

Klimatizace neboli kondicionování olejnin je proces přípravy rozmělněné suroviny pro další zpracování. Děje se tak úpravou teploty a vlhkosti, kdy se rozmělněná drť zahřívá nasycenou vodní parou v ohřívacích pánvích, speciálních šnecích nebo válcích na teplotu 80–110 °C. Během tohoto procesu dochází k narušení buněk, ke snížení viskozity oleje, ke koagulaci bílkovin a slizovitých látek, k inaktivaci lipolytických enzymů a mikroorganismů a ke snížení obsahu vody (Taufarová 2014).

Samotné získávání olejů z rozmělněných semen probíhá lisováním a extrakcí. Při **lisování** se z olejnatého materiálu vytlačuje olej mechanickým tlakem za využití lisů, které jsou nejčastěji šnekové. Lisování probíhá většinou ve dvou fázích – předlisování a dolisování. Těmito fázemi dojde ke snížení oleje ve výliscích na 16 %, respektive 5 %. Takto získaný surový olej pak obsahuje 1–12 % nečistot. Nečistoty se odstraňují filtrací na odstředivkách nebo kalolisech. **Extrakce** je proces, kdy se pomocí rozpouštědel (nejčastěji *n*-hexan či benzin) získává maximální množství oleje z nízkoolejnatých surovin nebo z výlisků vysokoolejnatých surovin. Surovina se rozmělní na vločky, které se pak extrahují při teplotě 45–55 °C v daném rozpouštědle a vzniká roztok, jenž se nazývá micela. Z té se pak odstraní nečistoty filtrací a rozpouštědlo se odpaří na odparkách při teplotách cca 110 °C. Odpařením rozpouštědla vznikne surový olej a šrot. Takto vzniklý surový olej obsahuje 0,1 % nečistot, 0,3 % vody a nepatrný podíl fosfolipidů. Šrot by neměl být cítit rozpouštědlem, jelikož se díky vysokému podílu bílkovin používá v krmivářském průmyslu (Hamm et al. 2013).

Posledním krokem při výrobě rostlinných olejů je jejich **rafinace**, kdy se ze surového oleje odstraňují celé komplexy doprovodných látek, které mají vliv na trvanlivost a organoleptické vlastnosti. Během rafinace by se naopak neměly odstranit, nebo by měly zůstat zachovány v maximální možné míře, přirozené antioxidanty a fyziologicky účinné látky. Rafinačními procesy jsou – hydratace, odkyselování, bělení a dezodorace (Shahidi & Weenem 2006).

3.1.3 Procesy degradace kuchyňských olejů

Tuky, potažmo oleje, mají tendenci podléhat oxidaci, jejíž nejčastější příčinou bývá světlo, teplo či přístup kyslíku. Čím více tepla, světla nebo vzduchu na olej působí, tím je degradace rychlejší. Během oxidace vzniká celá řada nežádoucích látek nebo nežádoucích změn samotných mastných kyselin. Na oxidaci jsou náchylné nejvíce nenasycené mastné kyseliny linolová a alfa-linolenová (Gulla & Waghray 2011).

Změny během skladování

V průběhu skladování olejů může docházet k řadě negativních procesů ovlivňujících výslednou chuť, vůni, změnu barvy a konzistenci. Proto je nutné zajistit ideální podmínky pro skladování – v chladu a temnu. Nežádoucí procesy se urychlují právě přístupem světla a vyšší teplotou, ta by měla být co nejvíce konstantní a neměla by přesáhnout 20 °C. Oleje s vyšším obsahem nenasycených mastných kyselin by se měly skladovat při nižších teplotách (Taufarová 2014).

Autooxidace

Autooxidace mastných kyselin je neenzymová oxidace při skladování olejů v důsledku volných radikálů obsahujících ve své struktuře vysoce reaktivní kyslík. Volné radikály jsou částice, které jsou schopny samostatné existence a mají jeden či více nepárových elektronů. Snadno tak reagují s biologickými molekulami a v důsledku toho vyvolávají řetězové reakce. Vznikají tak oxidované lipidy, které jsou pro organismus hůře stravitelné, mohou zapříčinit vznik aterosklerózy nebo mohou být pro organismus toxické. Rychlost autooxidace závisí na množství oleje, popř. jeho vrstvě, přítomnosti světla a tepla, dále na složení oleje a jeho předcházející úpravě. Závisí také na druhu obalu, použitém materiálu a propustnosti světla. Primárními produkty vzniklými autooxidací jsou hydroperoxydy, dalšími mohou být uhlovodíky, estery, aldehydy, ketony, voda a další minoritní složky. Mimo tyto produkty může docházet také k isomeraci či konjugaci dvojných vazeb (Halliwell 2012; Gulla & Waghray 2011).

Enzymatická oxidace

Za enzymovou oxidaci jsou zodpovědné enzymy lipoxygenázy, které jsou hojně zastoupeny v rostlinách, případně v jejich produktech. Tyto enzymy katalyzují oxidaci PUFA na hydroxyperoxydy obdobným mechanismem jako při autooxidaci. Lipoxygenázy se obvykle

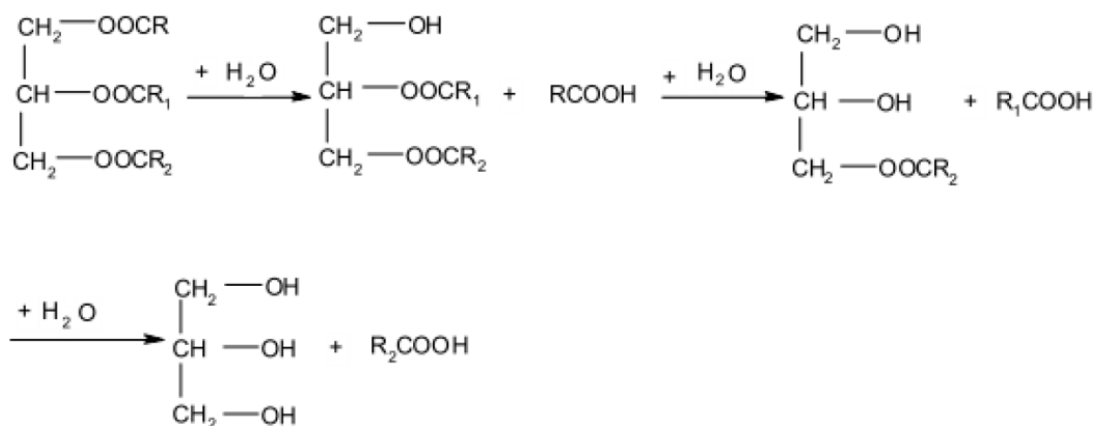
aktivují v přítomnosti hydroperoxidů, nicméně k enzymové oxidaci může dojít i bez přítomnosti hydroperoxidů. Enzymy katalyzují oxidaci pouze esenciálních nenasycených MK, na jiné nenasycené mastné kyseliny katalyticky nepůsobí. Pokud proběhne v oleji enzymová oxidace, dochází ke zhoršení kvality oleje, ztrátě nutriční hodnoty, vzniku žluklého aroma a ztrátě přírodních pigmentů (Baysal & Demirdöven 2007).

Změny během tepelné úpravy

Olej se během používání v gastronomii zahřívá, což způsobuje jeho změny a s tím spojené degradační procesy – jedná se hlavně o hydrolyzu, oxidaci, polymeraci a pyrolýzu. Olej by se během používání neměl zahřát na více než 200 °C, nicméně i menší teploty zapříčiňují výše uvedené degradační procesy. Vysoká teplota zvyšuje číslo kyselosti (obsah volných mastných kyselin), vyšší obsah volných mastných kyselin vede ke žluknutí olejů a tvorbě *trans*- mastných kyselin, které jsou odpovědné za zvyšování hladiny cholesterolu v krvi a s tím spojené zdravotní problémy a nemoci (Taufarová 20014).

Hydrolyza

Hydrolyzu triacylglycerolů způsobuje vodní pára, která se uvolňuje z tepelně upravované potraviny. Rychlost hydrolyzy je umocněna přítomností polárních látek – monoacylglycerolů a diacylglycerolů, což jsou látky zodpovědné za vyšší pěnovost oleje. Hydrolyza probíhá zejména v olejích s převahou nenasycených MK a nasycených MK s krátkým řetězcem. Průběh hydrolyzy je znázorněn na obrázku 4 (Zeleňáková et al. 2012).



Obrázek 4: Průběh hydrolyzy triacylglycerolů (Hamm et al. 2013)

Oxidace

Oxidace, která byla již zmíněna výše, je zvýšenou teplotou výrazně urychlena. A zatímco během skladování jsou oxidovány převážně nenasycené MK, tak při tepelné úpravě potravin jsou oxidovány i mastné kyseliny nasycené, které oxidují jen při vyšších teplotách.

Produkty oxidace jsou stejné jako při autooxidaci nebo enzymové oxidaci (Shahidi & Weenem 2006).

Polymerace

Během tepelné úpravy pokrmů může docházet také k polymeračním reakcím v zahříváném oleji. Polymerace je doprovodným dějem při isomeračních reakcích a cyklizaci mastných kyselin. Při polymerizaci vznikají lineární i cyklické polymery mastných kyselin. Ty urychlují průběh degradačních procesů oleje a zvyšují jeho pěnovost i viskozitu. Vznik polymerů je ovlivněn druhem oleje a teplotou záhřevu (Sebastian et al. 2014).

Pyrolýza

Pyrolytické reakce probíhají až při teplotách nad 200 °C. Během pyrolýzy dochází k dehydrataci produktů oxidace a jejich reakci s bílkovinami nebo jinými složkami potravin za vzniku výrazně sensoricky aktivních látek (Sebastian et al. 2014).

3.2 Biopaliva

Biopaliva jsou paliva vyráběná z biomasy a na rozdíl od minerálních paliv jsou k jejich výrobě použity obnovitelné zdroje. Biopaliva jsou dále členěna na generace.

Biomasa je dle Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/28/ES definována jako „rozložitelná část produktů, odpadů a zbytků biologického původu ze zemědělství (včetně rostlinných a živočišných látek), z lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví včetně rybolovu a akvakultury, jakož i biologicky rozložitelná část průmyslových a komunálních odpadů“.

Jedná se tedy o zdroje rostlinného či živočišného původu, jež jsou biologicky rozložitelné a mohou být využity ke spalování či jiným přeměnám s následným energetickým využitím (Crocker 2010).

3.2.1 Biopaliva první generace

Jsou to paliva vyrobená z biomasy, kde existuje její konkurenční využití např. ve výrobě potravin či výrobě krmiv. Mezi tato paliva lze zařadit bioethanol vyrobený z obilí, kukuřice, cukrové řepy, cukrové třtiny, škrobu a jiných rostlinných odpadů kvašením a rafinací. Dále BioETBE (bioethyltercbutylether), jenž se vyrábí adiční reakcí bioethanolu s isobutanem. Jako alternativa za motorovou naftu se vyrábějí methylestery mastných kyselin (FAME) z olejů vylisovaných z olejnatých rostlin, jedná se palmový olej, slunečnicový olej, sójový olej a řepkový olej (Hromádko et al. 2010).

3.2.2 Biopaliva druhé generace

Tato biopaliva jsou vyráběna z nepotravinářsky využitelné biomasy či z biomasy odpadní. Jedná se o lesní biomasu a její zbytky, zemědělský odpad (seno, sláma a další zbytky),

energetické rostliny (čirok, šťovík apod.) anebo biologický odpad z domácností, použité kuchyňské oleje, komunální odpad a odpadní živočišný tuk (Crocker 2010).

Mezi tato paliva lze zařadit bioethanol z lignocelulosové biomasy a syntetickou motorovou naftu vyrobenou jako produkt Fischer-Tropschovy syntézy. Dále se jako biopalivo II. generace může označovat i bionafta vyrobená z odpadních tuků a olejů (Hromádko et al. 2010).

3.2.3 Biopaliva třetí generace

Jako biopaliva třetí generace se považují plynná nebo kapalná biopaliva získaná z plodin, která se nevyužívají k běžné potravinářské výrobě, a především biopaliva z vhodných vodních řas. Tyto řasy jsou pěstovány v bioreaktorech, a pokud se jim vytvoří optimální podmínky pro růst (slunce, teplo, CO₂ a živiny), tak tyto řasy produkují olej, který se může snadno přeměnit na biopalivo (Xia et al. 2015).

3.3 Legislativa biopaliv v ČR a EU

3.3.1 Zákony a technické normy České republiky

Zákony České republiky pro pohonné hmoty a biopaliva jsou rozptýleny do několika zákonů či vyhlášek a chybí jednoznačný zákon, jenž by všechny zákony, vyhlášky a směrnice sjednotil. Níže jsou uvedeny zákony, směrnice a technické normy zabývající se problematikou paliv a biopaliv.

- 1) Zákon č. 201/2012 Sb., zákon o ochraně ovzduší;
- 2) Zákon č. 311/2006 Sb., zákon o pohonných hmotách;
- 3) Zákon č. 56/2001 Sb., zákon o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích;
- 4) Vyhláška č. 133/2010 Sb., vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot;
- 5) Zákon č. 382/2015 Sb., kterým se mění zákon č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních, ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony;
- 6) Předpis č. 165/2012 Sb., zákona o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů;
- 7) Nařízení vlády č. 189/2018 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot.

České technické normy:

- 1) ČSN EN 228 Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení;
- 2) ČSN EN 590 Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení;
- 3) ČSN EN 14214 Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení;

- 4) ČSN EN 15940 Motorová paliva – Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací – Technické požadavky a metody zkoušení;
- 5) ČSN EN 16709 – Motorová paliva – Motorová nafta s vysokým obsahem FAME (B20 a B30) – Technické požadavky a zkoušení;
- 6) ČSN 65 6508 – Motorová paliva – Směsné motorové nafty obsahující methylestery mastných kyselin (FAME) – Technické požadavky a metody zkoušení;
- 7) ČSN 65 6516 – Motorová paliva – Řepkový olej pro spalovací motory na rostlinné oleje – Technické požadavky a metody zkoušení.

Zákon č. 201/2012 Sb., zákon o ochraně ovzduší

Tímto zákonem byla implementována Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 ze dne 11. prosince 2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů. Mimo jiné také nařizuje snižovat emise skleníkových plynů.

Tento zákon nařizuje povinnost minimálního podílu množství biopaliv v pohonných hmotách během kalendářního roku v obdobích leden až březen, leden až červen a leden až září

- a) 4,1 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů;
- b) 6 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty.

Dodavatelé pohonných hmot, jenž nesplní tuto povinnost, vzniká povinnost uhradit pokutu z nedodaného objemu biopaliva (Zákon č. 201/2012 Sb., zákon o ochraně ovzduší 2012).

Zákon č. 311/2006 Sb., zákon o pohonných hmotách

Zákon udává předpisy týkající se pohonných hmot. Především pojednává o kvalitativních požadavcích na pohonné hmoty vyplývajících z ČSN. Udává také kvalitu a složení pohonných hmot a definuje podmínky prodeje, vede evidenci čerpacích stanic a distributorů pohonných hmot (Zákon č. 311/2006 Sb., zákon o pohonných hmotách 2006).

Nařízení vlády č. 189/2018 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot

Toto nařízení zpracovává, mimo jiné, příslušné předpisy Evropské unie a upravuje kritéria udržitelnosti biopaliv, základní hodnotu produkce emisí skleníkových plynů pro fosilní pohonné hmoty a požadavky na biopaliva, která mají nízký dopad v souvislosti s nepřímou změnou ve využívání půdy (Nařízení vlády č. 189/2018 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot 2018).

3.3.2 Evropské směrnice a regulace

Evropská legislativa zahrnuje především směrnice:

- 1) Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES, kterou se mění 98/70/ES, pokud jde o specifikaci benzínu, motorové nafty a plynových olejů, zavedení mechanismu pro sledování a snížení emisí skleníkových plynů;
- 2) Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001/ES o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů;
- 3) Směrnice Rady (EU) 2015/652, kterou se stanoví metody výpočtu a požadavky na podávání zpráv podle Směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES o jakosti benzínu a motorové nafty;
- 4) Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2015/1513, kterou se mění Směrnice 98/70/ES o jakosti motorové nafty a Směrnice 2009/28/ES o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES

Ze dne 23. dubna 2009, kterou se mění směrnice 98/70/ES, pokud jde o specifikaci benzínu, motorové nafty a plynových olejů, zavedení mechanismu pro sledování a snížení emisí skleníkových plynů, a směrnice Rady 1999/32/ES, pokud jde o specifikaci paliva používaného plavidly vnitrozemské plavby, a kterou se ruší směrnice 93/12/EHS.

Směrnice FQD (Fuel Quality Directive) definuje vztahy k životnímu prostředí a zároveň definuje kritéria udržitelnosti biopaliv. Dále udává dodavatelům pohonných hmot povinnost snížit produkci skleníkových plynů až o 10 % do konce roku 2020 oproti roku 2010. A, jak je již patrné z názvu, definuje pravidla pro výpočet emisí skleníkových plynů vznikajících během životního cyklu paliva (Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES 2009).

Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001/ES

Ze dne 11. prosince 2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů.

Tato směrnice RED II (Renewable Energy Directive II) charakterizuje cíle navržené na období od roku 2021 až do roku 2030. Nejdůležitější hlavní cíle jsou:

- podíl obnovitelných zdrojů energie na celkové spotřebě energií je zvýšen na 32 % do roku 2030;
- minimální podíl obnovitelných zdrojů energie na konečné spotřebě energie v dopravě je stanoven na 14 % do roku 2030;
- zavést vospělá biopaliva II. generace včetně biopaliv vyrobené z bioodpadu takto: min. 0,2 % v roce 2022, 1 % v roce 2025 a 3,5 % v roce 2030

(Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001/ES 2018).

