

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra kvality zemědělských produktů



**Tvorba oxidačních produktů triacylglycerolů a sterolů
během tepelného namáhání lipidu z hlediska hygienické
kvality**

Bakalářská práce

Autor práce: Ingrid Nierostková

Vedoucí práce: doc. Ing. Lenka Kouřimská, Ph.D.

© 2013 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Tvorba oxidačních produktů triacylglycerolů a sterolů během tepelného namáhání lipidů z hlediska hygienické kvality" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 10. 4. 2013

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala paní doc. Ing. Lence Kouřimské, Ph.D. za její ochotu, věcné rady a čas, který mi během zpracování této práce věnovala.

Tvorba oxidačních produktů triacylglycerolů a sterolů během tepelného namáhání lipidů z hlediska hygienické kvality

Formation of triacylglycerols and sterols oxidation products during the heating of lipids in terms of hygienic quality

Souhrn

Lipidy patří k významným složkám potravin. Ve výživě člověka tvoří jednu z hlavních živin nezbytnou pro zdraví a vývoj organismu. Jsou zdrojem energie, obsahují esenciální mastné kyseliny a hrají důležitou roli při vstřebávání lipofilních vitaminů.

První část práce se zaměřuje na obecný popis oxidace lipidů, vliv reakčních podmínek a na vznik primárních a sekundárních oxidačních produktů. V potravinách může probíhat několik druhů oxidačních reakcí lipidů, ale za podmínek které přicházejí v úvahu při skladování a zpracování potravin je nejběžnějším typem oxidace autooxidace.

Hlavní část práce je věnována popisu jednotlivých oxidačních produktů lipidů, mezi které patří látky těkavé např. akrolein a látky netěkavé např. akrylamid. Důležité je i vysvětlení vzniku oxidačních produktů sterolů, které mohou být cytotoxické, aterogenní, karcinogenní, mohou inhibovat syntézu cholesterolu a funkce buněčných membrán.

Dále je část práce věnována popisu procesu smažení, dnes oblíbenému a často používanému způsobu přípravy potravin jak v domácnostech, tak v potravinářském průmyslu. Je odhadováno, že téměř polovina všech večeří a obědů v jídelnách a restauracích zahrnuje jednu nebo více smažených položek. Smažením potravina získá jedinečné sensorické vlastnosti, kterých se nedá dosáhnout jiným způsobem přípravy. Kromě žádoucích sensorických vlastností vzniká při smažení mnoho rozkladných produktů smažicího tuku, které jsou škodlivé pro lidské zdraví, ničí vitaminy, inhibují enzymy, potenciálně mohou způsobit mutace nebo gastrointestinální podráždění.

V závěru práce jsou uvedeny možné inhibitory oxidace, které snižují rychlost průběhu oxidace. Patří k nim antioxidanty, synergisty, chelatovné látky a sloučeniny rozkládající hydroperoxy neradikálovou cestou.

Klíčová slova: lipidy, oxidace, steroly, tepelné namáhání

Summary

Lipids belong to meaningful component of food. They form one of the major nutrients necessary for the health and development of the organism in human nourishment. They are a source of energy, contain essential fatty acids and play an important role in the absorption of lipophilic vitamins.

The first part of my thesis is focused on the general description of the oxidation of lipids, the effect of reaction conditions and the formation of primary and secondary oxidation products. Several types of oxidation reactions of lipids may process in food, but under condition which comes in consideration in the storage and processing of food autooxidation is the most common type of oxidation.

The major part of my thesis is devoted to a description of individual oxidation products of lipids including volatile substances e.g. acrolein and nonvolatile substances e.g. acrylamide. The explanation of the formation of oxidation products of sterols is also important. They may be cytotoxic, atherogenic and carcinogenic and they can inhibit cholesterol synthesis and function of cell membranes.

Next part of thesis is devoted to description of the frying process, which are popular and frequently used method of food preparation in the households as well as in the food industry. It is estimated that nearly half of all dinners and lunches in cafeterias and restaurants includes one or more of the fried items. Frying food gets unique sensory qualities that cannot be achieved by any other methods. Except for required sensory qualities there are many disruptive frying fat products created while frying. These products are health damaging. They destroy vitamins, inhibit enzymes potentially can cause mutations or gastrointestinal irritation.

The possible oxidation inhibitors, which reduce the rate of progression of oxidation are listed in conclusion. These include antioxidants, synergists, chelating substances and compounds of decomposing hydroperoxides via non-radical ways.