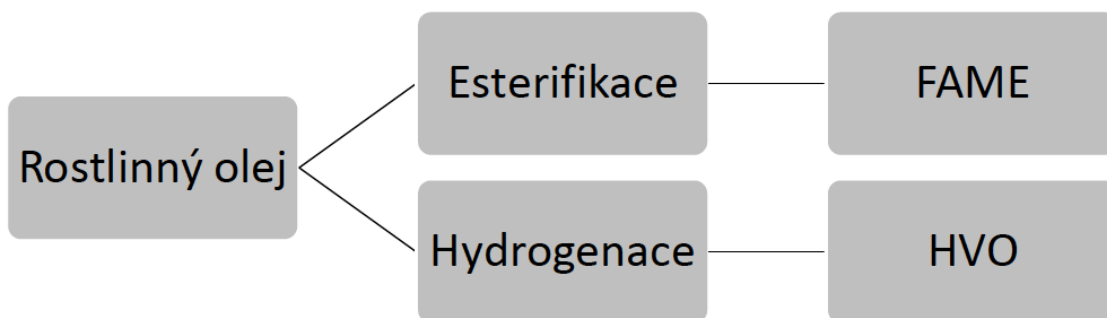
3.4 Možnost využití použitých kuchyňských olejů pro výrobu bionafty

Bionafta je ekologické palivo pro vznětové motory. Je vyráběna, na rozdíl od motorové nafty, z obnovitelných zdrojů – převážně z rostlinných olejů. V České republice se k výrobě bionafty nejčastěji používá olej z řepky olejné (*Brassica napus* L.). Bionafta má oproti naftě motorové výhodu v biologické rozložitelnosti, není toxická a neobsahuje žádné aromatické látky ani síru. Nicméně výroba bionafty je poměrně dražší než výroba motorové nafty z ropy. Proto je bionafta zvýhodněna např. nižší spotřební daní nebo dotacemi od státu. V současné době se vyrábějí dva typy bionafty – FAME (methylestery mastných kyselin) a HVO (hydrogenovaný rostlinný olej). Značně rozšířenějším typem z hlediska průmyslové výroby je bionafta FAME. Technologie výroby bionafty typu HVO je mladší, ale z hlediska výsledných kvalitativních parametrů a nenáročnosti na výchozí surovinu se začíná čím dál více využívat a rozvíjet. Mnohé (nejen) evropské rafinérie investují a vyvíjejí technologie právě pro výrobu tohoto typu bionafty.

Dalším směrem, jak zlevnit výrobu bionaftu je změna vstupní suroviny, namísto drahého surového nebo rafinovaného oleje lze využít olej již použitý (UCO), odpadní, který je mnohonásobně levnější než olej získaný z plodin. Použitím těchto odpadních olejů by se mohly náklady na výrobu bionafty snížit až o 60–90 %. Ale i zde se nevyhneme problémům, a to hlavně v důsledku chemických degradačních změn během gastronomických procesů. Mezi hlavní degradační změny můžeme zařadit: oxidaci, hydrolýzu a polymeraci. Takto degradovaný olej má pak jiné fyzikální a chemické vlastnosti – především vyšší viskozitu, hustotu, obsah volných mastných kyselin (FFA – free fatty acids), vyšší obsah celkových polárních složek (TPM – total polar materials), zvýšený obsah vody apod. (Bazina & He 2018; Telebian-Kiajakaieh et al. 2013).

Díky tlaku Evropské unie na snižování emisí a zvyšování podílu výroby pohonných hmot z obnovitelných zdrojů je výroba bionafty z rostlinných olejů či živočišných tuků zvýhodněna dotacemi a výroba bionafty z použitých či odpadních olejů (UCO) je dotována dvojnásob. Otázkou tedy může být, kde sehnat dostatečné množství takto použitých olejů. Mnoho evropských rafinérií nakupují a dováží UCO z jihovýchodní Asie stále ve větším množství, což už samo o sobě nabízí otázku, zda dovoz a s tím spojená produkce emisí skleníkových plynů má příznivý dopad na životní prostředí a zda zvyšování poptávky po použitých olejích nebude vést ke kácení pralesů a zakládání či rozšiřování plantáží pro produkci palmového oleje právě v regionech jihovýchodní Asie, kde je tento problém aktuální. Celosvětově se odhaduje roční produkce UCO na 200 milionu tun. V Evropské unii je to pak podle European Biomass Industry Association (EUBIA) kolem 4 milionů tun UCO ročně, z čehož je pouhá sedmina zpětně odebrána. Z takto zpětně odebraného UCO je přibližně 90 % recyklováno a využito na energetické účely, nebo jako výchozí surovina pro výrobu bionafty. V České republice je od 1.1.2020 povinností obce zajistit celoroční místa pro oddělené soustředování jedlých tuků a olejů (Zákon č. 541/2020 Sb., zákon o odpadech 2020; Ibanez et al. 2020; Phillips 2019).

Možnosti, jak vyrobit bionaftu z rostlinných či odpadních rostlinných olejů a živočišných tuků znázorňuje obrázek 5.



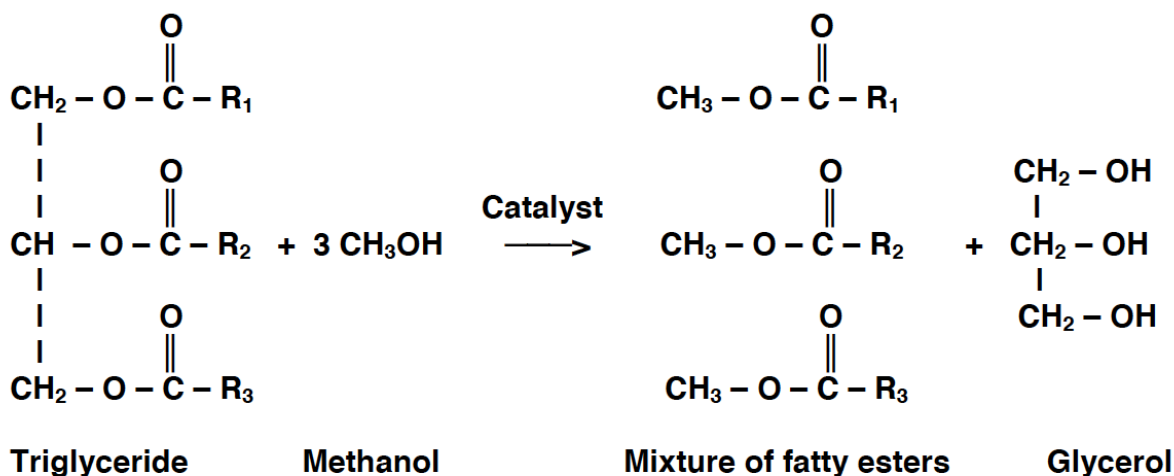
Obrázek 5: Schéma možností výroby bionafty z rostlinných olejů (Neste Oil)

3.4.1 Výroba bionafty FAME

FAME (angl. fatty acids methyl esters, methylestery mastných kyselin) je nejpoužívanější a nejznámější akronym pro bionaftu. V Česku je známější spíše pod pojmem MEŘO – methylestery řepkového oleje.

Výroba tohoto druhu bionafty spočívá v chemickém procesu zvaném transesterifikace, při kterém jsou triglyceridy, obsažené v oleji, za přítomnosti alkoholu (nejčastěji methanolu) a vhodného katalyzátoru převedeny na methylestery mastných kyselin za vzniku glycerolu, jako vedlejšího produktu (Telebian-Kiajakaieh et al. 2013).

Tento proces je reverzibilní a lze vyjádřit následující rovnicí znázorněnou na obrázku 6.



Obrázek 6: Proces transesterifikace (Gerpen 2005)

Výslednými produkty této reakce jsou (methyl)estery mastných kyselin a glycerol. Glycerol se může dále využívat v kosmetice, potravinářství či při výrobě plastů. Estery jsou ve své podstatě již hotovou bionaftou a mohou se používat jako palivo pro diesellové motory. Poměrově se tento typ bionafty může s běžnou motorovou naftou mísit neomezeně a v současnosti je povinností pro výrobce přimíchávat alespoň 6 obj.% bionafty z celkového objemu prodané motorové nafty (Zákon č. 201/2012 Sb., zákon o ochraně ovzduší 2012).

FAME

Jedná se o methylestery mastných kyselin získaných reakcí s methanolem. Tato reakce může probíhat buď za přítomnosti katalyzátoru nebo za jeho nepřítomnosti. V praxi se však používá výroba za přítomnosti katalyzátoru (nejčastěji KOH nebo NaOH), neboť je reakce značně rychlejší – tato reakce se nazývá homogenní alkalická katalýza. Aplikace methanolu je příznivá díky jeho fyzikálně-chemickým vlastnostem a v neposlední řadě také pořizovací ceně. Vedle FAME se můžeme setkat s FAEE (fatty acids ethyl ester), kdy je použit namísto methanolu ethanol.

K docílení správné přeměny a výtěžnosti je třeba brát zřetel na několik kritických faktorů během transesterifikace, jsou to: teplota reakce a reakční čas, obsah volných mastných kyselin (FFA), obsah vody v oleji, typ katalyzátoru a jeho množství a poměr alkoholu ku oleji (Telebian-Kiajakaieh et al. 2013).

Kromě homogenní katalýzy existuje několik dalších metod pro výrobu bionafty FAME. Je to heterogenní katalýza, enzymatická katalýza a metoda bez katalyzátoru, kdy je použit methanol v superkritickém stavu (350 °C a 45–65 MPa).

Výše popsaným procesem vzniká netoxická kapalina složená z methylesterů mastných kyselin. Je to čistá nažloutlá hořlavá kapalina III. bezpečnostní třídy, která má srovnatelné cetanové číslo s běžnou motorovou naftou a je s ní neomezeně mísitelná. Zároveň je bez mechanických nečistot, bez viditelné vody, neobsahuje síru, těžké kovy, halogeny ani polyaromatické látky (Crocker 2010).

Jako nevýhody FAME se může považovat její agresivita vůči běžným nátěrům a pryžím, dále její hygroskopičnost, nižší výhřevnost, horší chladové parametry a snížená oxidační stabilita oproti naftě motorové. Během distribuce je tato bionafta náchylná na mikrobiologickou kontaminaci, která může významně negativně ovlivnit vlastnosti takovýchto paliv (Canakci 2007). Vlastnosti FAME jsou uvedeny v tabulce 2, kde jsou srovnány s motorovou naftou a hydrogenovaným rostlinným olejem (HVO).

Hodnocení kvality vstupní suroviny pro výrobu FAME

Produkce bionafty z použitých kuchyňských olejů je atraktivní možnost pro výrobce, a to hlavně díky nízké výkupní ceně vstupní suroviny. Je zde několik faktorů, které výrobu FAME z těchto olejů ztěžují. Jak již bylo zmíněno výše, během kuchyňského používání jsou oleje degradovány. Limitujícím problémem pro výrobu FAME je obsah volných mastných kyselin (číslo kyselosti), obsah vody, snížená oxidační stabilita (peroxidové číslo), obsah dvojných vazeb (jodové číslo) a obsah celkových polárních látek (TPM). Proto je tyto parametry potřeba sledovat a stanovit před použitím oleje k výrobě FAME (Sahar et al. 2018).

Obsah FFA a vody v olejích má negativní vliv na výtěžnost transesterifikace. Zahřátím oleje na 100 °C lze odstranit nežádoucí obsah vody v oleji. Volné mastné kyseliny během procesu transesterifikace vytváří mýdla s alkalickými činidly, negativně ovlivňují výtěžnost a ztěžují oddělení složky bionafty od glycerolu (Chai et al. 2014). Již použité kuchyňské oleje jsou podle obsahu FFA rozděleny na tzv. yellow grease (žlutý tuk) s obsahem FFA <15 % a brown grease (hnědý tuk) s obsahem FFA >15 %. Pro optimální průběh reakce je žádoucí snížit obsah FFA alespoň na 1 % (Telebian-Kiajakaieh et al. 2013).

Obsah volných mastných kyselin lze vyjádřit číslem kyselosti. Číslo kyselosti je mírou obsahu volných mastných kyselin v tuku a vyjadřuje se jako hmotnost KOH (v mg) potřebného k neutralizaci kyselin obsažených v 1 g tuku. Číslo kyselosti se stanovuje titračně rozpuštěním tuku/oleje ve směsi ethanol-diethyleter v poměru 1:1 a titruje se roztokem KOH o molární koncentraci $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ do růžového zbarvení, které vydrží alespoň 10 s. Jako indikátor je použit fenolftalein (ČSN EN ISO 660:20; Martin et al. 2019).

Profil volných mastných kyselin lze stanovit plynovou chromatografií s plameno-ionizačním detektorem (GC/FID) (ČSN EN ISO 12966). Bazine & He (2018) v jejich studii analyzovali FFA v použitých olejích. Byla použita extrakce kapalina-kapalina (LLE – liquid/liquid extraction) pro separaci FFA a následná kyselá katalyzovaná esterifikace methanolem s 12% fluoridem boritým (BF_3).

Mimo tuto popsanou metodu lze využít další GC metody pro stanovení profilu MK a FFA. Rozhodčí metoda je popsána v normách ČSN EN ISO 12966 „Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Stanovení methylesterů mastných kyselin plynovou chromatografií“, respektive v jejich částech – 12966-1:2015 (část 1: Směrnice pro moderní plynovou chromatografií methylesterů mastných kyselin), 12966-2:2017 (Část 2: Příprava methylesterů mastných kyselin) a 12966-4:2015 (Část 4: Metoda kapilární plynové chromatografie). Část 3 této technické normy není pro stanovení volných mastných kyselin relevantní, proto není zmíněna.

Dalším způsobem, jak zjistit množství FFA v olejích, je metoda FTIR spektroskopie (Fourier transform infrared spectroscopy – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací). Analýza olejů FTIR spektrometrií je rychlá a umožňuje eliminaci použití toxických rozpouštědel. Ve studii Cruz et al. (2019), kde analyzovali FFA v použitých olejích, dospěli k velmi dobrým výsledkům. Poměrné zastoupení FFA vykazovalo nejvyšší absorbanci při vlnočtu 1708 cm^{-1} a zastoupení methylesterů FFA při vlnočtu 1746 cm^{-1} . Naměřené hodnoty byly srovnány s referenčními metodami – zastoupení FFA stanovením čísla kyselosti titrační metodou ($0,997 < R^2 < 0,998$) a methylestery FFA analýzou za využití GC/FID ($0,997 < R^2 < 0,999$).

Sledovaným parametrem může být také snížená oxidační stabilita. Ta v technologickém procesu výroby FAME z použitých kuchyňských olejů nehraje zas tak důležitou roli. Nicméně ovlivňuje oxidační stabilitu výsledného produktu. Oxidační stabilita se vyjadřuje peroxidovým číslem. Určuje se reakcí chloroformového extraktu vzorku/oleje s jodidem draselným (KI) v roztoku s octovou kyselinou (CH_3COOH) a následnou titrací uvolněného jódu odměrným roztokem thiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Jako indikátor se používá škrobový maz. Vyjadřuje se v mmol aktivního kyslíku na 1 kg tuku (ČSN EN ISO 3960:2017).

Jodové číslo je parametrem již hotové bionafty a dle ČSN EN 14214:2019 nesmí jodové číslo překročit 120. Vyjadřuje procentuální zastoupení nenasycených mastných kyselin – obsah dvojných vazeb. Udává se jako množství (%) halogenu vyjádřené hmotnostní jodu v gramech, které se může adovat na 100 g tuku. Jodové číslo se stanovuje buď Hanušovou metodou (IBr) nebo metodou dle Wijsova (ICl). Spočívá v adici interhalogenové sloučeniny (IBr nebo ICl) na vzorek tuku a titračním stanovením nadbytku činidla thiosíranem sodným ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za použití škrobového mazu jako indikátoru (ČSN EN ISO 3961:2018).

Úprava použitých kuchyňských olejů pro výrobu FAME

Z již zmíněných poznatků vyplývá, že upotřebené kuchyňské oleje (UCO) se před výrobou FAME musí technologicky upravit. Stěžejními parametry jsou: obsah vody a obsah FFA.

Ke snížení obsahu vody v použitých olejích je nejjednodušší a ekonomicky přijatelné zahřátí oleje na teplotu 100 °C potřebné k odpaření nežádoucí vody.

Snížení obsahu volných mastných kyselin je technologicky náročnější, avšak nikoliv nemožné. Bylo popsáno již několik metod, jak obsah FFA snížit na rozumnou hodnotu pro výrobu FAME. Mezi ně můžeme zařadit – kyselou katalýzu, glycerolýzu a enzymatické metody (Aboelazaya et al. 2019).

Snížit obsah FFA lze ošetřením použitých (odpadních) olejů tzv. kyselou katalýzou, kdy jsou FFA za přítomnosti methanolu a silné anorganické kyseliny (většinou kyseliny sírové H₂SO₄) převedeny na methylestery. Tato metoda se v praxi používá jako předstupeň pro výrobu FAME. Obsah FFA v použitém oleji se kyselou katalýzou sníží na přijatelný obsah (<1 %) a poté následuje klasická alkalická katalýza popsaná výše. Jedná se o metodu v praxi využívanou nejvíce (Sahar et al. 2018).

Glycerolýza je zajímavá metoda, která nabízí možnost spotřebování glycerolu jakožto vedlejšího produktu při klasické transesterifikaci. Glycerol je smíchán s UCO a zahřán na teplotu 160–200 °C většinou za přítomnosti katalyzátoru ZnCl₂. Glycerol reaguje s FFA a výsledkem této reakce jsou mono a diglyceridy a voda. Nevýhodou této úpravy je potřebná vysoká teplota a s tím spojená vyšší spotřeba energie, respektive vyšší náklady a relativně delší proces reakce. Výhodou je, že není použit žádný alkohol během předúpravy a s tím související formování vody a její následné oddělení. Voda se sice tvoří, ale díky vyšší teplotě reakce je ihned odpařena (Martin et al. 2019).

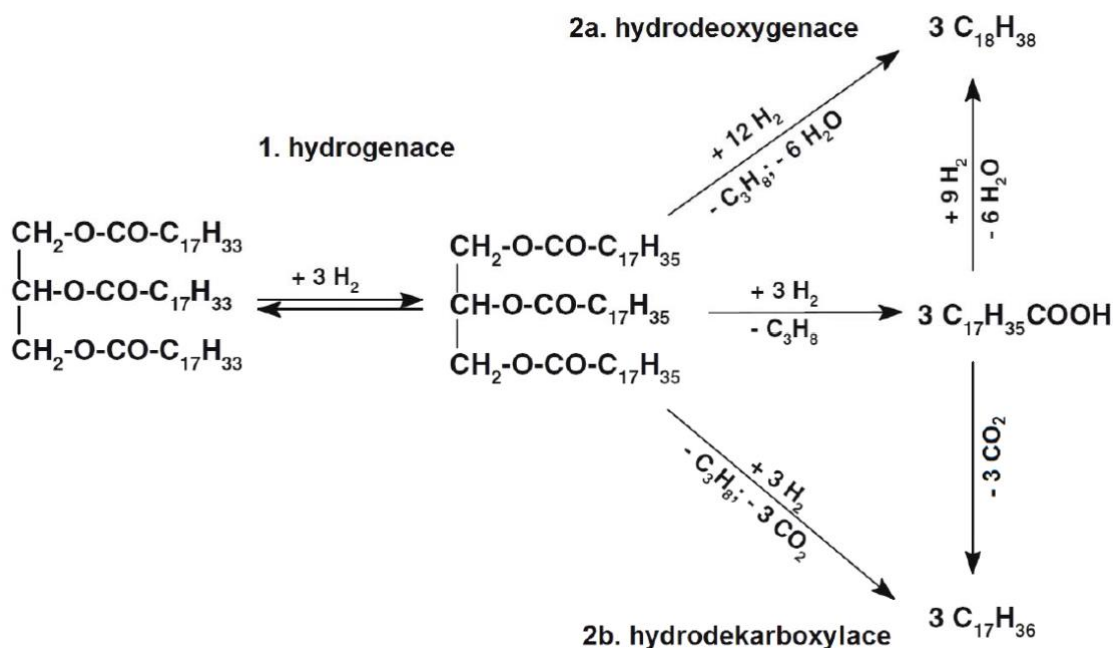
Enzymatická katalýza, již zmíněná výše, je další možná metoda výroby FAME z olejů s vysokým obsahem FFA. Při výrobě FAME z UCO enzymatickou katalýzou není třeba žádná předúprava. Princip reakce spočívá v transesterifikaci oleje alkoholem za použití enzymatických lipáz jako katalyzátoru. Pro výrobu bionafty z použitých olejů se používají např. lipázy izolované z *Candida antarctica*, *Pseudomas cepacia* a *Rhizomucor miehei*. Výhodou této transesterifikace je nízká teplota potřebná pro průběh reakce, ale nevýhodou je vyšší čas a vysoké náklady způsobené cenou enzymů. Tímto se stává tato metoda prakticky nepoužitelná pro průmyslové využití (Telebian-Kiajakaieh et al. 2013).

3.4.2 Výroba bionafty HVO

HVO (angl. hydrotreated vegetable oil, hydrogenovaný rostlinný olej) je bionafta získaná procesem hydrogenace rostlinných olejů. Díky hydrogenaci se rostlinné oleje přemění do podoby kapalných *n*-alkanů (obrázek 7) a výsledným produktem je bionafta bez obsahu kyslíku (HVO). Kyslík je během procesu vyloučen ve formě oxidu uhličitého a vody. Během hydrogenace dochází k deoxygenaci triglyceridů v olejích za teploty 300–420 °C a tlaku 2–10 MPa a za přítomnosti katalyzátorů. Pro výrobu hydrogenovaných rostlinných olejů se využívají podobné typy katalyzátorů, které se uplatňují při hydrogenaci produktů z ropy – většinou kombinace kovů niklu (Ni), molybdenu (Mo), kobaltu (Co) a wolframu (W).

Tyto kovy jsou nanesené na vhodném nosiči, kterým nejčastěji bývá alumina nebo zeolity (Aatola et al. 2009).

Během hydrogenace rostlinného oleje nejprve dochází, jak samotný název napovídá, k hydrogenaci dvojných vazeb mastných kyselin vázaných v molekule triacylglycerolu. Po nasycení dvojných vazeb v uhlovodíkovém řetězci mastných kyselin dochází k samotnému štěpení triacylglycerolů. Tento proces se může odehrávat dvěma způsoby – hydrodeoxygenací nebo hydrodekarboxylací.



Obrázek 7: Proces hydrogenace rostlinného oleje (Šimáček et al., 2017)

Při hydrodeoxygenaci dochází k rozpadu molekul triacylglycerolu za tvorby propanu, 6 molekul vody a 3 molekul *n*-alkanů. Tyto *n*-alkany mají stejný počet uhlíkových atomů, jako měly mastné kyseliny vázané v původní molekule triacylglycerolu. Vezmeme-li v úvahu, že v rostlinných olejích jsou nejvíce zastoupeny mastné kyseliny s 18 uhlíkovými atomy, tak výsledkem této reakce je *n*-oktadekan (C₁₈H₃₈) (Zeman et al. 2019).

Druhým způsobem je hydrodekarboxylace, při které dochází ke vzniku propanu, 3 molekul oxidu uhličitého a, stejně jako při hydrodeoxygenaci, 3 molekul *n*-alkanů. Tyto vzniklé *n*-alkany však mají o jeden atom uhlíku méně, než měly mastné kyseliny vázané v triacylglycerolu. Výroba HVO tímto způsobem snižuje výtěžnost *n*-alkanů asi o 5 % ve srovnání s hydrodeoxygenací z důvodu ztráty uhlíků v podobě CO₂. Naopak ale uhlovodíky vzniklé hydrodeoxygenací vyžadují přibližně 4x větší množství vodíku v porovnání s hydrodekarboxylací (Šimáček et al. 2007).

Výše popsány procesy vzniká primární HVO, což lze charakterizovat jako čistou uhlovodíkovou směs s dominantním zastoupením *n*-heptadekanu a *n*-oktadekanu (většinou více jak 50 %). Dále, v závislosti na složení výchozí suroviny (oleje či tuku), HVO může obsahovat menší množství nižších (hlavně C₁₅ a C₁₆) či vyšších (do C₂₄) *n*-alkanů. Na rozdíl od běžné minerální motorové nafty HVO neobsahuje, nebo ve velmi malém množství, žádné aromatické

uhlovodíky. Tato směs *n*-alkanů má vynikající antioxidační vlastnosti díky absenci dvojných vazeb a také výborné vlastnosti při spalování ve vznětovém motoru, což je charakterizováno vysokým cetanovým číslem.

Nicméně z provozního hlediska jsou zásadním nedostatkem naprosto nevyhovující chladové parametry. Tyto nevyhovující chladové parametry jsou způsobeny hlavně chemickým složením – *n*-heptadekan a *n*-oktadekan mají vysokou teplotu tání (+19 °C *n*-heptadekan a +28 °C *n*-oktadekan), a proto je jejich využití jako náhrada za čistou motorovou naftu bez další chemické úpravy nemožná. Proto se v praxi využívá dvoustupňová výroba HVO, při které po výše popsané hydrogenaci navazuje isomerace (Váchová & Vozka 2015).

Isomerace je proces, při kterém se *n*-alkany přeměňují na isoalkany, čímž výchozí obsah *n*-oktadekanu a *n*-heptadekanu dramaticky klesne. Přeměnou *n*-oktadekanu a *n*-heptadekanu na isoalkany se zlepší nízkoteplotní vlastnosti a finální HVO je pak v této vlastnosti plně srovnatelný s běžnou motorovou naftou, dokonce i se zimním typem. Tímto krokem výroby zůstanou všechny výhody, včetně vysokého cetanového čísla, které se isomerací nepatrně sníží, a vysoké oxidační stability zachovány (Zeman et al. 2019). Srovnání HVO, FAME (včetně přídatku do běžné motorové nafty) a motorové nafty je uvedeno v tabulce č. 2.

Oproti bionaftě získané transesterifikací má HVO lepší oxidační stabilitu (možnost využití při zpracování UCO), vyšší cetanové číslo a díky faktu, že se HVO může vyrábět z použitých či odpadních olejů, lze toto biopalivo charakterizovat jako biopalivo II. generace. (Zeman et al., 2019). Tento typ paliva, vyráběný z odpadní biomasy, lépe vystihuje název HEFA – angl. hydrotreated esters and fatty acids. Významnou nevýhodou tohoto způsobu zpracování je velká spotřeba vodíku, při jehož výrobě vznikají značné emise oxidu uhličitého (Aatola et al. 2009).

HVO lze míchat s naftou motorovou neomezeně, tím pádem se dá využít jako alternativa k FAME. Nespornou výhodou je její oxidační stabilita a s tím spojená neschopnost tvorby kyselých látek, jež působí agresivně na běžné nátěry a pryže. Naopak HVO snižuje spotřebu paliva a zvyšuje výkon motoru. Nesporné výhody jsou také snížené emise skleníkových plynů při spalování. HVO lze používat i jako 100% do běžného diesellového motoru bez nutnosti konstrukčních úprav motoru (Aatola et al. 2009).

Tabulka 2: Srovnání vybraných druhů biopaliv a motorové nafty (ČSN EN 14214¹; ČSN EN 590²; ČSN EN 16709³; Aatola et al. 2009⁴)

	Jedn.	100 % FAME¹		B30^{*3}		HVO⁴		NM^{**2}	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Hustota při 15 °C	kg.m ⁻³	860,0	900,0	820,0	860,0	765,0	800,0	820,0	845,0
Kinematická viskozita při 40 °C	mm ² .s ⁻¹	3,5	5,0	2,0	4,5	2,0	4,5	2,0	4,5
Filtrovatelnost (CFPP)	°C	-	-20,0	-	-20,0	-	-40,0	-	-20,0
Cetanové číslo	-	51,0	-	51,0	-	71,0	-	51,0	-
Bod vzplanutí	°C	101,0	-	55,0	-	55,0	-	55,0	-
Oxidační stabilita při 110 °C	h	6,0	-	16,0	-	20,0	-	20,0	-
Obsah kyslíku	% hm.	11,0	-	-	-	0,0	-	0,0	-
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	37,2	-	40,5	-	44,1	-	35,7	42,7
Číslo kyselosti	mg KOH.g ⁻¹	-	0,5	-	0,2	-	-	-	-
Skladovatelnost	-	Velmi náročná		Horší		Dobrá		Dobrá	

*B30 – směsná motorová nafta s obsahem 30 % FAME

**NM – nafta motorová

4 Materiál a metody

4.1 Vzorky použitých olejů

Vzorky použitých kuchyňských olejů byly poskytnuty firmou ORLEN UniCRE a.s. (Výzkumným a vzdělávacím centrem Unipetrol Litvínov) během června 2020 až března 2021. Jednalo se o směsné oleje různého rostlinného i geografického původu a odlišného stupně upotřebení. Celkem bylo poskytnuto 20 vzorků (obrázek 8), ve kterých bylo následně stanoveno číslo kyselosti (ČK) titrací rozpuštěného tuku roztokem hydroxidu draselného na fenolftalein, jodové číslo (JČ) podle Hanuše a v neposlední řadě také profil (zastoupení) mastných kyselin po jejich převedení na methylestery metodou plynové chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem (GC/FID). Dále byla testována hypotéza korelace mezi číslem kyselosti a absorbcí oleje rozpuštěného v hexanu při různých vlnových délkách. Kromě již zmíněných 20 vzorků upotřebených olejů byly analyzovány stejným způsobem i dva komerčně dostupné oleje zakoupené v tržní síti. Tyto vzorky byly analyzovány nepoužité, tj. bez gastronomického využití. Jednalo se o čistý řepkový olej a olej určený pro fritování (70 % řepkového oleje a 30 % slunečnicového oleje).

Vzorky byly skladovány na katedře chemie fakulty FAPPZ v chladničce při teplotě cca 4 °C. Před analýzou byly vzorky vyjmuty z chladničky, vytemperovány ve vodní lázni na teplotu 50 °C (v případě vzorku č. 10586/2019 obsahující palmojádrový olej na teplotu 60 °C) a homogenizovány skleněnou tyčinkou. Chemická činidla byla vždy před použitím vytemperována na laboratorní teplotu. Přehled analyzovaných vzorků olejů je uveden v tabulce č. 3.



Obrázek 8: Analyzované vzorky UCO (vlastní foto)

Tabulka 3: Přehled analyzovaných vzorků

Vzorek	Původ/složení oleje	Místo původu	Datum
69/2018	Směs	Čína	01.2018
2079/2019	Směs	Srbsko	02.2019
2931/2019	Palmový olej	Chile	02.2019
4024/2019	Palmový olej	Chile	03.2019
10586/2019	Palmojádrový olej	Indonésie	07.2019
11738/2019	Směs	Čína	07.2019
14322/2019	Směs	N/A*	09.2019
17751/2019	Směs	Srbsko	11.2019
17754/2019	Směs	Srbsko	11.2019
355/2020	Palmový olej	Indonésie	01.2020
2169/2020	Směs	ČR (Ústecký kraj) (g ^{**})	02.2020
2176/2020	Řepkový olej	ČR (Ústecký kraj) (d ^{***})	02.2020
2177/2020	Slunečnicový olej	ČR (Ústecký kraj) (d ^{***})	02.2020
2180/2020	Směs	Čína	02.2020
2903/2020	Slunečnicový olej	ČR (Ústecký kraj)	02.2020
6006/2020	Směs (SO, ŘO)	ČR (Ústecký kraj)	03.2020
3441/2021	Směs	ČR	02.2021
3442/2021	Směs	N/A*	02.2021
3443/2021	Směs	ČR	02.2021
3444/2021	Palmový olej	Indonésie	02.2021
Fritovací olej	Směs (70 % SO, 30 % ŘO)	ČR	05.2020
Řepkový olej	Řepkový olej	ČR	05.2020

*N/A – původ nebyl dostupný (Not Available)

**g – UCO původem z gastronomického provozu

***d – UCO původem z domácnosti

4.2 Stanovení čísla kyselosti

Pro stanovení čísla kyselosti byla použita upravená metodika podle ČSN EN ISO 660 (58 8756) : 2021 Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Stanovení čísla kyselosti a kyselosti.

Příprava a standardizace odměrného roztoku KOH

Pro přípravu ethanolického roztoku 0,1 mol.l⁻¹ roztoku hydroxidu draselného (KOH) bylo naváženo 3,000 g pevného KOH p.a. Navážka byla kvantitativně převedena do 500ml odměrné baňky, rozpuštěna a doplněna po rysku 96% destilovaným ethanolom.

Poté byla stanovena přesná látková koncentrace odměrného roztoku. Bylo naváženo přesně 0,126 g dihydrátu kyseliny šťavelové (C₂H₂O₄ · 2H₂O), navážka byla kvantitativně převedena do titrační baňky a rozpuštěna v malém množství destilované vody. K rozpuštění

kyselině byly přidány 3 kapky 1% roztoku fenolftaleinu v ethanolu a obsah titrační baňky byl ihned titrován připraveným roztokem KOH do růžového zbarvení. Spotřeba roztoku KOH byla odečtena z byrety a zaznamenána. Stanovení probíhalo ve dvou paralelních opakováních.

Přesná látková koncentrace odměrného roztoku KOH byla vypočítána ze vztahu:

$$c_{\text{KOH}} = (2 \times m_{\text{s}}) / M_{\text{s}} \times V_{\text{KOH}}$$

m_{s} ... navážka dihydrátu kys. šťavelové $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g]

M_{s} ... molární hmotnost dihydrátu kys. šťavelové $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

V_{KOH} ... spotřeba roztoku KOH [l]

Stanovení čísla kyselosti

Pro stanovení čísla kyselosti byly naváženy do titrační baňky přibližně 3 g tuku, k němu bylo přidáno 50 ml směsi ethanol benzen (1 : 2). Obsah titrační baňky byl promíchán, dokud nedošlo k rozpuštění tuku. Do titrační baňky bylo poté přidáno 7 kapek 1% ethanolického roztoku fenolftaleinu a ihned titrováno do růžového či červeného zbarvení, které vydrželo alespoň 10 vteřin. Spotřeba byla odečtena z byrety a zaznamenána. Postup byl u každého vzorku proveden ve dvou paralelních opakováních.

Slepý pokus se stanovil tak, že byla titrována pouze směs rozpouštědel se 7 kapkami fenolftaleinu a spotřeba byla odečtena z byrety a zaznamenána.

Číslo kyselosti v mg KOH v 1 g tuku bylo vyjádřeno ze vztahu:

$$\text{Číslo kyselosti} = 56,1 (a-b) \times c / m$$

a ... spotřeba KOH [ml]

b ... spotřeba KOH slepý pokus [ml]

c ... titr KOH (přesná koncentrace roztoku KOH) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

m ... navážka tuku [g]

56,1 ... molekulová hmotnost KOH

Procentuální obsah FFA bylo vyjádřeno ze vztahu:

$$\% \text{ FFA} = 28,2 (a-b) \times c / m$$

a ... spotřeba KOH [ml]

b ... spotřeba KOH slepý pokus [ml]

c ... titr KOH (přesná koncentrace roztoku KOH) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

m ... navážka tuku [g]

28,2 ... molekulová hmotnost olejové mastné kyseliny

Použité chemikálie, laboratorní zařízení a pomůcky:

Chemikálie:

- Destilovaná voda
- Ethanol 96%
- Benzen p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- 1% roztok fenolftaleinu (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Hydroxid draselný p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Dihydrát kyseliny šťavelové p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)

Laboratorní zařízení a pomůcky:

- Laboratorní analytické váhy (Kern&Sohn, Německo)
- Byreta o objemu 50 ml
- Titrační baňky o objemu 250 ml
- Pipeta skleněná dělená (50 ml) s balonkem
- Kádinka 250 ml
- Vodní lázeň GFL 1031 (Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Německo)
- Odměrná baňka o objemu 1000 ml

4.3 Stanovení jodového čísla podle Hanuše

Pro stanovení jodového čísla podle Hanuše byla použita upravená metodika ČSN EN ISO 3961 (58 8761) : 2019 Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Stanovení jodového čísla.

Příprava a standardizace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Pro přípravu 500 ml odměrného roztoku thiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ bylo naváženo přesně 12,409 g thiosíranu sodného. Navážka byla kvantitativně převedena do 500ml odměrné baňky, rozpuštěna v destilované vodě a doplněna po rysku taktéž destilovanou vodou. Takto připravený roztok byl promíchán.

Pro přípravu 10% roztoku jodidu draselného (KI) bylo přesně naváženo 25,000 g KI. Navážka byla kvantitativně převedena do 250ml odměrné baňky, rozpuštěna a doplněna po rysku destilovanou vodou. Obsah byl důkladně promíchán.