Key words: lipids, oxidation, sterols, heat treatment

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. CÍL PRÁCE	9
3. LITERÁRNÍ REŠERŠE	10
3.1 Lipidy	10
3.1.1 Oxidační reakce lipidů.....	11
3.1.2 Autooxidace.....	12
3.1.2.1 Primární produkty autooxidace	13
3.1.2.2 Sekundární produkty autooxidace	13
3.1.2.3 Těkvavé sekundární produkty autooxidace	14
3.1.3 Vliv reakčních podmínek	14
3.2 Steroly	15
3.2.1 Oxidační produkty sterolů	16
3.2.1.1 Exogenní zdroje cholesterolu a fytosterolů	17
3.2.1.2 Absorpce cholesterolu a fytosterolů	17
3.2.1.3 Zdroje SOP	18
3.2.1.4 Exogenní zdroje COP a POP z potravy	18
3.2.1.5 Faktory ovlivňující koncentraci COP a POP v potravinách.....	19
3.2.1.6 Absorpce COP a POP.....	20
3.2.1.7 Toxicita a patogenické účinky SOP.....	20
3.3 Těkvavé sloučeniny vznikající při tepelném namáhání lipidů	21
3.3.1 Akrolein.....	23
3.3.2 N-nitrosaminy.....	23
3.4 Netěkvavé sloučeniny vznikající při tepelném namáhání lipidů	24
3.4.1 Akrylamid.....	25
3.4.2 Heterocyklické aromatické aminy (HAA).....	28
3.5 Smažení	29
3.5.1 Fáze smažení	31

3.5.2 Chemické změny při smažení.....	31
3.5.2.1 Oxidace	31
3.5.2.2 Polymerace	32
3.5.2.3 Hydrolýza	32
3.5.2.4 Pyrolýza	32
3.5.3 Metody stanovující zhoršení kvality tuků a olejů při smažení	32
3.5.3.1 Peroxidové číslo	33
3.5.3.2 Jodové číslo	34
3.5.3.3 Profil mastných kyselin	34
3.5.3.4 Konjugované dieny	34
3.5.3.5 Rancimat metoda	35
3.5.3.6 Obsah volných mastných kyselin	36
3.5.3.7 Viskozita	36
3.5.3.8 Bod zakouření	37
3.5.3.9 Polární sloučeniny a polymery	37
3.5.3.10 Barva.....	38
3.5.3.11 Senzorické hodnocení	38
3.6 Inhibitory oxidace	39
3.6.1 Antioxidanty	39
3.6.2 Synergisté	40
3.7 Ateroskleróza	40
3.7.1 Vitamin E.....	41
4. ZÁVĚR	43
5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	52

1.Úvod

Lipidy jsou jednou ze tří hlavních složek potravin, jejich příjem je doporučován až dvakrát vyšší oproti příjmu sacharidů a proteinů. Ve stravě jsou přijímány lipidy živočišného a rostlinného původu, jako tuky zjevné, které jsou přidávány při přípravě potravin, nebo jako tuky skryté obsažené již v surovinách. Lipidy hrají důležitou roli při vstřebávání lipofilních vitaminů a jako zdroj esenciálních mastných kyselin. Působí zejména jako zásobárna energie, tvoří tukové tkáně a jsou součástí buněčných membrán.

Při tepelné úpravě potravin dochází k oxidaci lipidů a tvorbě primárních a sekundárních produktů autooxidace. Některé z těchto produktů mohou mít negativní vliv na zdraví spotřebitele.

V hlavní části práce se věnuji konkrétním oxidačním produktům, vznikajícím při běžných úpravách potravin např. při pečení, smažení nebo grilování. Uvádím zde také význam jejich působení na lidské zdraví, zejména vznik kardiovaskulárních chorob, které jsou dnes s oxidačními produkty lipidů často spojovány.

2. Cíl práce

Při tepelném namáhání lipidů vzniká celá řada oxidačních produktů, nejen vlastních triacylglycerolů, ale i doprovodných látek lipidů. Cílem této bakalářské práce je vypracování přehledné literární rešerše popisující mechanismus vzniku oxidačních produktů, jejich význam v potravinách a dále také posouzení hygienických rizik spojených s jejich příjmem.

3. Literární rešerše

3.1 Lipidy

Lipidy se obvykle definují jako přírodní sloučeniny obsahující esterově vázané mastné kyseliny o více než 3 atomech uhlíku v molekule. Většinou se v praxi za lipidy považují také netěkavé lipofilní sloučeniny, které v průmyslových i přírodních produktech doprovázejí vlastní lipidy. Nazývají se proto doprovodné látky lipidů. Jejich chemická struktura je však odlišná a vázané mastné kyseliny často ani neobsahují. Do této skupiny doprovodných látek lipidů patří velké množství sloučenin, jako jsou různé terpenoidy, např. steroly a karotenoidy. Doprovodnými látkami lipidů jsou dále lipofilní vitaminy, barviva, přírodní antioxidanty a jiné lipofilní sloučeniny (Akon and Min, 2002).

Lipidy patří k významným složkám potravin a ve výživě člověka tvoří jednu z hlavních živin nezbytnou pro zdraví a vývoj organismu. Ve stravě obyvatel průmyslově vyspělých zemí dodávají triacylglyceroly 30 - 40 % energie přijímané ve stravě. V naší stravě jsou přítomny tuky živočišného i rostlinného původu, některé tuky jsou zjevné (přidávané při přípravě pokrmů), ale zhruba stejné množství představují tuky skryté, obsažené již v surovinách. V potravě se tuky vyskytují téměř výhradně jako triacylglyceroly, ale mohou obsahovat 1 - 10 % parciálních esterů glycerolu, menší množství fosfolipidů a asi 1 % doprovodných látek. Člověk tuky přijímá zejména požíváním rostlinných pletiv a rezervních tkání živočichů, v nichž jsou uloženy. V posledních letech se v rozsáhlé míře rozšířilo přesvědčení o nutnosti snížit příjem tuků ve stravě, což se projevilo také v nabídce potravinových výrobků. Vzhledem k tomu, že příjem energie je ve vyspělých zemích zpravidla nadměrný (u nás asi 130 % doporučeného množství), bylo by správné podíl tuku ve stravě snížit pod 30 % energie. Jejich podíl však nesmí klesnout pod 20 % dodávané energie, jinak dochází k různým poruchám, hlavně nedostatečnému zásobení lipofilními vitaminy a esenciálními mastnými kyselinami (Velíšek, 1999).

Tuky a jejich součásti poskytují důležité atributy textury a chuti, které jsou stěžejní pro vnímání sensorických vlastností potravin. Mají důležitou roli při střevní absorpci vitaminů rozpustných v tucích A, D, E a K. Tuky obsahují největší zdroj kalorií ve stravě, přibližně 37,7 KJ na gram tuku ve srovnání se 16,7 KJ na gram proteinu nebo sacharidu (Kitts and Jones, 1996). Díky svému vysokému energetickému obsahu slouží zejména jako zásoba energie.

Při skladování a zpracování potravin dochází k postupné oxidaci tuků. Rychlost oxidace závisí na mnoha faktorech. Jistý rozsah oxidačních reakcí je často žádoucí neboť vede ke vzniku charakteristických aromatických látek mnoha potravin. Při oxidaci tuků nemají vznikající hydroperoxydly vliv na senzorickou jakost, ale jejich oxidační produkty vyvolávají charakteristické pachutě. Ty závisejí na koncentraci sekundárních produktů a na jejich složení (Kitt and Jones, 1996).

Oxidované lipidy mají jen nízkou akutní toxicitu, a pravděpodobně z tohoto důvodu, byl jejich účinek na zdraví podceňován. U tuků použitých ke smažení nebyla toxicita bezpečně prokázána, proto stanovená hranice jejich použitelnosti na 25 % polárních látek a 10 % polymerů spíše určuje, kdy se zhoršují funkční vlastnosti a smažený pokrm dostává horší chuť (Velíšek, 1999). Při stanovení chronické toxicity se nepříznivě projevíly cyklické dimery, zvláště cyklohexanové deriváty. Vyšší obsah hydroperoxidů vyvolává příznaky deficitu vitamínu E a esenciálních mastných kyselin. Oxidované lipidy se také hůře enzymově štěpí a obtížně se stravují (Kitt and Jones, 1996).

V poslední době bylo však prokázáno, že při vyšším příjmu oxidovaných tuků se zvyšuje jejich hladina i hladina oxidovaných mastných kyselin v krevním séru, nebo z nich vzniklé volné radikály reagují s některými bílkovinami krevního séra a cévních stěn za vzniku aterosklerotických usazenin. Oxidované steroly jsou v tomto směru zvláště aktivní. Podobné usazeniny se tvoří např. v nervové tkáni a dalších důležitých orgánech. Oxidační produkty lipidů a jejich volné radikály mohou také reagovat s nukleovými kyselinami a jejich pozměněním mohou usnadnit vznik zhoubného nádorového bujení (Velíšek, 1999).

Z těchto důvodů se při zvýšeném příjmu snadno oxidovatelných polyenových lipidů doporučuje zvýšit hladina přijímaných přirozených antioxidantů, hlavně tokoferolů a karotenů (Kitt and Jones, 1996).

3.1.1 Oxidační reakce lipidů

Při oxidaci jde o reakce uhlovodíkového řetězce, proto jsou společné volným mastným kyselinám a jejich esterům. Karboxyl volných mastných kyselin ovšem urychluje rozklad hydroperoxidů a může reagovat s některými oxidačními produkty (Velíšek, 1999).

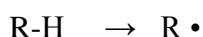
V potravinách může proběhnout několik druhů oxidačních reakcí lipidů, ale za podmínek, které přicházejí v úvahu při skladování a zpracování potravin, je nejběžnějším typem oxidace mastných kyselin autooxidace (Velíšek, 1999).

3.1.2 Autooxidace

Při běžných teplotách se vzdušným kyslíkem oxidují jen nenasycené mastné kyseliny. Za vyšších teplot odpovídajících teplotám pečení, smažení a pražení dochází také k autooxidaci nasycených mastných kyselin (Akoh and Min, 2002). Průběh autooxidační řetězové reakce lipidů je znázorněn na obrázku č. 1.