Standardizace odměrného roztoku thiosíranu sodného byla provedena na základní látku dichromanu draselného p.a. ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Naváženo bylo 0,098 g dichromanu draselného, navážka byla kvantitativně převedena do zábrusové baňky a rozpuštěna ve 100 ml destilované vody. K roztoku bylo přidáno 1,000 g jodidu draselného (KI) a 10 ml kyseliny chlorovodíkové zředěné destilovanou vodou (1 : 1 obj.). Baňka byla uzavřena, protřepána a uložena na 5 minut na tmavé místo při laboratorní teplotě. Po uplynutí 5 minut byla zátka opláchnuta destilovanou vodou a obsah baňky byl titrován $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ thiosíranem sodným do žlutého zbarvení. Následně bylo přidáno 0,5 ml škrobového mazu a roztok byl titrován z modrého zbarvení do zeleného.

Spotřeba roztoku thiosíranu sodného byla odečtena z byrety a zaznamenána. Stanovení probíhalo ve dvou paralelních opakováních.

Přesná látková koncentrace odměrného roztoku thiosíranu sodného byla vypočítána ze vztahu:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = (6 \times m_D) / (M_D \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$$

m_D ... navážka dichromanu draselného [g]

M_D ... molární hmotnost dichromanu draselného [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$... spotřeba roztoku thiosíranu sodného [l]

Stanovení jodového čísla podle Hanuše

Do zábrusové baňky bylo naváženo přibližně 0,2 g tuku. K tuku bylo napipetováno 25 ml chloroformu a tuk se nechal rozpustit. K rozpuštěnému tuku bylo napipetováno 25 ml Hanušova činidla, zátka se zvlhčila 10% roztokem jodidu draselného (KI) a následně byla baňka uložena na 60 minut do temna při laboratorní teplotě. Po uplynutí 60 minut bylo do baňky napipetováno 20 ml 10% KI, zátka byla opláchnuta destilovanou vodou a do baňky bylo přidáno 100 ml destilované vody. Obsah baňky byl ihned titrován odměrným roztokem thiosíranu sodného do oranžovožlutého zbarvení. Ihned po skončení titrace byl přidán 1 ml škrobového mazu a obsah byl titrován z modrého zbarvení do odbarvení horní fáze roztoku. Spotřeba thiosíranu sodného byla odečtena z byrety a zaznamenána. Postup byl u každého vzorku proveden ve dvou paralelních opakováních.

Slepý pokus se stanovil tak, že místo tuku byla navážena destilovaná voda, objemy ostatních činidel byly stejné, taktéž i doba, kdy byla baňka umístěna v temnu.

Jodové číslo v g jodu na 100 g tuku bylo vypočítáno ze vztahu:

$$\text{Jodové číslo} = (a-b) \times c \times 12,692 / m$$

a ... spotřeba slepý pokus [ml]

b ... spotřeba $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [ml]

c ... přesná koncentrace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

m ... navážka tuku [g]

Použité chemikálie, laboratorní zařízení a pomůcky:

Chemikálie:

- Roztok Hanušův – roztok 0,1 mol IBr/I v octové kyselině (RNDr. Jan Kulich, s.r.o., ČR)
- Chloroform p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Jodid draselný p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Thiosíran sodný p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)

- Kyselina chlorovodíková 35% p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Škrob rozpustný (podle Leulier) p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Dichroman draselný p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)

Laboratorní zařízení a pomůcky:

- Laboratorní analytické váhy (Kern&Sohn, Německo)
- Pipeta skleněná nedělená (25 ml, 20 ml, 1 ml) s balonkem
- Odměrný válec o objemu 100 ml
- Zábrusová baňka o objemu 250 ml se zátkou
- Odměrná baňka o objemu 1000 ml, 250 ml, 100 ml
- Byreta o objemu 50 ml
- Kádinka o objemu 250 ml

4.4 Stanovení profilu mastných kyselin

Pro přípravu methylesterů a následného stanovení profilu mastných kyselin ve vzorcích byla použita interní metodika vycházející z publikace Lachman et al. (2015).

Příprava methylesterů mastných kyselin

Do silnostěnné odstředivací zkumavky bylo na dno automatickou pipetou napipetováno 40 μ l vzorku (oleje). Dále bylo přidáno 0,5 ml methanolu p.a. a 0,5 ml roztoku methanolátu sodného (Sigma-Aldrich, USA). Zkumavka byla zazátkována a obsah lehce protřepán. Zkumavka byla poté pomocí svorky upevněna do vodní lázně o teplotě 75–80 °C a ponechána temperovat se celkem cca 4 minuty. Po uplynutí 1. minuty byla zkumavka z vodní lázně vyjmuta, lehce protřepána a následně vložena zpět do vodní lázně. Po 3 minutách, během kterých byl obsah zkumavky občas promíchán krouživým pohybem stojanu, byla zkumavka opět vyjmuta pro vizuální kontrolu průběhu reakce (zreagování veškerého tuku). Pokud byl roztok čirý, bez viditelných známek olejových kapének, byla zkumavka ihned zchlazena pod proudem tekoucí studené vody. V opačném případě byla zkumavka vložena zpět do vodní lázně na dobu nezbytně nutnou pro dokončení průběhu reakce (většinou 30–60 vteřin) a poté byla zkumavka zchlazena.

Po zchlazení bylo k obsahu zkumavky přidáno 1,5 ml hexanu p. a. a celý objem zkumavky se zátkou byl důkladně protřepán. Poté bylo do zkumavky napipetováno 5 ml nasyceného roztoku NaCl a obsah zkumavky byl opět důkladně a intenzivně protřepán. Pro separaci organické fáze byl obsah zkumavky odstředěn na centrifuze (Hettich EBA 20 Zentrifugen, Hettich GmbH & Co. KG, Německo) po dobu 5 minut při 5000 otáčkách za minutu.

Poté bylo automatickou pipetou z vrchní vrstvy organické fáze odebráno 2 x 400 μ l a převedeno do předem označené vialky o objemu 2,0 ml. Vialka byla uložena v lednici a analýza na GC byla provedena většinou tentýž den, nebo den následující.

Pro každý vzorek oleje byla provedena tato příprava methylesterů a následná analýza na GC/FID vždy ve dvou paralelních stanoveních.

Stanovení profilu methylesterů mastných kyselin GC/FID

Pro analýzu připravených methylesterů byl použit plynový chromatograf (Shimadzu Nexis GC-2030, Shimadzu corporation, Japonsko) s autosamplrem (Shimadzu AOC-20i Plus, Shimadzu Corporation, Japonsko), kapilární křemennou kolonou (SP-2560) a plamenovým ionizačním detektorem (FID). Parametry přístroje a podmínky GC analýzy jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Parametry přístroje a podmínky GC analýzy

Parametry přístroje	
Chromatograf	Shimadzu Nexis GC-2030, Shimadzu Corporation, Japonsko
Autosampler	Shimadzu AOC-20i Plus, Shimadzu Corporation, Japonsko
Analytická kolona	SP-2560, 100 m x 0,25 mm ID (vnitřní průměr), tloušťka filmu 0,2 μm
Podmínky GC analýzy	
Teplotní program	140 °C (5 min), nárůst 4 °C.min ⁻¹ , 245 °C (20 min)
Nosný plyn	Dusík (čistota 4.8), vstupní tlak 350 kPa, průtok 1,74 ml.min ⁻¹ při 280 °C
Nástříková komora	Teplota 280 °C, splitovací poměr 50 : 1
Detektor	Teplota 280 °C, průtoky plynů: vzduch stlačený 200 ml.min ⁻¹ ; vodík (čistota 6.0) 32 ml.min ⁻¹ ; make up = dusík (čistota 4.8) 24 ml.min ⁻¹
Software	LabSolutions, Shimadzu Corporation, Japonsko

Identifikace jednotlivých methylesterů probíhala na základě porovnání retenčních časů analyzovaných sloučenin s retenčními časy standardů. Jako standard byl použit certifikovaný referenční materiál 37 standardů methylesterů mastných kyselin pod názvem Supelco 37 Component FAME Mix (Sigma-Aldrich, USA). Vyhodnocení kvantitativní analýzy bylo provedeno metodou vnitřní normalizace s využitím chromatografického softwaru LabSolutions (Shimadzu Corporation, Japonsko). Byly sečteny plochy všech detekovaných píků s výjimkou rozpouštědla (což se rovnalo 100 %) a poté bylo na základě velikosti ploch jednotlivých píků vypočteno procentuální zastoupení jednotlivých mastných kyselin ve vzorcích.

Použité chemikálie, laboratorní zařízení a pomůcky:

Chemikálie:

- Methanol p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Methanolát sodný 0,5 N (Sigma-Aldrich, USA)
- Hexan p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Nasycený roztok NaCl p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Certifikovaný referenční materiál Supelco 37 Component FAME Mix (Sigma-Aldrich, USA)

Laboratorní zařízení a pomůcky:

- Silnostěnná zkumavka
- Stojan na zkumavky
- Automatická pipeta (10–100 μ l, 100–1000 μ l, 0,5–5 ml)
- Špičky do automatických pipet
- Vodní lázeň (Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Německo)
- Šroubovací vialky (2 ml)
- GC-FID Shimadzu Nexis GC-2030 s autosamplerem, FID a kapilární kolonou SP-2560 (Shimadzu Corporation, Japonsko)
- Centrifuga Hettich EBA 20 Zentrifugen (Hettich GmbH & Co. KG, Německo)

4.5 Spektrofotometrická analýza UV-VIS

Spektrofotometrická analýza olejů vycházela ze studie Conceição et al. (2019).

Příprava vzorku k analýze a analýza spekter vzorku na spektrofotometru

Vzorky použitých olejů byly rozpuštěny v hexanu p.a. na výslednou koncentraci 0,06 %, w/w. V praxi to znamenalo, že do 25 ml odměrné baňky bylo automatickou pipetou napipetováno 20 μ l tuku a doplněno hexanem po rysku. Tento objem, potažmo navážka, byla vždy kontrolována na laboratorních vahách. Po homogenizaci obsahu baňky byl vzorek pipetou přenesen do křemenné kyvety a kyveta byla vložena do jednopaprskového spektrofotometru Helios Gamma (Thermo Fisher ScientificTM, USA) s rozsahem vlnových délek 190–1100 nm. Spektra vzorku byla měřena v rozsahu 200–800 nm pomocí softwaru Vision 32 (Thermo Fisher ScientificTM, USA) oproti čistému hexanu. Po každém měření byla kyveta dvakrát vypláchnuta čistým hexanem.

Z naměřených absorbancí při určité vlnové délce (233 nm) byla hledána korelace mezi číslem kyselosti a absorbancí při této vlnové délce. Vlnová délka 233 nm byla vybrána z literatury (Conceição et al. 2019), jakožto absorpční maximum konjugovaných dienů vznikající při oxidaci mastných kyselin, kdy během vzniku hydroperoxidů dochází k posunu dvojných vazby v řetězci.

Pro výpočet obsahu konjugovaných dienů se nejdříve vypočítala absorptivita (a_{233}), ta byla spočítána ze vztahu:

$$a_{233} = A \times V / b \times m$$

A ... absorbance při 233 nm

V ... objem rozpouštědla [ml]

b ... optická délka kyvety [cm]

m ... navážka tuku [mg]

Procentuální obsah konjugovaných dienů byl pak vyjádřen ze vztahu:

$$\text{Obsah konjug. dienů} = 0,91 \cdot (a_{233} - 0,07)$$

a_{233} ... absorptivita vzorku při 233 nm

Použité chemikálie, laboratorní zařízení a pomůcky:

Chemikálie:

- Hexan p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)

Laboratorní zařízení a pomůcky:

- Automatická pipeta (10–100 μ l)
- Špičky do automatických pipet
- Odměrná baňka o objemu 25 ml
- Křemenná kyveta o optické délce 1 cm
- Pipeta skleněná nedělená (5 ml) s balonkem
- Jednopaprskový spektrofotometr Hellios Gamma (Thermo Fisher Scientific™, USA)

4.6 Zpracování dat

Získané hodnoty byly graficky a statisticky zpracovány v programu Microsoft® Excel (Microsoft Corporation, USA).

5 Výsledky

Všech 20 analyzovaných vzorků v této diplomové práci byly použité kuchyňské oleje různého rostlinného i geografického původu. K těmto vzorkům byly přidány k analýze dva vzorky nepoužitých kuchyňských olejů, které měly za úkol reprezentovat nejpoužívanější druhy olejů v českých domácnostech. Zároveň tyto vzorky sloužily jako standardy a nebyly zahrnuty do výsledků.

5.1 Číslo kyselosti

Volné mastné kyseliny vznikají v lipidech mimo, jiné jako produkty žluknutí a enzymatického nebo čistě chemického rozkladu (hydrolyzy), případně mohou vznikat hydrolyzou při špatném ošetření tuků anebo jejich nadměrném zahřívání. Jejich zvýšený obsah svědčí o zhoršení jakosti tuku nebo jeho stáří při dlouhodobém uložení. Volné mastné kyseliny se neutralizují ethanolickým roztokem hydroxidu draselného. Číslo kyselosti je pak vyjádřeno jako množství KOH (v mg) potřebného k neutralizaci kyselin obsažených v 1 g tuku (viz kapitola 4.2).

Výsledné hodnoty čísel kyselostí pro každý analyzovaný vzorek jsou uvedeny v tabulce 5.

Z analýzy vyplývá, že nejvyšší číslo kyselosti bylo naměřeno ve vzorku č. 17751/2019 ($27,23 \pm 0,08$) mg KOH.g⁻¹, naopak nejnižší číslo kyselosti měly vzorky č. 2176/2020 a č. 2177/2020 ($0,45 \pm 0,09$) mg KOH.g⁻¹, pomineme-li čísla kyselostí u nepoužitých olejů – fritovací a řepkový olej ($0,36 \pm 0,1$) mg KOH.g⁻¹; resp. ($0,32 \pm 0,02$) mg KOH.g⁻¹, průměrné číslo kyselosti vzorků použitých olejů bylo ($6,62 \pm 6,45$) mg KOH.g⁻¹.

Průměrné číslo kyselosti pro jednodruhové UCO bylo ($5,79 \pm 4,50$) mg KOH.g⁻¹ a pro směsné UCO ($7,18 \pm 7,63$) mg KOH.g⁻¹. Rozdíly v číslech kyselostí naměřené v jednodruhových a směsných UCO nevykazovaly významný statistický rozdíl (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$). UCO původem z České republiky měly průměrné číslo kyselosti ($1,88 \pm 2,16$) mg KOH.g⁻¹, zatímco UCO s původem mimo Českou republiku mělo průměrné hodnoty čísla kyselosti ($9,94 \pm 6,75$) mg KOH.g⁻¹. Rozdíly v číslech kyselostí naměřené v UCO původem z České republiky ve srovnání s UCO importovanými vykazovaly významný statistický rozdíl (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$).

Tabulka 5: Naměřené hodnoty čísel kyselosti (n = 2)

Vzorek	Původ/složení oleje	Číslo kyselosti (mg KOH.g⁻¹)	± SD (%)
69/2018	Směs	1,35	0,09
2079/2019	Směs	4,15	0,01
2931/2019	Palmový olej	12,07	0,14
4024/2019	Palmový olej	7,18	0,00
10586/2019	Palmojádrový olej	6,19	0,07
11738/2019	Směs	8,89	0,07
14322/2019	Směs	8,40	0,06
17751/2019	Směs	27,23	0,08
17754/2019	Směs	11,57	0,11
355/2020	Palmový olej	6,80	0,02
2169/2020	Směs	1,27	0,00
2176/2020	Řepkový olej	0,45	0,09
2177/2020	Slunečnicový olej	0,45	0,09
2180/2020	Směs	12,81	0,00
2903/2020	Slunečnicový olej	2,08	0,09
6006/2020	Směs (SO, ŘO)	1,25	0,00
3441/2021	Směs	1,08	0,00
3442/2021	Směs	1,53	0,08
3443/2021	Směs	6,62	0,01
3444/2021	Palmový olej	11,10	0,03
Fritovací olej	Směs (70 % SO, 30 % ŘO)	0,36	0,01
Řepkový olej	Řepkový olej	0,32	0,02

Číslo kyselosti lze také vyjádřit jako procentuální podíl volných mastných kyselin přepočítaný na 1 g olejové kyseliny (viz kapitola 4.2). Procentuální podíly volných mastných kyselin ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Procentuální zastoupení volných mastných kyselin ve vzorcích (n = 2)

Vzorek	Původ/složení oleje	% FFA	± SD (%)
69/2018	Směs	0,68	0,09
2079/2019	Směs	2,09	0,01
2931/2019	Palmový olej	6,06	0,14
4024/2019	Palmový olej	3,61	0,00
10586/2019	Palmojádrový olej	3,11	0,07
11738/2019	Směs	4,47	0,07
14322/2019	Směs	4,22	0,06
17751/2019	Směs	13,68	0,08
17754/2019	Směs	5,81	0,11
355/2020	Palmový olej	3,41	0,02
2169/2020	Směs	0,64	0,00
2176/2020	Řepkový olej	0,23	0,09
2177/2020	Slunečnicový olej	0,23	0,09
2180/2020	Směs	6,44	0,00
2903/2020	Slunečnicový olej	1,04	0,09
6006/2020	Směs (SO, ŘO)	0,63	0,00
3441/2021	Směs	0,54	0,00
3442/2021	Směs	0,77	0,08
3443/2021	Směs	3,33	0,01
3444/2021	Palmový olej	5,58	0,03
Fritovací olej	Směs (70 % SO, 30 % ŘO)	0,18	0,01
Řepkový olej	Řepkový olej	0,16	0,02

Procentuální obsah FFA koresponduje s číslem kyselosti, a tak nejvyšší procentuální zastoupení FFA bylo ve vzorku č. 17751/2019 ($13,68 \pm 0,08$) % a nejnižší procento bylo zjištěno ve vzorcích č. 2176/2020 a č. 2177/2020 ($0,22 \pm 0,09$) %.

5.2 Jodové číslo

Vyjadřuje procentuální zastoupení nenasycených mastných kyselin – obsah dvojných vazeb. Udává se jako množství halogenu vyjádřené hmotností jodu v gramech, které se může adovat na 100 g tuku (viz kapitola 4.3).