Obrázek č. 1: Autooxidační řetězová reakce lipidů

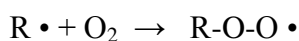
■ iniciační reakce



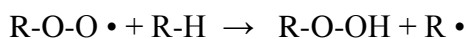
lipid → volný radikál lipidu

■ propagační reakce

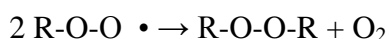
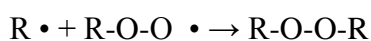
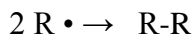
tvorba peroxylového radikálu



tvorba hydroperoxidu



■ terminační reakce



Zdroj: Velíšek, 1999

Autooxidace uhlovodíkového řetězce mastných kyselin, a také jiných uhlovodíků, je radikálová řetězová reakce probíhající ve třech stupních. Prvním stupněm reakce je vznik volného vodíkového radikálu (atomu vodíku, $\text{H} \cdot$) a volného radikálu mastné kyseliny ($\text{R} \cdot$), vznikající homolytickým štěpením kovalentní vazby C-H uhlovodíkového řetězce. energii potřebnou ke štěpení vazby může molekula mastných kyselin získat z různých zdrojů, např. může jít o energii tepelnou (záhřev). Tento první stupeň se jmenuje iniciační stupeň autooxidační reakce. Vzniklý volný radikál mastné kyseliny ($\text{R} \cdot$) je velmi reaktivní, takže se snadno sloučí s molekulou kyslíku. Tím vznikne peroxylový neboli peroxidový radikál ($\text{R-O-O} \cdot$). Peroxylový radikál je opět velmi reaktivní, takže odtrhne atom vodíku z další molekuly nenasycené mastné kyseliny. Vznikne hydroperoxid (R-O-OH) a další volný radikál mastné kyseliny ($\text{R} \cdot$). Toto druhé stádium autooxidační reakce se nazývá propagační stupeň. Sled uvedených dvou reakcí propagačního stupně se může opakovat jednou, několikrát až

mnohokrát. Reakce volného radikálu mastné kyseliny s kyslíkem je mnohem rychlejší než reakce peroxylového radikálu s uhlovodíkovým řetězcem lipidu. Peroxylový radikál reaguje s molekulou lipidu poměrně pomalu a tato reakce proto určuje rychlost autooxidace. Pokud je koncentrace volných radikálů v reakčním systému dosti vysoká, je pravděpodobné, že dva volné radikály spolu zreagují za vzniku neradikálového, poměrně stabilního produktu a tím reakční řetěz skončí. Toto třetí stádium se nazývá terminační stupeň autooxidační reakce (Velíšek, 1999).

3.1.2.1 Primární produkty autooxidace

Primárními produkty autooxidace jsou hydroperoxydy mastných kyselin. Hydroperoxydy zvláště dienových a trienových kyselin, jsou velmi nestálé a odštěpují buď vodíkový, nebo hydroxylový radikál. V prvním případě vznikne peroxylový radikál, ve druhém případě alkoxylový radikál. Oba tyto radikály mohou iniciovat řetězovou reakci mastných kyselin. Během oxidace a zvláště v jejich pokročilejších stádiích jsou tyto reakce hlavními iniciačními reakcemi. Reakcí mastné kyseliny s peroxylovým radikálem vzniká hydroperoxid mastné kyseliny, reakcí s alkoxylovým radikálem hydroxykyselina (Velíšek, 1999). Na počátku je reakce nejčastěji iniciována teplem nebo zářením, takže je iniciační rychlost malá. Postupně se v systému hromadí hydroperoxydy, které vyvolávají tvorbu dalších radikálů a tak se rychlost iniciační reakce zvyšuje s rostoucí koncentrací peroxidů. Pokud je k dispozici dostatek kyslíku, reakční rychlost prudce vzrůstá, až dosáhne svého maxima. Postupně totiž ubývá reaktivních skupin v reakčním prostředí a reakce se zpomaluje. Od určitého okamžiku převýší rychlost rozkladu hydroperoxidů rychlost jejich tvorby. Potom postupně množství hydroperoxidů v systému klesá (Galdovič et al., 1997).

3.1.2.2 Sekundární produkty autooxidace

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

- reakce, které nevedou ke změně počtu atomů uhlíků v molekule (např. vznik cyklických peroxidů a endoperoxidů, epoxykyselin, hydroxykyselin a oxokyselin)
- reakce, při nichž se molekula štěpí a vznikají produkty s menším počtem atomů uhlíku (např. reakce vedoucí ke vzniku aldehydů, uhlovodíků nebo oxokyselin)
- polymerační reakce, při nichž se počet uhlíků v molekule zvyšuje (Velíšek, 1999).

3.1.2.3 Těkavé sekundární produkty autooxidace

Další důležitou skupinou jsou reakce, při nichž se štěpí uhlovodíkový řetězec alkoxylového radikálu za vzniku nízkomolekulárních produktů. Složení reakčních produktů vzniklých z alkoxylových radikálů odvozených od nenasycených mastných kyselin záleží na tom, na jakém místě leží vedle hydroperoxidové skupiny dvojná vazba. Kromě netěkavých oxokyselin a hydroxykyselin vznikají jako produkty rozkladu těkavé sensoricky aktivní nasycené a nenasycené aldehydy a nasycené a nenasycené uhlovodíky (Velíšek 1999).

3.1.3 Vliv reakčních podmínek

Rychlost tvorby a rozkladu hydroperoxidů velmi záleží na struktuře a koncentraci reagujících látek, dále na reakčních podmínkách, hlavně na teplotě, ale také na koncentraci kyslíku, velikosti povrchu vystaveného účinkům vzduchu, případně aktivitě vody, přítomnosti prooxidantů nebo antioxidantů (Galdovič et al., 1997).

■ Struktura mastných kyselin

Významným faktorem je přítomnost reaktivních dvojných vazeb. Nasycené mastné kyseliny jsou za teplot skladování tuků prakticky stabilní (Sahin and Sumnu, 2009).

Monoenové mastné kyseliny (např. olejová kyselina) se za teploty místnosti oxidují jen velmi pomalu, dienové mastné kyseliny (linolová kyselina) asi desetkrát rychleji a trienové mastné kyseliny (linolenová) dvacetkrát rychleji. Asi třicetkrát až čtyřicetkrát rychleji se oxiduje arachidonová kyselina. Tyto vztahy platí při teplotách kolem 20 °C, při teplotách nad 100 °C je již mezi rychlostmi oxidace jednotlivých mastných kyselin jen malý rozdíl. Volné mastné kyseliny jsou méně stabilní než mastné kyseliny vázané v triacylglycerolech. Sklon k oxidaci závisí také na přítomnosti jiných kyselin, což je důležité u přírodních tuků a olejů, kde jsou mastné kyseliny přítomné jako směs příslušných esterů (Velíšek, 1999).

■ Teplota

Růst teploty urychlí průběh oxidace a tím rovněž přírůstek obsahu hydroperoxidů, avšak vznikající hydroperoxydy jsou za vysokých teplot velmi nestálé. S růstem teploty je proto přírůstek peroxidů brzy kompenzován jejich rychlejším rozkladem (Ahon and Min, 2002).

■ Koncentrace kyslíku

Významným faktorem je koncentrace kyslíku. S volnými radikály mohou reagovat jen molekuly kyslíku rozpuštěného v tukové fázi. Při vyšší teplotě, např. za podmínek smažení, se kyslík během několika minut spotřebuje a rychlost další oxidace je potom určována jen množstvím kyslíku, který pronikne do tuku difuzí s atmosféry. Za takových podmínek se brzy vyrovná rychlost tvorby a rozkladu hydroperoxidů a jejich obsah zůstává přibližně konstantní, dokud se nespotřebují reaktivní nenasycené kyseliny (Velíšek, 1999).

■ Prooxidanty a antioxidanty

Velký vliv na oxidaci nenasycených mastných kyselin a jejich derivátů má přítomnost těžkých kovů s proměnlivou valencí, které reakci urychlují, a antioxidantů, které reakci zpomalují (Velíšek, 1999).

3.2 Steroly

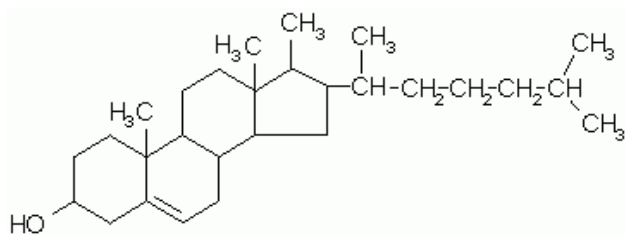
Steroly jsou tuhé krystalické látky o vysokém bodu tání, nerozpustné ve vodě, špatně rozpustné v alkoholu, ale dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Čisté steroly jsou při skladování na vzduchu poměrně stálé, ale v roztocích se snadno oxidují (Velíšek 1999).

Steroly se oxidují vzdušným kyslíkem v jádře i v postraním řetězci za vzniku různých hydroperoxidů, které jsou však velmi nestálé, takže se jako reakční produkty zpravidla vyskytují jen epoxidové deriváty a z nich hydrolyzou vzniklé dihydroxyderiváty. Oxidační produkty sterolů jsou přítomny v dlouhodobě skladovaných olejích, olejích použitých ke smažení i v lipidovém podílu sušených potravin, např. v sušeném mléce nebo sušených vejcích. Proto jsou oxidované steroly pravidelnou součástí stravy (Andersson et al., 2004).

Oxidační produkty sterolů reagují po vstřebání s lipoproteiny krevní plasmy a vytváří pevné komplexy, které mohou iniciovat tvorbu aterosklerotických usazenin v cévní stěně (Hur et al., 2007).

V živočišných tucích, stejně jako v tkáních člověka, se vyskytuje prakticky pouze cholesterol (obrázek č. 2). U nižších živočichů se mohou vyskytovat také jiné steroly zvané zoosteroly. Cholesterol a jeho estery se vyskytují ve všech membránách a v krevních lipidech. Zvláště bohatým zdrojem cholesterolu jsou nervové orgány, především mozek. Také vaječné žloutky obsahují velmi mnoho cholesterolu. K dalším významným zdrojům patří svalovina, mléko, sýry, dále tuky živočišného původu, sádlo a máslo (Velíšek, 1999).

Obrázek č. 2: Vzorec cholesterolu



Zdroj: Velíšek 1999

U rostlin jsou přítomny steroly nazývané fytosteroly. V rostlinných olejích je obvykle přítomna směs několika fytosterolů, které jsou charakteristické pro určitý olej a pomáhají při jeho identifikaci. Ze semen přecházejí steroly do jedlých olejů při jejich získávání. Mezi fytosteroly patří také cholesterol, jeho přítomnost byla prokázána v mnoha olejích, zpravidla však v tak nízkém množství, že nemá praktický význam ve výživové bilanci (Andersson et al., 2004).