Výsledné hodnoty jodových čísel znázorňuje tabulka 7.

Tabulka 7: Výsledné hodnoty jodového čísla (n = 2)

Vzorek	Původ/složení oleje	Jodové číslo (g I ₂ .100 g ⁻¹)	± SD (%)
69/2018	Směs	122,61	0,11
2079/2019	Směs	89,01	0,01
2931/2019	Palmový olej	68,24	0,09
4024/2019	Palmový olej	56,97	0,10
10586/2019	Palmojádrový olej	35,93	0,09
11738/2019	Směs	94,89	0,05
14322/2019	Směs	93,61	0,02
17751/2019	Směs	121,34	0,01
17754/2019	Směs	122,06	0,01
355/2020	Palmový olej	57,25	0,07
2169/2020	Směs	105,62	0,08
2176/2020	Řepkový olej	106,91	0,06
2177/2020	Slunečnicový olej	109,14	0,00
2180/2020	Směs	85,54	0,07
2903/2020	Slunečnicový olej	114,66	0,00
6006/2020	Směs (SO, ŘO)	85,44	0,03
3441/2021	Směs	122,45	0,04
3442/2021	Směs	105,80	0,03
3443/2021	Směs	103,36	0,10
3444/2021	Palmový olej	56,81	0,13
Fritovací olej	Směs (70 % SO, 30 % ŘO)	106,37	0,04
Řepkový olej	Řepkový olej	107,57	0,06

Nejvyšší jodové číslo bylo stanoveno ve vzorku č. 69/2018 (122,61 ± 0,11) g I₂.100 g⁻¹, naopak nejnižší zastoupení dvojných vazeb bylo stanoveno ve vzorku č. 10586/2019 (35,93 ± 0,09) g I₂.100 g⁻¹. Průměrná hodnota jodového čísla analyzovaných vzorků byla (92,88 ± 25,79) g I₂.100 g⁻¹.

Průměrná hodnota JČ pro jednodruhové UCO byla (75,74 ± 29,99) g I₂.100 g⁻¹ a pro směsné UCO (104,31 ± 14,83) g I₂.100 g⁻¹. Tyto naměřené rozdíly vykazovaly významný statistický rozdíl (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$).

UCO původem z České republiky mělo průměrné jodové číslo (106,80 ± 11,41) g I₂.100 g⁻¹ a UCO s původem mimo Českou republiku mělo průměrné jodové číslo (82,79 ± 30,34) g I₂.100 g⁻¹. Rozdíly v jodovém čísle mezi UCO pocházejícími z České republiky a UCO importovanými nevykazovaly významný statistický rozdíl (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$).

5.3 Profil mastných kyselin

Hodnoty zastoupení jednotlivých mastných kyselin ve vzorcích byly stanoveny metodou plynové chromatografie po převedení na methylestery (kapitola 4.4).

U všech analyzovaných vzorků bylo vybráno 7 methylesterů mastných kyselin, jež z hlediska procentuálního zastoupení vykazovaly nejvyšší hodnoty a zároveň vypovídají o původu olejů. Jednalo se o methylestery myristové (C14:0), palmitové (C16:0), palmitoolejové (C16:1), stearové (C18:0), olejové (C18:1), linolové (C18:2) a alfa-linolenové (C18:3) mastné kyseliny. V tabulce 8 je uvedeno procentuální zastoupení těchto 7 methylesterů mastných kyselin u každého vzorku.

Methylester myristové (C14:0) mastné kyseliny se nacházel v každém analyzovaném vzorku v zastoupení od $(0,06 \pm 0,00)$ % do $(2,66 \pm 0,00)$ %. Průměrný obsah myristové mastné kyseliny ve vzorcích byl $(0,60 \pm 0,75)$ %. Nejvyšší obsah byl naměřen ve vzorku č. 10586/2018 $(2,66 \pm 0,00)$ % a nejnižší obsah ve vzorku č. 2176/2020 $(0,06 \pm 0,00)$ %.

Obsah methylesteru palmitové (C16:0) mastné kyseliny se v analyzovaných vzorcích pohyboval od $(4,69 \pm 0,00)$ % do $(38,53 \pm 0,00)$ % a průměrný obsah těchto methylesterů činil $(14,65 \pm 11,31)$ %. Nejvyšší procento methylesteru palmitové kyseliny obsahoval vzorek č. 355/2020 $(38,53 \pm 0,00)$ %, zatímco nejnižší procento bylo naměřeno ve vzorku č. 2176/2020 $(4,69 \pm 0,00)$ %.

Palmitoolejová (C16:1) mastná kyselina, potažmo její methylestery, byly ve vzorcích zastoupeny nejméně, o čemž svědčí i její průměrný obsah $(0,48 \pm 0,50)$ %. Nejvyšší obsah se vyskytoval ve vzorku č. 2931/2019 $(1,89 \pm 0,00)$ % a nejnižší obsah shodně ve vzorcích č. 17751/2019 a č. 17754/2019 $(0,14 \pm 0,00)$ %.

Stearová (C18:0) mastná kyselina byla nejvíce zastoupena ve vzorku č. 10586/2019 $(27,10 \pm 0,01)$ %, nejméně ve vzorku č. 2176/2020 $(1,63 \pm 0,00)$ %. Průměrný obsah ve vzorcích pak činil $(5,13 \pm 5,79)$ %.

Methylestery olejové (C18:1) mastné kyseliny byly obsaženy v největším množství ve vzorku č. 2079/2019 $(65,77 \pm 0,06)$ %, v nejnižším množství pak ve vzorku č. 10586/2019 $(29,13 \pm 0,00)$ %. Průměrné zastoupení methylesterů této kyseliny ve všech vzorcích byl $(44,36 \pm 11,33)$ %.

Linolová (C18:2) mastná kyselina s průměrným zastoupením ve všech vzorcích $(27,57 \pm 16,28)$ % byla nejvíce zastoupena ve vzorku č. 69/2018 $(54,95 \pm 0,02)$ %, nejnižší obsah byl naměřen ve vzorku č. 10586/2019 $(1,11 \pm 0,01)$ %.

Methylestery alfa-linolenové (C18:3) mastné kyseliny byly nejvíce obsaženy ve vzorku č. 3442/2021 $(6,72 \pm 0,01)$ %, nejméně ve vzorku č. 3441/2021 $(0,11 \pm 0,00)$ %. Průměrný obsah této mastné kyseliny ve všech analyzovaných vzorcích byl $(2,15 \pm 2,24)$ %.

Tabulka 8: Procentuální zastoupení vybraných methylesterů mastných kyselin ve vzorcích (n = 2)

Vzorek	Mastná kyselina (%)						
	Myristová (C14:0)	Palmitová (C16:0)	Palmitolejová (C16:1)	Stearová (C18:0)	Olejová (C18:1)	Linolová (C18:2)	Alfa-linolenová (C18:3)
69/2018	0,15 ± 0,00	7,73 ± 0,00	0,28 ± 0,00	3,86 ± 0,00	30,80 ± 0,00	54,95 ± 0,02	0,15 ± 0,00
2079/2019	0,19 ± 0,00	10,00 ± 0,01	0,17 ± 0,00	3,70 ± 0,00	65,77 ± 0,06	17,07 ± 0,01	0,80 ± 0,01
2931/2019	1,85 ± 0,00	19,89 ± 0,00	1,89 ± 0,00	14,19 ± 0,01	36,11 ± 0,02	16,72 ± 0,02	1,06 ± 0,00
4024/2019	1,44 ± 0,00	37,43 ± 0,02	0,29 ± 0,00	4,36 ± 0,00	40,95 ± 0,01	11,41 ± 0,00	0,52 ± 0,00
10586/2019	2,66 ± 0,00	23,38 ± 0,01	1,77 ± 0,01	27,10 ± 0,01	29,13 ± 0,00	1,11 ± 0,01	0,55 ± 0,00
11738/2019	0,56 ± 0,00	15,83 ± 0,01	0,83 ± 0,00	5,33 ± 0,01	39,41 ± 0,02	28,25 ± 0,00	3,09 ± 0,01
14322/2019	0,46 ± 0,00	15,64 ± 0,01	0,46 ± 0,00	3,87 ± 0,01	45,68 ± 0,02	26,47 ± 0,00	2,11 ± 0,01
17751/2019	0,08 ± 0,00	6,61 ± 0,00	0,14 ± 0,00	3,13 ± 0,00	35,24 ± 0,02	52,13 ± 0,04	0,12 ± 0,00
17754/2019	0,08 ± 0,00	6,71 ± 0,00	0,14 ± 0,00	3,14 ± 0,00	34,51 ± 0,02	52,93 ± 0,03	0,13 ± 0,00
355/2020	0,94 ± 0,00	38,53 ± 0,00	0,26 ± 0,00	4,24 ± 0,00	43,25 ± 0,00	10,82 ± 0,00	0,25 ± 0,00
2169/2020	0,11 ± 0,00	5,42 ± 0,00	0,26 ± 0,00	1,91 ± 0,00	61,42 ± 0,08	17,97 ± 0,00	6,65 ± 0,01
2176/2020	0,06 ± 0,00	4,69 ± 0,00	0,24 ± 0,00	1,63 ± 0,00	59,84 ± 0,16	20,83 ± 0,01	5,63 ± 0,00
2177/2020	0,08 ± 0,00	5,93 ± 0,01	0,18 ± 0,00	2,52 ± 0,00	53,27 ± 0,77	31,89 ± 0,00	2,37 ± 0,01
2180/2020	0,95 ± 0,00	23,63 ± 0,04	0,54 ± 0,01	5,03 ± 0,01	38,95 ± 0,01	24,60 ± 0,03	1,78 ± 0,01
2903/2020	0,23 ± 0,00	7,13 ± 0,00	0,37 ± 0,00	3,46 ± 0,00	41,17 ± 0,03	40,99 ± 0,01	2,16 ± 0,00
6006/2020	0,09 ± 0,00	8,26 ± 0,01	0,18 ± 0,00	3,20 ± 0,00	41,07 ± 0,02	36,84 ± 0,04	3,72 ± 0,03
3441/2021	0,16 ± 0,00	7,44 ± 0,00	0,33 ± 0,01	3,37 ± 0,00	30,89 ± 0,00	54,78 ± 0,02	0,11 ± 0,00
3442/2021	0,11 ± 0,00	5,56 ± 0,00	0,27 ± 0,00	1,90 ± 0,00	61,20 ± 0,02	18,30 ± 0,01	6,72 ± 0,01
3443/2021	0,13 ± 0,00	7,99 ± 0,00	0,18 ± 0,00	2,21 ± 0,00	56,44 ± 0,03	22,47 ± 0,00	4,77 ± 0,00
3444/2021	1,62 ± 0,00	35,18 ± 0,02	0,73 ± 0,00	4,44 ± 0,00	42,02 ± 0,05	10,78 ± 0,00	0,29 ± 0,00
Fritovací olej	0,05 ± 0,00	4,43 ± 0,00	0,18 ± 0,00	1,92 ± 0,00	62,76 ± 0,00	19,96 ± 0,00	5,47 ± 0,00
Řepkový olej	0,05 ± 0,00	4,40 ± 0,00	0,22 ± 0,00	1,56 ± 0,00	62,13 ± 0,00	18,59 ± 0,00	6,77 ± 0,00

Přehled průměrného procentuálního zastoupení a porovnání celkových obsahů nasycených (SFA), monoenoových (MUFA) a polyenoových (PUFA) mastných kyselin znázorňuje tabulka 9 a graf 1.

Z tabulky č. 9 je patrné, že nejvyšší procentuální obsah nasycených mastných kyselin byl naměřen ve vzorku č. 10586/2019 (56,67 %) a nejnižší obsah SFA ve vzorku č. 2176/2020 (7,42 %). Z nasycených mastných kyselin byla v největším poměru zastoupena palmitová kyselina v procentuálním množství 66,73 % z celkového počtu nasycených mastných kyselin.

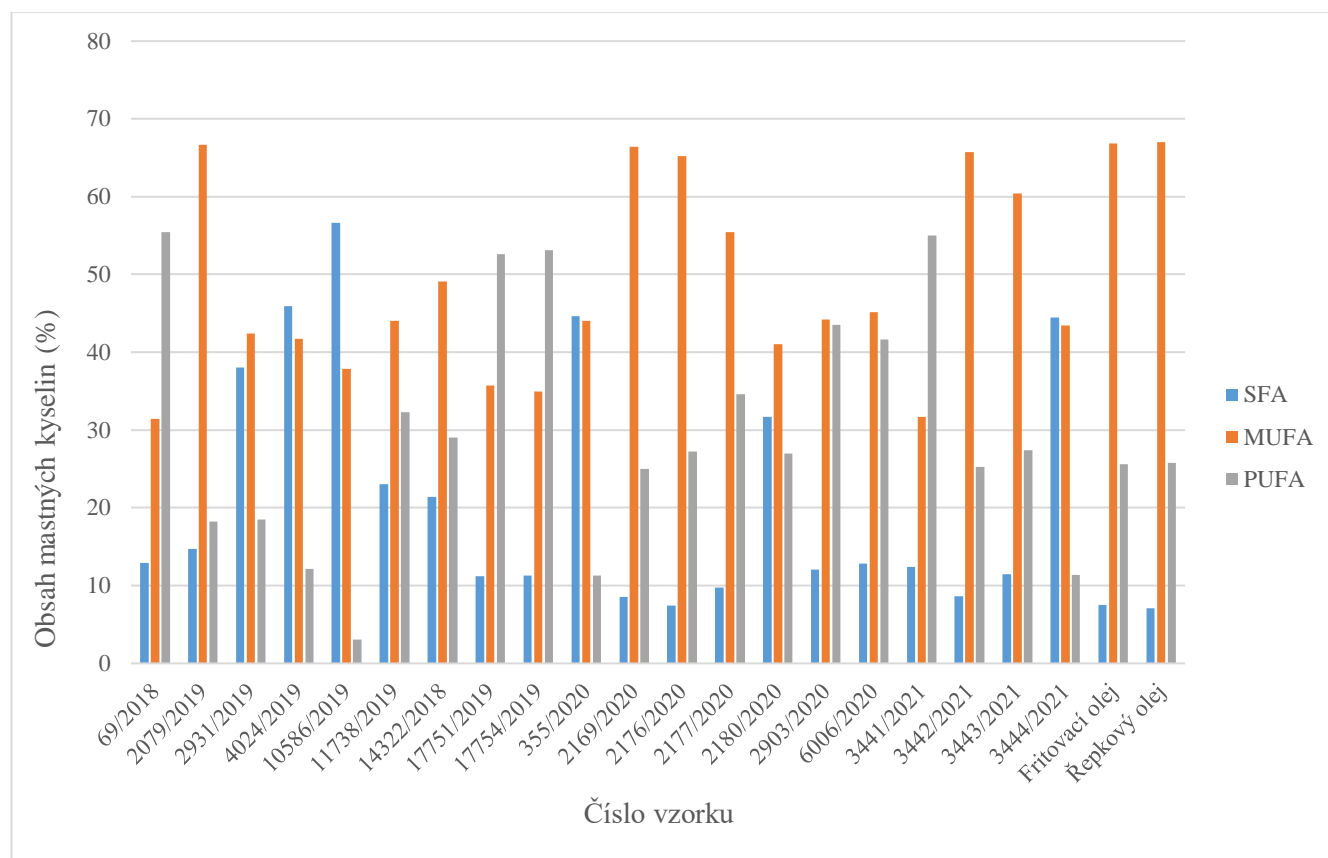
Procentuální obsah monoenoových mastných kyselin byl nejvyšší ve vzorku č. 2079/2019 (66,70 %), nejnižší pak ve vzorku č. 69/2018 (31,45 %). Z celkového součtu monoenoových kyselin byla nejvíce zastoupena olejová kyselina (93,69 %).

Polyenové mastné kyseliny byly převážně zastoupeny linolovou a alfa-linolenovou mastnou kyselinou. Tyto kyseliny tvořily 91,33 %, respektive 7,12 % z celkového zastoupení PUFA. Nejvyšší obsah PUFA byl naměřen ve vzorku č. 69/2018 (55,41 %), nejnižší obsah těchto kyselin byl naměřen pak ve vzorku č. 10586/2019 (3,05 %).