3.2.1 Oxidační produkty sterolů

Steroly jsou podskupinou steroidů a mají významné biologické funkce. Přirozeně se vyskytují, jak u živočichů, tak u rostlin. Nejznámějším živočišným steroidem je cholesterol. Cholesterol má významné funkce při biosyntéze žlučových kyselin a tvorbě steroidních hormonů (např. estrogen). Mezi rostlinnými steroly nazývanými fytosteroly jsou nejhojnější sitosterol a kampesterol. Stigmasterol a brasikasterol jsou méně časté. Rostlinné steroly mohou být přijímány pouze ze stravy, zatímco cholesterol si dokáže lidský organismus sám vyrobit. Na obsah fytosterolů jsou bohaté oleje, ořechy a semena. Struktury cholesterolu a fytosterolů jsou velmi podobné, oba mají steroidní jádro a hydroxylovou skupinu v C-3. Vzhledem k přítomnosti dvojné vazby mezi C5 a C6 steroly mohou podléhat oxidačním procesům (Hovenkamp et al., 2008). Rozdíl mezi cholesterolem a fytosteroly spočívá v postraním řetězci, který se nachází na C17. Ve srovnání s cholesterolem mají fytosteroly různé substituce v C24 (Hovenkamp et al., 2008).

Oxidační produkty sterolů se nazývají též oxysteroly (SOP). V případě oxidace cholesterolu, jsou výsledné produkty nazývány COP, a když oxidují fytosteroly, jsou výsledné produkty nazývány POP.

Produkty oxidace cholesterolu jsou označovány jako možná příčina aterosklerotických lézí. Oxidační produkty mohou být cytotoxické, aterogenní, mutagenní a karcinogenní. Mohou také inhibovat syntézu cholesterolu a funkce buněčných membrán. V potravinách mohou být SOP tvořeny během zpracování, přípravy a skladování. SOP byly zjištěny v mnoha potravinách např. ve vejcích, výrobcích z vajec, mase, tučích a olejích, rybách, v mléce a mléčných výrobcích (Akoh and Min, 2002).

3.2.1.1 Exogenní zdroje cholesterolu a fytosterolů

Cholesterol je obsažen v potravinách živočišného původu, jako jsou vejce, mléko, sýry, mléčné výrobky, červené maso (hovězí, vepřové), šunka, játra, ryby a mořské plody. American Heart Association doporučuje příjem méně než 300 mg/den cholesterolu u zdravých lidí. European Prospective Investigation Cancer (EPIC) při studii v Norfolku zjistila, že by denní příjem cholesterolu měl být 260 mg (Andersson et al., 2004). Nicméně rozsah příjmu cholesterolu je 150 - 450 mg/den.

Fytosteroly jsou syntetizovány rostlinami, a proto musí být získávány ze stravy. Hlavními zdroji fytosterolů jsou oleje, semena, menší množství z obilovin a pekařských výrobků, ovoce a zeleniny (Conchillo et al., 2005). V roce 2004 v EPIC studii v Norfolku odhadli denní příjem fytosterolů ze stravy na rozmezí 178 - 463 mg (Andersson et al., 2004). Ve studii provedené v Německu byl odhadovaný denní příjem fytosterolů na 150 - 450 mg (Kuhlmann et al., 2005). Další EPIC studie provedená ve Španělsku, zjistila příjem fytosterolů kolem 315 mg/den (Escuriol et al., 2010).

Obecně platí, že spotřeba rostlinných sterolů je mnohem vyšší u vegetariánů a v asijských kulturách. Abychom dosáhli významného snížení LDL cholesterolu (10 – 15 %) je požadována spotřeba rostlinných sterolů 2 - 3 g/den (Katan et al., 2003). To je jeden z hlavních důvodů začátku výroby potravin obohacených o fytosteroly. Při zařazení těchto obohacených potravin do jídelníčku se příjem fytosterolů zvyšuje (Kuhlmann et al., 2005).

3.2.1.2 Absorpce cholesterolu a fytosterolů

Cholesterol se v lidském střevě vstřebává přednostně (50 - 60 %) ve srovnání s nižší absorpcí fytosterolů, absorpce je asi 10 % kampesterolu a asi 4 - 7 % sitosterolu (Salen et al., 1992).

3.2.1.3 Zdroje SOP

Existují tři možnosti, které mohou vysvětlit přítomnost SOP v lidské plazmě: 1) in vivo transformace cholesterolu a fytosterolů v buňkách, v krvi a tkáních na SOP, endogenním zdrojem se však nedá vysvětlit přítomnost všech COP a POP přítomných v plazmě a tkáních; 2) in vivo oxidací kosmetických výrobků z fytosterolů kůží; 3) exogenní zdroj, kterým je absorpce SOP z potravin (Conchillo et al., 2005).

3.2.1.4 Exogenní zdroje COP a POP z potravy

Všechny potraviny, které obsahují cholesterol a fytosteroly, jsou náchylné k oxidaci před vstupem do organismu, zvláště ty, které byly podrobeny tepelnému opracování za přístupu kyslíku, nebo byly skladovány dlouhou dobu a vystaveny slunečnímu záření a přístupu kyslíku (Guardiola et al., 2002). Oxidace sterolů způsobí kažení potravin nejen ze smyslového hlediska, ale také vyvolá chemické změny potravin, které by mohly ohrozit jejich bezpečnost pro lidskou spotřebu. Studie prokázaly, že v endogenních cestách vzniku SOP se vyskytují stejné oxidační reakce jako v potravinách, zejména při tepelném opracování a dlouhodobém skladování. COP a POS byly zjištěny v různých skupinách potravin, jako jsou oleje, mléčné výrobky, vejce a vaječné výrobky, maso a masné výrobky, mořské plody a některé obohacené potraviny. Konkrétní množství COP v masných výrobcích se pohybuje okolo 1 µg/1 g (hověží), 18,7 µg/1 g mortadelly, zatímco u mořských živočichů až 19,1 µg/1 g (brazílské sardinky) a u ančoviček 33,6 µg/1 g (Otaegui-Arrazola et al., 2010).

Bylo prokázáno, že oxidační produkty fytosterolů a cholesterolů jsou podobné, když jsou zpracovány za stejných tepelných podmínek, ale koncentrace vzniklých COP je vyšší (Xu et al., 2009).

7- α,β -hydroxysteroly, 7-ketosteroly, α,β -epoxysteroly a trioly jsou nejvíce vznikající produkty při oxidaci (Johnsson and Dutta, 2006).

Množství vznikajících SOP může být velmi různorodé u stejného typu potravin. Existuje několik faktorů, které ovlivňují vznik COP a POP. Důsledky těchto faktorů jsou často studovány, aby se jim dalo vyhnout a snížit tak koncentraci SOP v potravinách (Xu et al., 2009).

3.2.1.5 Faktory ovlivňující koncentraci COP a POP v potravinách

Tepelné zpracování:

Tepelné zpracování má značný vliv na výši autooxidace lipidů. Zvýšené teploty produkují vyšší množství volných radikálů v důsledku zrychlení šíření reakcí a rozkladu lipidů na hydroperoxydy. Tyto volné radikály podporují autooxidaci lipidů (Soupas et al., 2004). Oxidační reakce je přímo úměrná teplotě při zpracování. Koncentrace oxidovaného stigmaterolu při 100 °C po dobu sedmi dnů byla nižší než oxidace stejného vzorku při 180 °C po dobu 1 hodiny (Kemmo et al., 2005). Po zahřátí cholesterolu a β -sitosterolu na 150 °C po dobu 60 minut, byly zjištěny COP a POP. Při teplotách 100 °C a 120 °C jejich přítomnost zjištěna nebyla (Xu et al., 2009). Výsledky studií vzorků potravin ukazují přímý vztah mezi teplotou zpracování a tvorbou SOP. Vyšší obsah SOP byl zjištěn v lososu pečeném na 200 °C po dobu 30 minut v porovnání se smaženými vzorky lososa (180 °C, 3 min.). Dále vzorky hovězího a kuřecího masa upravované v mikrovlnné troubě (900 W, 3 minuty, vnitřní teplota vzorků na konci procesu 100 °C) tvoří více SOP, než ty upravované na olivovém oleji (180 °C, 6 min., vnitřní teploty 85 - 90 °C) (Echarte et al., 2003).

Přídavek antioxidantů:

Řada studií prokázala, že přidání antioxidantů do potravin může zabránit oxidaci cholesterolu a fytosterolů při vysokých teplotách. Xu et al. (2009) uvedli, že 200 ppm přírodních a syntetických antioxidantů chrání obsahy cholesterolu a β -sitosterolu proti oxidaci při 180 °C. Kromě toho přírodní antioxidanty měli silnější účinek než syntetický butylhydroxytoluen na inhibici SOP a POS. D'Evoli et al. (2006) prokázali, že rozmarýn zabraňuje tvorbě oxidačních produktů sitosterolu v extra panenském olivovém oleji při 180 °C.

Esterifikace fytosterolů:

Do obohacených potravin jsou fytosteroly přidávány jako estery mastných kyselin, kvůli jejich rozpustnosti, která umožňuje lepší vstřebávání než u neesterifikovaných fytosterolů (Brufau et al., 2008). Studie, které srovnávaly oxidační profily fytosterolů v obohacených a neobohacených potravinách prokázaly, že rychlost oxidace fytosterolů byla nižší u obohacených potravin (Conchillo et al., 2005). Při delším záhřevu na 100 °C byly více reaktivní estery fytosterolů, než volné fytosteroly, zatímco při teplotě 180 °C byla tvorba oxidačních produktů fytosterolů stejná (Soupas et al., 2004).

3.2.1.6 Absorpce COP a POP

Několik studií na laboratorních myších, potkanech, křečcích a králících prokázalo, že různé COP mohou být vstřebávány ve střevě. Absorpce COP je nižší, než je tomu u cholesterolu, pravděpodobně díky nižší rozpustnosti COP v micelách. U králíků, kteří byli krmeni dietou obohacenou o COP, byly nalezeny zvýšené koncentrace COP v plazmě, ve srovnání s těmi, kteří měli kontrolovanou dietu. Bylo také dokázáno, že strava obsahující vysoce oxidované lipidy významně zvýší obsah COP v mase, játrech a plazmě u kuřat. Takže masné výrobky ze zvířat krmených stravou obsahující vyšší množství oxidovaných lipidů, mohou mít za následek vyšší požití COP lidmi (Ubhayasekera et al., 2010).