Tabulka 9: Průměrné procentuální zastoupení SFA, MUFA a PUFA ve vzorcích

Vzorek	Původ/složení oleje	SFA	MUFA	PUFA
69/2018	Směs	12,95	31,45	55,41
2079/2019	Směs	14,72	66,70	18,21
2931/2019	Palmový olej	38,05	42,44	18,46
4024/2019	Palmový olej	45,91	41,69	12,11
10586/2019	Palmojádrový olej	56,67	37,87	3,05
11738/2019	Směs	23,04	44,04	32,32
14322/2019	Směs	21,38	49,13	29,08
17751/2019	Směs	11,23	35,74	52,62
17754/2019	Směs	11,31	34,95	53,11
355/2020	Palmový olej	44,61	44,02	11,30
2169/2020	Směs	8,51	66,41	24,97
2176/2020	Řepkový olej	7,42	65,24	27,23
2177/2020	Slunečnicový olej	9,72	55,47	34,58
2180/2020	Směs	31,66	41,02	26,96
2903/2020	Slunečnicový olej	12,09	44,19	43,53
6006/2020	Směs (SO, ŘO)	12,83	45,19	41,60
3441/2021	Směs	12,38	31,73	55,05
3442/2021	Směs	8,63	65,72	25,28
3443/2021	Směs	11,49	60,42	27,44
3444/2021	Palmový olej	44,43	43,46	11,36
Fritovací olej	Směs (70 % SO, 30 % ŘO)	7,53	66,86	25,58
Řepkový olej	Řepkový olej	7,06	67,04	25,80

Graf 1: Porovnání zastoupení mastných kyselin v analyzovaných vzorcích



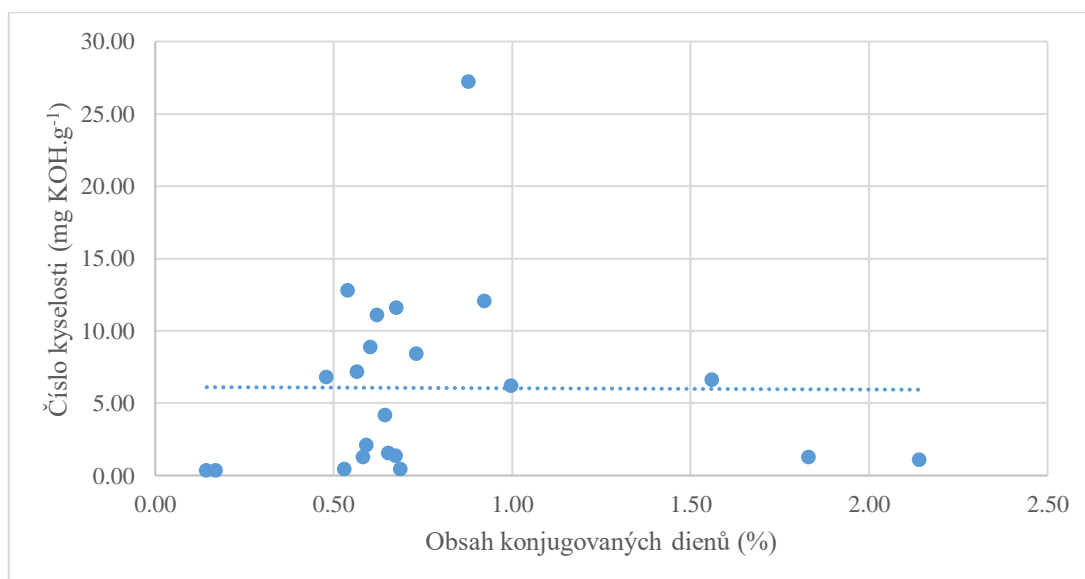
5.4 Spektrofotometrická analýza UV-VIS

V tabulce 10 jsou uvedeny absorbance při 233 nm a procentuální obsahy konjugovaných dienů v jednotlivých vzorcích v porovnání s číslem kyselosti (kapitola 4.5). Dále je také uveden korelační graf (graf 2) mezi číslem kyselosti a obsahem konjugovaných dienů v každém vzorku. Z tabulky je patrné, že nejvyšší absorbance byla naměřena ve vzorku č. 3441/2021, a to 2,42 (obsah konjugovaných dienů 2,14 %), naopak nejnižší ve vzorku č. 355/2020 0,60 (obsah konjugovaných dienů 0,48 %). Již z pouhého pohledu na graf je patrné, že lineární závislost mezi obsahem konjugovaných dienů (potažmo absorbancí při 233 nm) a číslem kyselosti je velmi slabá až žádná – hodnota korelačního koeficientu (r) nabyla hodnot $-0,01$.

Tabulka 10: Naměřené absorbance (233 nm) s porovnáním ČK v každém vzorku

Vzorek	Absorbance (233 nm)	Obsah konjugovaných dienů (%)	Číslo kyselosti (mg KOH.g ⁻¹)
69/2018	0,81	0,68	1,35
2079/2019	0,78	0,64	4,15
2931/2019	1,08	0,92	12,07
4024/2019	0,69	0,57	7,18
10586/2019	1,17	1,00	6,19
11738/2019	0,73	0,60	8,89
14322/2018	0,88	0,73	8,40
17751/2019	1,03	0,88	27,23
17754/2019	0,81	0,68	11,57
355/2020	0,60	0,48	6,80
2169/2020	0,71	0,58	1,27
2176/2020	0,65	0,53	0,45
2177/2020	0,82	0,69	0,45
2180/2020	0,66	0,54	12,81
2903/2020	0,72	0,59	2,08
6006/2020	2,08	1,83	1,25
3441/2021	2,42	2,14	1,08
3442/2021	0,79	0,65	1,53
3443/2021	1,78	1,56	6,62
3444/2021	0,75	0,62	11,10
Fritovací olej	0,26	0,17	0,36
Řepkový olej	0,23	0,14	0,32

Graf 2: Vztah mezi obsahem konjugovaných dienů a ČK (korelační koeficient $r = -0,01$)



6 Diskuze

6.1 Číslo kyselosti

Výsledná čísla kyselostí analyzovaných vzorků v této diplomové práci byla v průměru vyšší ($6,62 \pm 6,45 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), než udává vyhláška č. 274/2019 Sb., o požadavcích na mléko a mléčné výrobky, mražené krémy a jedlé tuky a oleje. Ve vyhlášce je povolené maximální číslo kyselosti $0,6 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ pro rostlinné tuky a oleje a jejich směsi, pro oleje lisované za studena (a takto deklarované na obale) se maximální povolené číslo kyselosti upravuje na $4,0 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. I s ohledem na naměřené číslo kyselosti u nepoužitých olejů (řepkový a fritovací olej) lze u většiny olejů potvrdit hypotézu č. 1, že obsah volných mastných kyselin (číslo kyselosti) v již použitých kuchyňských olejích je značně vyšší než u olejů nepoužívaných. Tato hypotéza se nepotvrdila ve vzorcích č. 2176/2020 (řepkový olej) a č. 2177/2020 (slunečnicový olej) ($0,45 \pm 0,09 \text{ mg KOH.g}^{-1}$).

Z výsledků lze také konstatovat, že vyšší číslo kyselosti měly vzorky směsné (průměrně $7,18 \text{ mg} \pm 7,63 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) než vzorky jednodruhové (průměrně $5,79 \pm 4,50 \text{ mg KOH.g}^{-1}$). Dále vzorky UCO pocházející z České republiky měly mnohem přijatelnější průměrná čísla kyselosti ($1,88 \text{ mg} \pm 2,16 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) než vzorky importované ($9,94 \pm 6,75 \text{ mg KOH.g}^{-1}$). Z tohoto poznatku vyplývá, že vzorky UCO pocházející z České republiky nevykazují tak vysokou míru upotřebení jako vzorky importované, a tudíž jsou vhodnější výchozí surovinou pro výrobu bionafty FAME i HVO.

Telebian-Kiajakaieh et al. (2013) uvádí rozdělení použitých kuchyňských olejů na tzv. yellow grease (žlutý tuk) s obsahem FFA $<15 \%$ a tzv. brown grease (hnědý tuk) s obsahem FFA $>15 \%$. Stejně rozdělení uvádí i Canakci (2007). Toto rozdělení je zavedeno k zohlednění výkupní ceny UCO, přičemž yellow grease je dražší než brown grease. Obsah FFA ve vzorcích UCO se pohyboval v rozpětí od $0,23 \%$ do $13,68 \%$, průměrně ($3,33 \pm 3,24 \%$) FFA.

Dále je možno rozdělit UCO na tzv. high-acid-value UCO a low-acid-value UCO. Hsiao et al. (2018) označuje UCO s číslem kyselosti $4,812 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ již jako high-acid-value UCO.

Naprostá většina autorů (Bazina & He 2018; Conceição et al. 2019; Cruz et al. 2019; Dogan 2016; Hsiao et al. 2018; Chuah et al. 2017; Ibanez et al. 2020; Knothe & Steidley 2009; Mohadesi et al. 2019) se však shoduje v tom, že kritickou hranicí obsahu FFA v UCO jsou 3% . Pokud se obsah FFA v oleji určeném pro výrobu FAME přiblíží této hodnotě, klasická transesterifikace bez předchozí předúpravy již vůbec neproběhne.

Proto je nutné obsah FFA co nejvíce snížit, tyto metody jsou popsány v kapitole 3.4.1 Výroba FAME. Analyzované vzorky UCO vykazovaly průměrnou hodnotu FFA ($3,33 \pm 3,24 \%$) (tj. číslo kyselosti $6,62 \pm 6,45 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) a tím pádem by výroba FAME u většiny vzorků bez předchozí úpravy (snížení obsahu FFA) nebyla možná. Konkrétně v 11 vzorcích byl naměřen obsah FFA $>3 \%$ (55% z množiny testovaných vzorků), v 9 vzorcích byl obsah FFA $<3 \%$.

Zhang et al. (2015) analyzovali míru degradace rostlinných olejů během tepelného namáhání při teplotě $180 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 hodin. Ve studii analyzovali oleje šesti různých druhů – kukuřičný, slunečnicový, řepkový, arašídový, sójový a sezamový. Během tepelného namáhání za uvedených podmínek vzrostlo číslo kyselosti nejvíce v řepkovém oleji, a to z hodnoty $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ na hodnotu 6 mg KOH.g^{-1} . Nejvíce stabilní byl kukuřičný olej, jehož

číslo kyselosti na konci tepelného namáhání bylo $1,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. Z těchto výsledků vyplývá, že kvalita olejů, respektive jejich náchylnost k chemickým změnám, závisí mimo jiné i na rostlinném původu olejů.

Zajímavá jsou výsledná čísla kyselosti u vzorků č. 2176/2020 a č. 2177/2020 ($0,45 \pm 0,09 \text{ mg KOH.g}^{-1}$). Tyto oleje jsou původem z domácností, z čehož lze usuzovat minimální tepelné namáhání. V praxi by to mohlo znamenat zahřátí oleje na potřebnou teplotu (cca $180 \text{ }^\circ\text{C}$) a minimální potřebný čas pro přípravu pokrmu (do 30 minut) a poté jen vychladnutí a přenesení do sběrné nádoby. Tyto oleje z domácností by měly být degradované jen minimálně, což potvrzují i naměřené hodnoty čísel kyselosti a mohly by být zajímavou výchozí surovinou pro výrobu bionafty FAME i HVO. Samozřejmostí by ale mělo být dodržení ideálních skladovacích podmínek, tzn. v šeru a chladu, aby se předešlo další degradaci. Zároveň i sběrná nádoba by měla být vhodná pro skladování olejů a tuků a měla by zabránit další degradaci oleje.

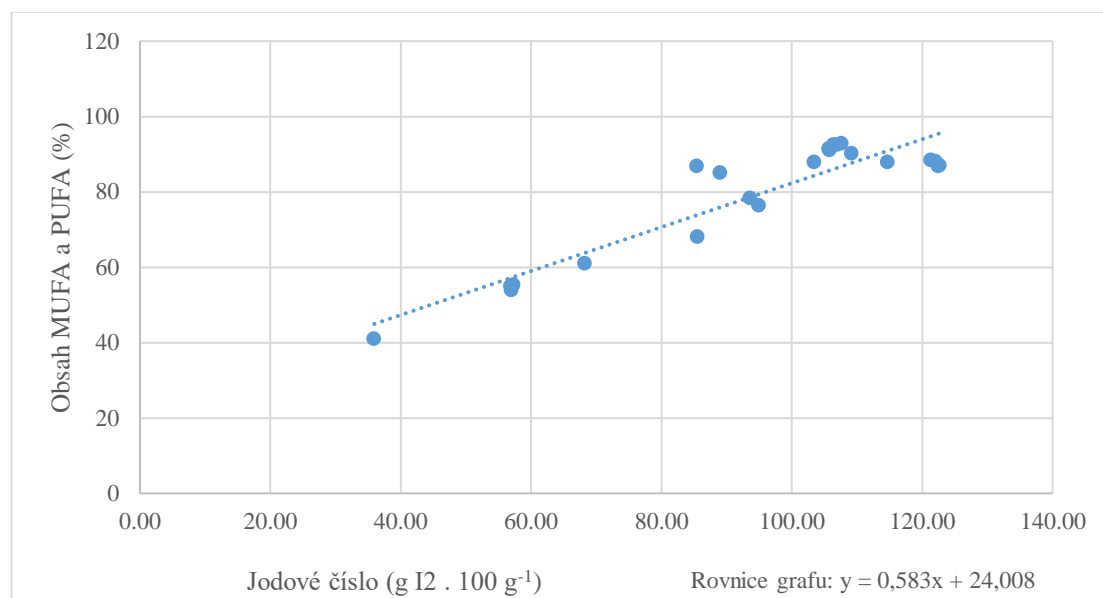
Pro výrobu HVO (na rozdíl od FAME) není číslo kyselosti důležité, jelikož při výrobě HVO nevstupují do procesu žádná alkalická činidla, a proto volné mastné kyseliny nemohou vytvářet mýdla, ztěžovat oddělení vrstvy bionafty od glycerolu a nedochází tedy ke snižování celkové výtěžnosti výrobního procesu. Kiefel & Lüthje (2018) uvádějí, že FFA při výrobě HVO naopak mohou snižovat spotřebu vodíku, jelikož mastné kyseliny jsou již odštěpeny z triacylglycerolové skupiny.

6.2 Jodové číslo

Jodové číslo udává míru nenasycenosti neboli počet dvojných vazeb v oleji. Vyšší jodové číslo vzorku znamená vyšší míru nenasycenosti nebo více dvojných vazeb přítomných v oleji a naopak. Jodové číslo je již hotovým parametrem bionafty FAME a dle ČSN EN 14214 nesmí být vyšší než $120 \text{ g I}_2.100 \text{ g}^{-1}$.

Graf 3 znázorňuje korelační vztah mezi jodovým číslem a obsahem MUFA a PUFA stanoveným metodou plynové chromatografie. Z grafu je patrná lineární závislost a korelační koeficient (r) nabył hodnot $0,92$, což značí silnou závislost. Chuah et al. (2017) uvádějí také silný korelační vztah mezi jodovým číslem a obsahem nenasycených mastných kyselin. Dále uvádějí, že hodnota jodového čísla značně ovlivňuje oxidační stabilitu bionafty a s tím spojenou tvorbu usazenin ve vstřikovačích dieselových motorů. Tudíž lze konstatovat, že čím vyšší je jodové číslo, tím je nižší oxidační stabilita a v důsledku toho jsou vyšší negativní účinky FAME na motor a jeho části.

Graf 3: Vztah mezi jodovým číslem a obsahem MUFA a PUFA (korelační koeficient $r = 0,92$)



Naměřené hodnoty jodového čísla se v této diplomové práci pohybovaly od 35,93 do 122,61 g I₂.100 g⁻¹. Průměrné jodové číslo činilo $(92,88 \pm 25,79)$ g I₂.100 g⁻¹.

Jednodruhové vzorky UCO měly průměrné hodnoty JČ $(75,74 \pm 29,99)$ g I₂.100 g⁻¹ a směsné vzorky $(104,31 \pm 14,83)$ g I₂.100 g⁻¹, z těchto průměrných hodnot lze konstatovat, že přijatelnější hodnoty jodového čísla pro výslednou kvalitu bionafty měly jednodruhové vzorky UCO.

Průměrné jodové číslo UCO vzorků pocházejících z České republiky bylo $(106,80 \pm 11,41)$ g I₂.100 g⁻¹, zatímco ve vzorcích pocházejících mimo Českou republiku bylo průměrné jodové číslo $(82,79 \pm 30,34)$ g I₂.100 g⁻¹. Vzorky UCO z České republiky mají vyšší jodové číslo, což se dalo předpokládat, jelikož hodně importovaných vzorků má původ z jihovýchodní Asie, kde je hojně pěstován a vyráběn palmový olej, jenž má nižší míru nenasycenosti. Nicméně v kapitole 6.1 je prokázáno, že vzorky UCO z České republiky vykazovaly mnohem menší míru upotřebení než vzorky importované.

Z hlediska výroby bionafty FAME a s ohledem na maximální možné jodové číslo 100% FAME měly 4 vzorky jodové číslo vyšší než 120 g I₂.100 g⁻¹, jednalo se o vzorky č. 69/2018, č. 17751/2019, č. 17754/2019 a č. 3441/2021. Výroba FAME z těchto vzorků není nemožná, ale finální podoba bionafty by se musela upravit, aby splňovala předepsanou normu na jodové číslo.

Jodové číslo neindikuje pouze oxidační stabilitu, ale také kinematickou viskozitu. Bionafta FAME vyrobená z olejů s jodovým číslem >50 g I₂.100 g⁻¹ bude mít lepší kinematickou viskozitu v chladnějších podmínkách, ale zhoršenou oxidační stabilitu a s tím spojené potenciální negativní účinky na životnost motoru a nižší cetanové číslo. Cetanové číslo je vyšší u FAME vyrobené z olejů s nižším jodovým číslem, jelikož cetanové číslo je sníženo přítomností dvojných vazeb.

Pro výrobu HVO je jodové číslo důležité z hlediska výrobních nákladů. Protože čím více je dvojných vazeb, tím je vyšší potřeba vodíku na hydrogenaci právě těchto vazeb a s tím spojené vyšší náklady na výrobu (Chen 2012). Kamal-Eldin (2006) uvádí spotřeby vodíku

(v mol) potřebného k saturaci 1 mol oleje řepkového, slunečnicového a palmového. K saturaci 1 mol řepkového oleje je potřeba 4,2 mol H_2 , k saturaci slunečnicového 4,6 mol H_2 a k saturaci palmového oleje pouze 1,7 mol H_2 . I tyto hodnoty korelují s jodovým číslem, respektive s obsahem nenasycených mastných kyselin v oleji, tzn., že čím vyšší jodové číslo, tím vyšší spotřeba vodíku během výroby HVO a tím vyšší výrobní cena. Z hodnot spotřeby vodíku (H_2) uvedených výše je patrné, že výroba HVO z palmového oleje (nebo jiného oleje s vysokou mírou nasycení) je až 2x levnější. Na druhou stranu však takto vyrobený HVO bude mít nižší cetanové číslo než HVO vyrobený z olejů, kde převažují mastné nenasycené kyseliny s delším řetězcem.

6.3 Profil mastných kyselin

Tabulka 8 znázorňuje procentuální zastoupení mastných kyselin ve vzorcích. Ve vzorcích, u kterých je deklarován rostlinný původ oleje, odpovídají procentuální složení mastných kyselin původu oleje i s ohledem na možné namíchání olejů různého rostlinného původu. Ve vyhlášce č. 274/2019 Sb., o požadavcích na mléko a mléčné výrobky, mražené krémy a jedlé tuky a oleje (respektive v tabulce 1, přílohy Fyzikální a chemické požadavky na jakost rostlinných jedlých tuků a olejů) jsou uvedeny procentuální obsahy mastných kyselin pro jednotlivé jednodruhové rostlinné tuky a oleje, se kterými byly analyzované vzorky porovnávány.

U vzorků s druhově nedeklarovaným jasným rostlinným původem (v této DP označeno jako směs) by teoreticky šlo na základě profilu mastných kyselin přibližně určit jejich rostlinný původ. Nicméně s určitostí to stanovit nelze, jelikož mimo různý druhový původ olejů stěžuje určení původu oleje i fakt, že se během gastronomického namáhání mění také profil mastných kyselin. Knothe & Steidley (2009) uvádějí, že během gastronomického namáhání olejů klesá zastoupení linolové (C18:2) a alfa-linolenové (C18:3) mastné kyseliny ve prospěch olejové (C18:1) mastné kyseliny a nasyčených (SFA) mastných kyselin.

Z tohoto poznatku lze konstatovat: s rostoucím číslem kyselosti klesá jodové číslo a obsah PUFA, zároveň s tím roste obsah MUFA a SFA. Snížení obsahu PUFA (a s tím i jodového čísla) by se mohlo zdát žádoucí pro výrobu FAME, jelikož se tím zvýší cetanové číslo a teoreticky i oxidační stabilita. Nicméně se zhorší kinematická viskozita, a hlavně vzroste náročnost výroby FAME v důsledku vyššího čísla kyselosti (obsahu FFA). S tím jsou spojené vyšší náklady v podobě nutnosti předúpravy těchto olejů vedoucí ke snížení obsahu FFA.

Z profilu mastných kyselin výchozí suroviny lze také odhadnout i výslednou podobu a kvalitativní parametry bionafty (FAME i HVO). Bamgboye & Hansem 2008, Sergeeva et al. (2017) a Chuah et al. (2017) uvádějí, že odhadnout lze cetanové číslo, jodové číslo, výhřevnost, kinematickou viskozitu a hustotu.

6.4 Spektrofotometrická analýza UV-VIS

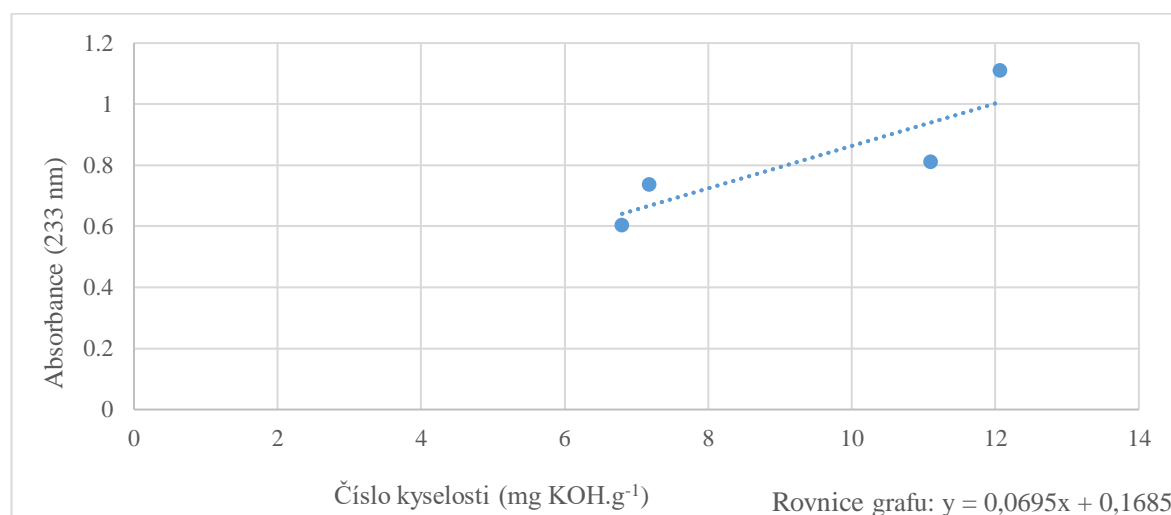
Spektrofotometrickou analýzou vzorků se testovala hypotéza, že obsah konjugovaných dienu s absorpčním maximem při 233 nm koreluje s obsahem FFA (číslem kyselosti). Tato hypotéza a analýza vycházela ze studie Conceição et al. (2019), ve které autoři analyzovali a zkoumali závislost čísla kyselosti (obsahu FFA) a absorbance při 233 nm u jednodruhového

(sezamového) oleje. Během jejich experimentu olej zahřívají při 110 °C po dobu 50 hodin a v průběhu tohoto experimentu ve stanovených časových bodech měřili číslo kyselosti a absorbanci. Mezi těmito parametry pak hledali závislost.

V této diplomové práci se výše uvedenou hypotézu nepodařilo potvrdit, pokud vezmeme v úvahu množinu všech dvaceti analyzovaných vzorků (tj. vzorky různého stáří, geografického a rostlinného původu; viz graf č. 2 v kapitole Výsledky).

Nicméně, vezmeme-li v úvahu vzorky použitých olejů, u kterých byl deklarován stejný rostlinný původ a počet těchto vzorků byl vyšší než 3 ($n = 4$), byly další statistické analýze podrobeny vzorky č. 2931/2019, č. 4024/2019, č. 355/2019 a č. 3444/2021. U těchto vzorků nabyla hodnota korelačního koeficientu (r) hodnotu 0,87, což značí silnou závislost. Tuto závislost znázorňuje graf 4. Z tohoto grafu lze na základě jeho rovnice vytvořit vztah pro predikci čísla kyselosti právě na základě naměřené absorbance. Predikované hodnoty čísel kyselosti byly srovnány se skutečnými (naměřenými) a jsou uvedeny v tabulce 11.

Graf 4: Vztah mezi číslem kyselosti a absorbancí (233 nm) u olejů stejného rostlinného druhu (palmový); korelační koeficient $r = 0,87$



Tabulka 11: Predikované hodnoty čísla kyselosti na základě absorbancí

Vzorek	Absorbance (233 nm)	Číslo kyselosti predikované (mg KOH.g ⁻¹)	Číslo kyselosti naměřené (mg KOH.g ⁻¹)
2931/2019	1,108	13,518	12,07
4024/2019	0,735	8,151	7,18
355/2020	0,602	6,237	6,8
3444/2021	0,81	9,23	11,1

Z porovnání naměřených a predikovaných čísel kyselostí je patrné, že určitý vztah mezi číslem kyselosti a absorbancí oleje rozpuštěného v hexanu při 233 nm existuje. Pokud by byly nalezeny a validovány příslušné korelační rovnice pro jednotlivé druhy rostlinných olejů používaných (nejen) pro výrobu bionafty, mohla by se tato metoda stát rychlejší (provozní) metodou oproti klasickému (titračnímu) stanovení čísla kyselosti.

7 Závěr

V této diplomové práci bylo analyzováno 20 použitých kuchyňských olejů (UCO) různého stupně upotřebení a různého geografického i rostlinného původu. V těchto vzorcích se stanovovalo číslo kyselosti (obsah volných mastných kyselin), které vypovídá o stupni upotřebení oleje a je kritickým parametrem pro výrobu bionafty FAME. Dále jodové číslo, jež ovlivňuje výsledné kvalitativní parametry bionafty FAME i HVO a profil (složení) mastných kyselin metodou plynové chromatografie, na jehož základě lze odhadnout výsledné kvalitativní parametry FAME i HVO. V neposlední řadě byla zjišťována závislost mezi číslem kyselosti a absorbancí oleje rozpuštěného v hexanu při 233 nm.

Experimentální část práce prokázala, že obsah volných mastných kyselin (FFA) v již použitých olejích byl statisticky významně vyšší než v olejích nepoužívaných. Hypotéza č. 1 se tedy potvrdila. Z analyzovaných 20 vzorků UCO mělo 11 vzorků nadlimitní obsah volných mastných kyselin (>3 % FFA). Tento obsah FFA je kritický z výrobně-technologického hlediska při výrobě bionafty typu FAME. Pokud totiž obsah FFA ve výchozí surovině překročí hranici 3 %, tak výroba bez předchozího snížení obsahu FFA již není možná. Zároveň se stoupajícím obsahem FFA významně klesá výtěžnost bionafty FAME.

Při výrobě bionafty HVO zvýšený obsah FFA nepůsobí negativně ani nesnižuje výslednou výtěžnost, tudíž hypotézu č. 2 nelze pro případ výroby HVO z použitých kuchyňských olejů potvrdit ani vyvrátit.

Vzorky použitých olejů z České republiky vykazovaly menší míru degradace než vzorky importované. Speciálně oleje pocházející z domácností vykazovaly velice příznivé hodnoty obsahu FFA, a proto se jeví jako slibná výchozí surovina pro výrobu bionafty (FAME i HVO). Ovšem importované vzorky UCO z hlediska výsledných kvalitativních parametrů bionafty FAME i HVO měly přijatelnější hodnoty jodového čísla, tj. vykazovaly nižší míru nenasycenosti. Z analyzovaných vzorků UCO přesahovaly 4 vzorky předepsanou kvalitativní normu na bionaftu FAME z hlediska hodnot jodového čísla.

Profil mastných kyselin u vzorků s deklarováním rostlinným původem (tj. u jednodruhových rostlinných olejů) se shodoval s charakteristickými hodnotami uvedenými v literatuře. Zároveň byla u všech vzorků zjištěna velmi dobrá shoda mezi jodovým číslem a obsahem MUFA a PUFA.

Vztah mezi číslem kyselosti a absorbancemi olejů rozpuštěnými v hexanu při 233 nm se nepodařilo prokázat, jelikož se jednalo o vzorky různého rostlinného původu. Nicméně mezi absorbancemi vzorků stejného rostlinného původu a jejich číslem kyselosti byla nalezena korelační závislost, ze které lze vypočítat číslo kyselosti právě na základě naměřené absorbance. V rámci dalších výzkumů by však tato nalezená závislost měla být podrobena ještě podrobnějšímu zkoumání.

Závěrem lze tedy konstatovat, že odpadní oleje a tuky jsou zajímavou a perspektivní alternativou pro výrobu bionafty FAME i HVO. Jako výhodnější varianta pro výrobu bionafty se jeví z hlediska výsledných kvalitativních parametrů a nenáročností na výchozí surovinu bionafta typu HVO. Tato technologie výroby bionafty se postupně dostává do popředí nejen v evropských rafinériích, ale i celosvětově.

Při výběru a hodnocení vstupní suroviny pro výrobu bionafty nelze opomenout ani ekologický aspekt (tj. vzdálenost dovozu). Mnoho evropských rafinérií nakupuje použité kuchyňské oleje v zahraničí, jelikož jsou levnější, a hlavně jsou v dostatečném množství. Bohužel se v Evropské unii správně vytrídí jen pouhá sedmina odpadních olejů. Doufejme, že s přibývajícím osvětou, jak nakládat s odpadními oleji, stoupne i množství správně odebraných odpadních olejů (hlavně z domácností) a tím i soběstačnost unijních zemí pro výrobu bionafty z odpadních olejů.

8 Literatura

Aatola H, Larimi M, Sarjovaara T, Mikkonen S. 2009. Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO_x, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine. *SAE International Journal of Engines* **1**(1):1251-1262.

Aboelazayem O, Gadalla M, Saha B. 2019. Derivatization-free characterization and supercritical conversion of free fatty acids into biodiesel from high acid value waste cooking oil. *Renewable Energy* (143):77-90.

Bangboye AI, Hansen AC. 2008. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. *International Agrophysics* **22**:21-29.

Baysal T, Demirdoven A. 2007. Lipoxygenase in fruits and vegetables: A review. *Enzyme and Microbial Technology* **40**(4):491-496.

Bazina N, He J. 2018. Analysis of fatty acid profiles of free fatty acids generated in deep-frying process. *Journal of Food Science and Technology* **55**(8):3085-3092.

Canakci M. 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Biosource Technology* (98):183-190.

Conceição JN, Marangoni BS, Michels FS, Oliveira IP, Passos WE, Trindade MAG, Oliveira SL, Caires ARL. 2019. Evaluation of molecular spectroscopy for predicting oxidative degradation of biodiesel and vegetable oil: Correlation analysis between acid value and UV-Vis absorbance and fluorescence. *Fuel Processing Technology* (183):1-7.

ČSN EN 590+A1. 2018. Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, Praha.

ČSN EN 14214+A2. 2019. Kapalné ropné výrobky – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje – Technické požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, Praha.

ČSN EN 16790+A1. 2019. Motorová paliva – Motorová nafta s vysokým obsahem FAME (B20 a B30) – Technické požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, Praha.

ČSN EN ISO 660. 2021. Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Stanovení čísla kyselosti a kyselosti. Český normalizační institut, Praha.

ČSN EN ISO 3960. 2017. Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Stanovení peroxidového čísla – Jodometrické (vizuální) stanovení koncového bodu. Český normalizační institut, Praha.

- ČSN EN ISO 3961. 2018. Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Stanovení jodového čísla. Český normalizační institut, Praha.
- ČSN EN ISO 12966. 2015. Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Plynová chromatografie methylesterů mastných kyselin. Český normalizační institut, Praha.
- Crocker M. 2010. Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals. Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Cruz, M, Almeida MF, Alvim-Ferraz MC, Dias JM. 2019. Monitoring enzymatic hydroesterification of low-cost feedstocks by Fourier Transform InfraRed Spectroscopy. *Catalysts* **9**(535):2-12.
- Gerpen JV. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* **86**:1097-1107.
- Gulla S, Waghray K. 2011. Effect of storage on physico-chemical characteristics and fatty acid composition of selected oil blends. *Journal of Life Science* **3**(1):35-46.
- Halliwell B. 2012. Free radicals and antioxidants: updating a personal view. *Nutrition Reviews* **70**(5):257-265.
- Hamm W, Hamilton RJ, Callilauw G. 2013. Edible oil processing. 2nd ed. Wiley-Blackwell. West Sussex.
- Hromádka J, Hromádka J, Miler P, Hönig V, Cindr M. 2010. Technologie výroby biopaliv druhé generace. *Chemické Listy* **104**:784-790.
- Hsiao, MC, Kuo JY, Hsieh PH, Hou SS. 2018. Improving biodiesel conversions from blends of high- and low-acid-value waste cooking oils using sodium methoxide as a catalyst based on a high speed homogenizer. *Catalysts* **11**:1-11.
- Chai M, Tu Q, Lu M, Yang YJ. 2014. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Processing Technology* (125):106-113.
- Chen S. 2012. Green oil production by hydroprocessing. *International Journal of Clean Coal and Energy* (1):43-55.
- Chuah LF, Klemeš JJ, Yusup S, Bokhari A, Akbar MM. 2017. Influence of fatty acids in waste cooking oil for cleaner biodiesel. *Clean Technologies and Environmental Policy* **19**:859-868.

Ibanez J, Martín SM, Baldino S, Prandi C, Manuu A. 2020. European union legislation overview about used vegetable oils recycling: The Spanish and Italian case studies. *Processes* **8**:1-12.

Kamal-Eldin A. 2006. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* **58**:1051-1061.

Kiefel R, Lüthje JT. 2018. Production of hydrotreated vegetable oil as an additive for petrodiesel. *Conceptual Process Design*. Aachen, Germany. RWTH Aachen University.

Knothe G, Steidley KR. 2009. A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. *Biosource Technology* (100):5796-5801.

Lachman J, Hejtmánková A, Táborský J, Kotíková Z, Pivec V, Štralková R, Vollmannová A, Bojňanská T, Dědina M. 2015. Evaluation of oil content and fatty acid composition in the seed of grapevine varieties. *LWT - Food Science and Technology* (63):620-625.

Martin JFG, Ruiz JC, García MT, Feng CH, Mateos PÁ. 2019. Esterification of free fatty acids with glycerol within the biodiesel production framework. *Processes* **7**:2-10.

Mohadesi M, Aghel B, Maleki M, Ansari A. 2019. Production of biodiesel from waste cooking oil using a homogeneous catalyst: Study of semi-industrial pilot of microreactor. *Renewable Energy* (136):677-682.

Nářízení vlády č. 189/2018 Sb., ze dne 15. srpna 2018 o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot. 2018. Praha. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2018-189>

Orsavová J, Misurcová L, Ambrožová JV, Vícha R, Mlček J. 2015. Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids. *International Journal of Molecular Sciences* **16**:12871-12890.

Phillips D. 2019. Implications of Imported Used Cooking Oil (UCO) as a Biodiesel Feedstock. 1-24. NNFCC The Bioeconomy Consultants. Dostupné také z: <https://www.nnfcc.co.uk/files/mydocs/UCO%20Report.pdf> (accessed March 22, 2021).

Roche HM. 1999. Unsaturated fatty acids. *Proceedings of the Nutrition Society* **58**:397–401.

Rustan AC, Devron CA. 2005. Fatty acids: Structures and properties. *Encyclopedia of Life Sciences*. Press John Wiley. Chichester.

Sahar S, Sadaf S, Iqbal J, Ullah I, Bhatti HN, Nouren S, Habib-ur-Rehman, Nisar J, Iqbal M. 2018. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. *Sustainable Cities and Society* (41):220-226.

Sebastian A, Ghazani SM, Marangoni AG. 2014. Quality and safety of frying oils used in restaurants. *Food Research International* (64):420-423.

Sergeeva YE, Mostova EB, Gorin KV, Komova AV, Konova IA, Pojidaev VM, Gotovtsev PM, Vasilov RG, Sineoky SP. 2017. Calculation of biodiesel fuel characteristics based on the fatty acid composition of the lipids of some biotechnologically important microorganisms. *Applied Biochemistry and Microbiology*. **53**(8):807-813.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/28/ES ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES. 2009. Brusel. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/cs/TXT/?uri=CELEX%3A32009L0028>

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES ze dne 23. dubna 2009, kterou se mění směrnice 98/70/ES, pokud jde o specifikaci benzínu, motorové nafty a plynových olejů, zavedení mechanismu pro sledování a snížení emisí skleníkových plynů, a směrnice Rady 1999/32/ES, pokud jde o specifikaci paliva používaného plavidly vnitrozemské plavby, a kterou se ruší směrnice 93/12/EHS. 2009. Brusel. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32009L0030>

Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 ze dne 11. prosince 2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů. 2018. Brusel. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32018L2001>

Shahidi F, Weenem H. 2006. Food lipids: chemistry, flavor, and texture. American Chemical Society. Washington, DC.

Šimáček P, Vrtiška D, Mužíková Z, Pospíšil M. 2017. Motorová paliva vyráběná hydrogenací rostlinných olejů a živočišných tuků. *Chemické Listy* **111**:206-212.

Tauferová A. 2014. Technologie a hygiena potravin rostlinného původu I., II. Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. Brno.

Telebian-Kiakalaieh A, Amin NAS, Mazaheri H. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy* (104):683-710.

Váchová V, Vozka P. 2015. Hydrogenace rostlinných olejů na paliva pro vznětové motory. *Paliva* **7**(2):66-73.

Velíšek J, Hajšlová J. 2009. Chemie potravin. OSSIS. Tábor.

Vyhláška č. 274/2019 Sb., vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 397/2016 Sb., o požadavcích na mléko a mléčné výrobky, mražené krémy a jedlé tuky a oleje. 2019. Praha. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2019-274>

Watson RR, De Meester F. 2016. Handbook of lipids in human function. Academic Press and AOCS Press. Oxford.

Xia A, Herrmann C, Murphy JD. 2015. How do we optimize third-generation algal biofuels? *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* **9**:358-367.

Zákon č. 541/2020 Sb., ze dne 1. prosince 2020 o odpadech. 2020. Praha. Dostupné také z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541/zneni-20210101#p158_p158-1

Zákon č. 201/2012 Sb., ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. 2012. Praha. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201/zneni-20210101>

Zákon č. 311/2006 Sb., ze dne 23. května 2006 o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmot a o změně některých souvisejících zákonů. 2006. Praha. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2006-311>

Zeľeňáková L, Pastyriková S, Židek R, Mura L. 2012. Comparison of the quality of vegetable oils designed for the frying food. *Potravinářstvo* **6**(4):45-51.

Zeman P, Hönig V, Kotek M, Táborský J, Obergruber M, Mařík J, Hartová V, Pechout M. 2019. Hydrotreated vegetable oil as a fuel from waste materials. *Catalysts* **9**:1-16.

Zhang W, Li N, Feng Y, Su S, Li T, Liang B. 2015. A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV–Vis spectrometry. *Food Chemistry* (185):326-332.

9 Seznam použitých zkratek a symbolů

B30	30% diesel/biodiesel mixture	Směsná motorová nafta s obsahem 30 % FAME
BioETBE	BioEthyl tert-butyl ether	Bioethyltercbutylether
CFPP	Cold filter plugging point	Filtrovatelnost
ČK	Acid value	Číslo kyselosti
ČSN	Czech technical standard	Česká technická norma
d	UCO from households	UCO původem z domácnosti
DHA	Docosaehaenoic acid	Dokosaehaenová kyselina
EFA	Essential fatty acids	Esenciální mastné kyseliny
EPA	Eicosapentaenoic acid	Eikosapentaenová kyselina
EU	European union	Evropská unie
EUBIA	European Biomass Industry Association	Evropské sdružení pro biomasu
FAEE	Fatty acids ethyl esters	Ethylestery mastných kyselin
FAME	Fatty acids methyl esters	Methylestery mastných kyselin
FAPPZ	Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources	Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů
FFA	Free fatty acids	Volné mastné kyseliny
FID	Flame ionization detector	Plamenový ionizační detektor
FQD	Fuel quality directive	Směrnice o kvalitě paliva
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
g	UCO from restaurants	UCO původem z gastro provozu
GC	Gas chromatography	Plynová chromatografie
HEFA	Hydrotreated esters and fatty acids	Hydrogenované estery a mastné kyseliny
HVO	Hydrotreated vegetable oils	Hydrogenovaný rostlinný olej
JČ	Iodine value	Jodové číslo
LLE	Liquid-liquid extraction	Extrakce z kapaliny do kapaliny
MEŘO	Rapeseed methyl esters	Methylestery řepkového oleje
MK	Fatty acids	Mastné kyseliny
MUFA	Monounsaturated fatty acids	Mononenasyčené mastné kyseliny
N/A	Not available	Nebylo k dispozici
NM	Diesel	Motorová nafta
PUFA	Polyunsaturated fatty acids	Polynenasycené mastné kyseliny
r	Coefficient of correlation	Koeficient korelace

RED II	Renewable energy directive	Směrnice o obnovitelných zdrojích energie
SFA	Saturated fatty acids	Nasyčené mastné kyseliny
TPM	Total polar materials	Celkový obsah polárních látek
UCO	Used cooking oils	Upotřebené kuchyňské oleje
UV-VIS	Ultraviolet-visible range	Ultrafialovo-viditelná oblast
UVO	Used vegetable oils	Upotřebené rostlinné oleje
WCO	Waste cooking oils	Odpadní kuchyňské oleje

10 Seznam grafů, obrázků a tabulek

Grafy

Graf 1: Porovnání zastoupení mastných kyselin v analyzovaných vzorcích

Graf 2: Vztah mezi obsahem konjugovaných dienů a ČK (korelační koeficient $r = -0,01$)

Graf 3: Vztah mezi jodovým číslem a obsahem MUFA a PUFA (korelační koeficient $r = 0,92$)

Graf 4: Vztah mezi číslem kyselosti a absorbancí (233 nm) u olejů stejného rostlinného druhu (palmový); korelační koeficient $r = 0,87$

Obrázky

Obrázek 1: Rovnice vzniku triacylglycerolu

Obrázek 2: *Cis*- a *trans*- nenasycené mastné kyseliny

Obrázek 3: Schéma výroby rostlinných olejů

Obrázek 4: Průběh hydrolýzy triacylglycerolů

Obrázek 5: Schéma možností výroby bionafty z rostlinných olejů

Obrázek 6: Proces transesterifikace

Obrázek 7: Proces hydrogenace rostlinného oleje

Obrázek 8: Analyzované vzorky UCO

Tabulky

Tabulka 1: Nejčastější MUFA

Tabulka 2: Srovnání vybraných druhů biopaliv a motorové nafty

Tabulka 3: Přehled analyzovaných vzorků

Tabulka 4: Parametry přístroje a podmínky GC analýzy

Tabulka 5: Naměřené hodnoty čísel kyselosti ($n = 2$)

Tabulka 6: Procentuální zastoupení volných mastných kyselin ve vzorcích ($n = 2$)

Tabulka 7: Výsledné hodnoty jodového čísla

Tabulka 8: Procentuální zastoupení vybraných methylesterů mastných kyselin ve vzorcích

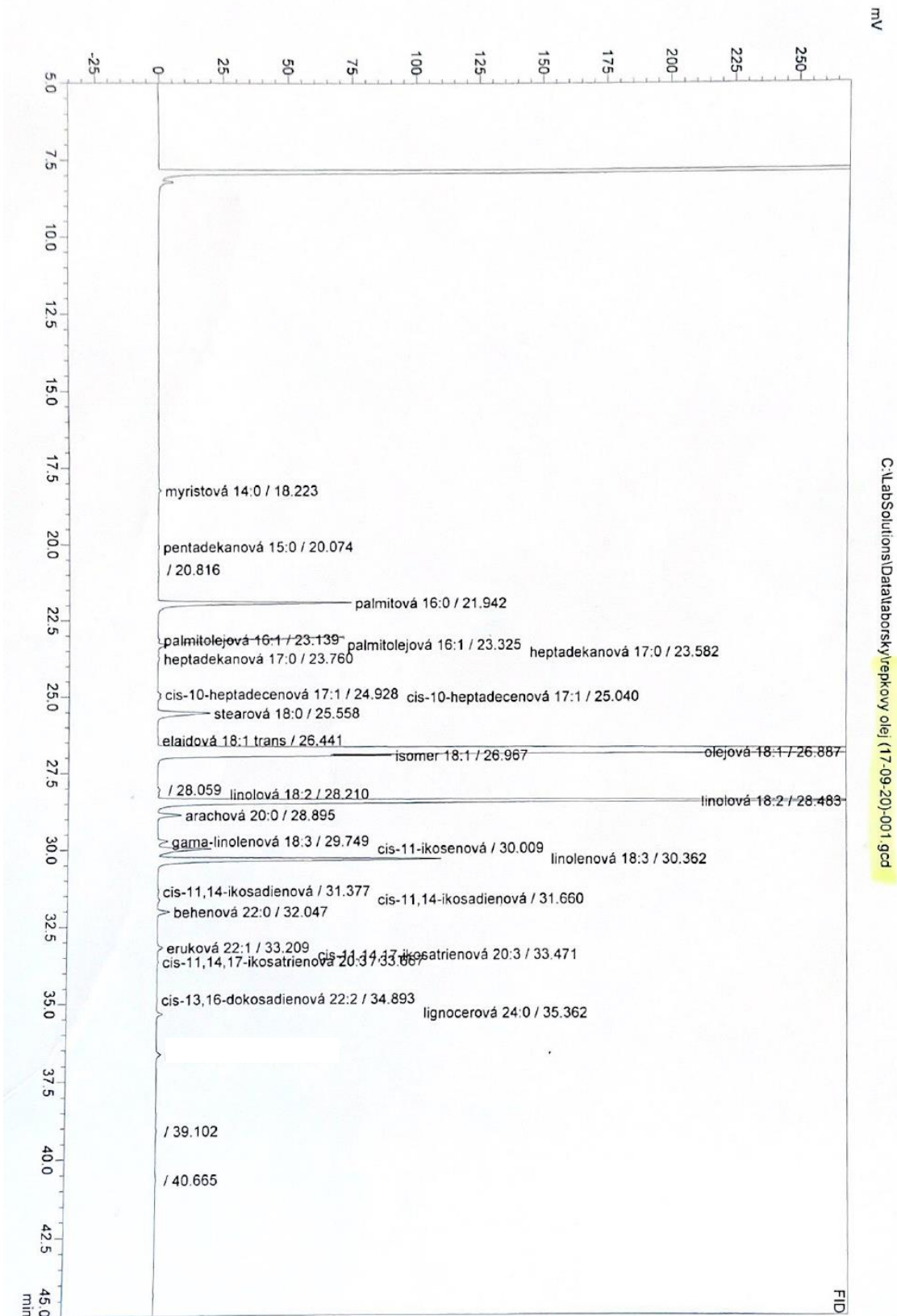
Tabulka 9: Průměrné zastoupení SFA, MUFA a PUFA ve vzorcích

Tabulka 10: Naměřené absorbance (233 nm) s porovnáním ČK v každém vzorku

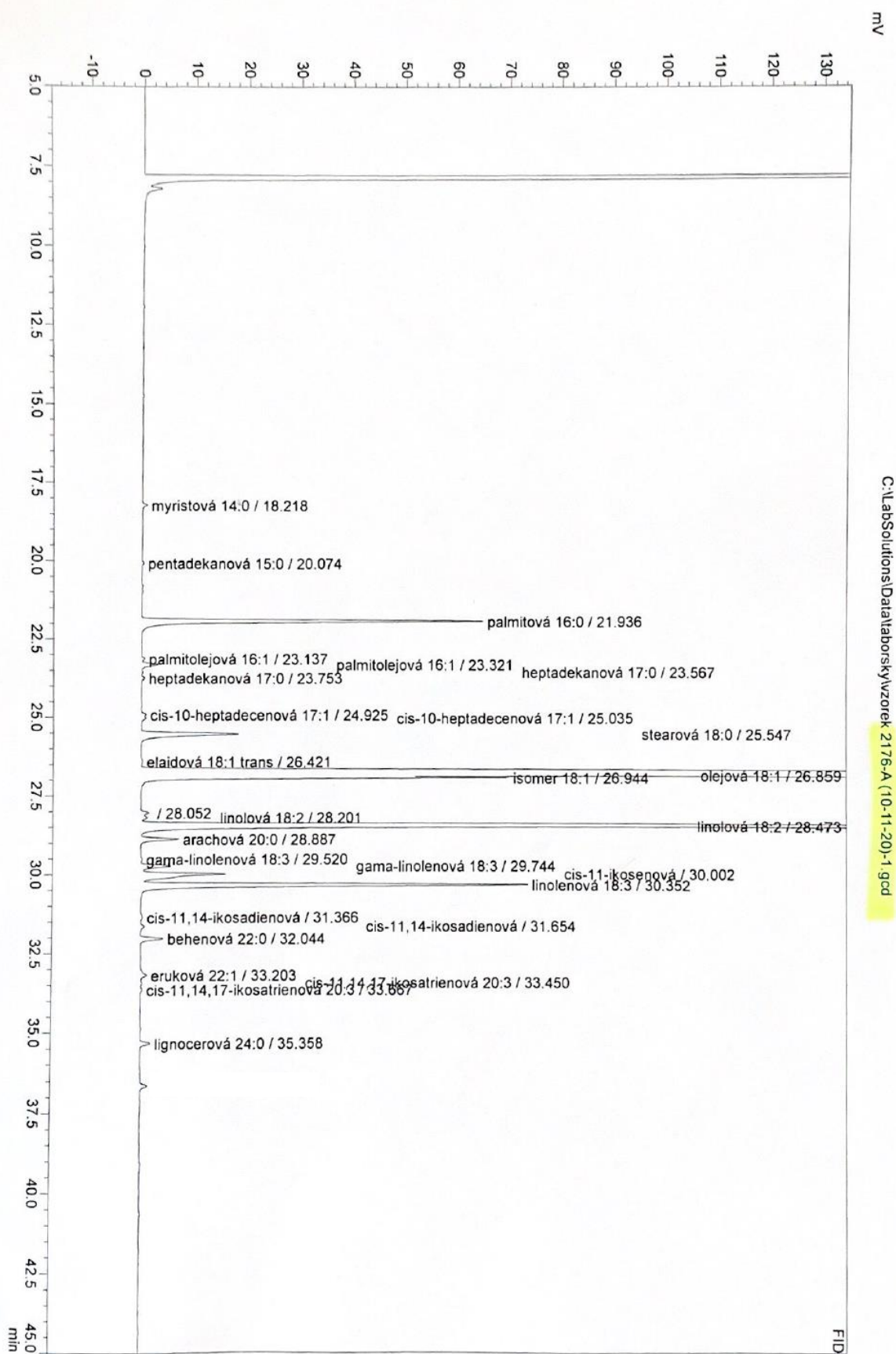
Tabulka 11: Predikované hodnoty čísla kyselosti na základě absorbancí

11 Samostatné přílohy

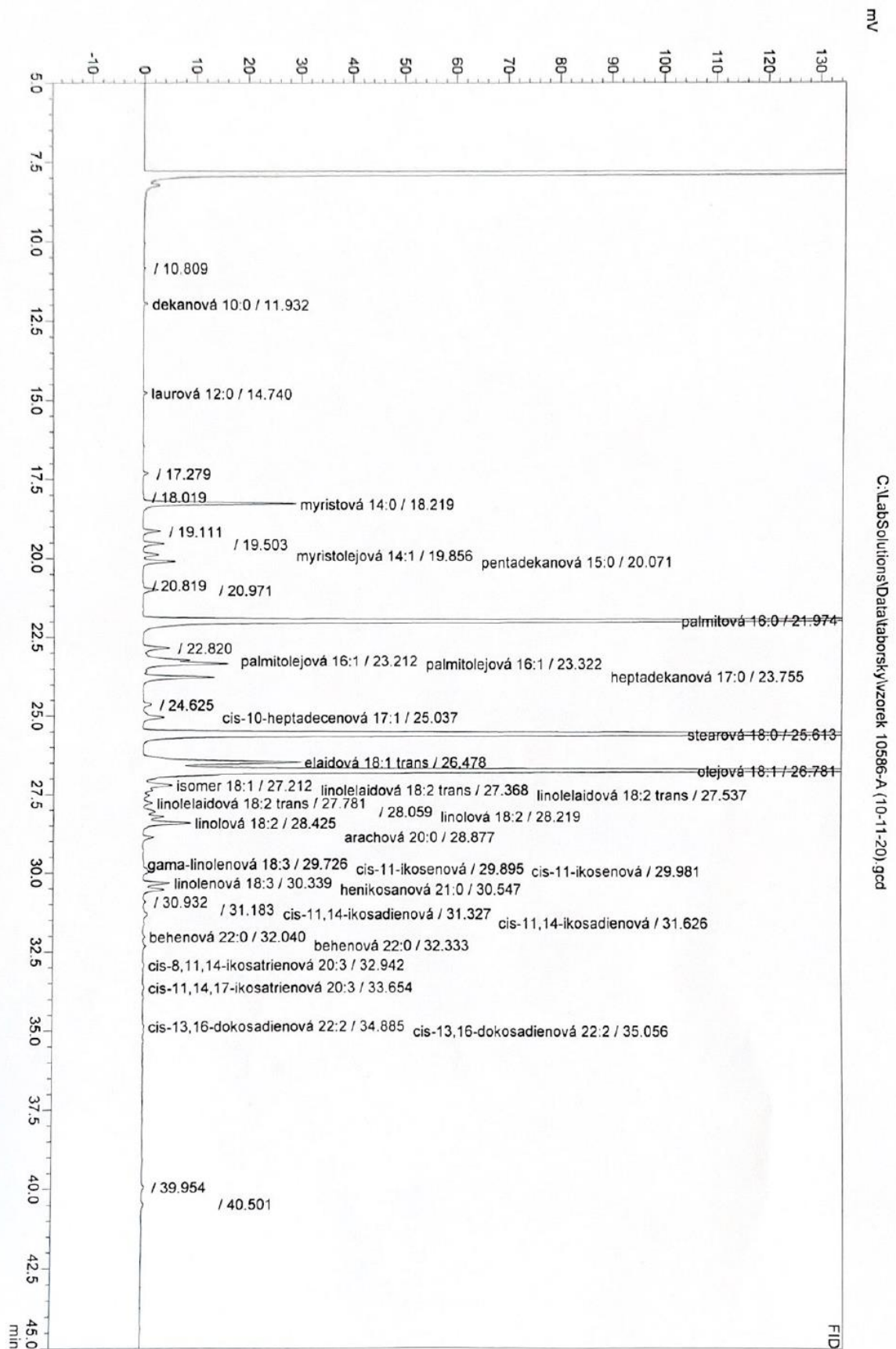
Obrázek 1: Chromatogram vzorku nepoužitého řepkového oleje (z České republiky)



Obrázek 2: Chromatogram vzorku č. 2176/2020 (řepkový olej z České republiky)



Obrázek 3: Chromatogram vzorku č. 10586/2019 (palmojádrový olej z Indonésie)



Obrázek 4: UV-VIS spektra vzorků s patrnými absorpčními pásy při 233 nm