Pokud jde o absorpci POP, byla provedena studie na křečcích, kterým bylo v dietě podáváno 2500 ppm POP, v jejich plazmě bylo pak identifikováno 803,3 ng/ml POP, ve srovnání s 32,6 ng/ml POP u křečků s kontrolovanou dietou. V aortě, ledvinách a srdci byl obsah POP až 26x vyšší u křečků s 2500 ppm POP v dietě, než u těch s kontrolovanou dietou. V játrech byl nárůst obsahu POP až 350x vyšší (Grandgirard et al., 2004).

3.2.1.7 Toxicita a patogenické účinky SOP

COP jsou spojeny se zahájením a progresí závažných chronických nemocí včetně aterosklerózy, neurodegenerativních procesů, cukrovky, selhání ledvin a etanolové intoxikace (Grandgirard et al., 2004). Vyvolávají nerovnováhu poměru mezi oxidativními a biochemickými reakcemi, průběh biochemických reakcí se snižuje (oxidační stres). Nerovnováha reakcí působí na všech úrovních organismu, od buněčné signalizace onemocnění vyjádřené zvýšenou regulací zánětu, apoptózy a fibrózy. COP ve srovnání s neoxidovaným cholesterolem prokázaly silnější patologické a toxické účinky nejméně o hodnotu jednoho až dvou řádů (Poli et al., 2009).

Důsledky POP, které mohou mít na aterosklerózu, neurodegenerativní procesy a dalších chronické onemocnění, jsou stále neznámé. Nicméně byly spojené s cytotoxickými a apoptotickými účinky. Apoptóza je druh buněčné smrti (Grandgirard et al., 2004).

3.3 Těkavé sloučeniny vznikající při tepelném namáhání lipidů

Množství všech těkavých sloučenin uvolňovaných po zahřátí tuku závisí na jejich počátečním množství v tuku, na době ohřevu, na hodnotách, při kterých vzniklé sloučeniny unikají do atmosféry a na rychlosti jejich schopnosti rozkládat se na další sloučeniny. Počáteční množství těkavých látek v tuku je malé ve vztahu k těm, které se vytvoří při zahřátí (Guillén and Uriarte, 2012).

Aldehydy, ketony, alkoholy a kyseliny, jsou sloučeniny běžně vznikající při degradaci tuků, vytvářejí nepříjemnou chuť, snižují trvanlivost jedlých tuků a dále mohou způsobit zdravotní potíže (Fullana et al., 2004).

Výzkumy ukazují, že výpary uvolňované ze zahřívanných jedlých tuku, jako například sojový olej, řepkový olej, podzemnicový olej a sádlo, vykazují za vysoké teploty mutagenní a genotoxické účinky (Moreina and Millar, 1999).

Katragadda et al. (2010) identifikovali celkem vznik třiceti sloučenin, včetně aldehydů, ketonů, uhlovodíků a alkoholů. Z těchto sloučenin jsou nejzajímavější aldehydy, z důvodu jejich potenciální toxicity.

Toxicita nasyčených a nenasycených aldehydů je v posledních letech velmi diskutovaným tématem. Studována je zejména pro možnou účast na vývoji několika chorob jakými jsou kupříkladu rakovina, Alzheimerova choroba nebo Parkinsonova nemoc (Guillén and Uriarte, 2012).

Vzhledem k tomu, že aldehydy jsou hlavní produkty rozkladu, a s ohledem na jejich schopnosti vyvolávat toxické účinky (např. jejich reaktivita s aminoskupinami bílkovin), jsou aldehydy jako akrolein považovány za vysoce škodlivé (Zhu et al., 2001).

V rámci chemické skupiny nenasycených aldehydů, alkenaly a alkadienaly vykazují mnohem vyšší toxicitu než alkanaly (Meacher and Menzel, 1999).

Yen et al. (2001) uvádějí, že velké množství aldehydů je přítomno v prostoru nad substrátem tuku a jelikož vdechování těchto látek pravděpodobně přispívá ke karcinogenitě, jsou tyto látky nebezpečné zejména pro zaměstnance restaurací a rychlých občerstvení. Je velmi důležité zmínit fakt, že při smažení jsou aldehydy rozptýleny do celého prostoru kuchyně a tak jejich koncentrace působící na pracovníky bude nižší. Správné odvětrávání může pomoci při snižování dopadu těchto potenciálně toxických látek.

Katragadda et al. (2010) ve své studii předběžně zjistili 14 aldehydů, které rozdělují takto:

- alkanaly: acetaldehyd, propanal, butanal, pentanal, heptanal, oktanal a nonanal
- alkenaly: akrolein, 2-hexenal, 2-heptenal, 2-oktenal, a 2-decenal
- alkadienaly: 2,4-heptadienal a 2,4-decadienal.

Závislost množství těkavých výparů na teplotě byla velice patrná u alkanalů a uhlovodíků. Proto je doporučováno použít co nejnižší možnou teplotu pro dosažení požadovaných technologických a sensorických vlivů u smažené potraviny (Katragadda et al., 2010).

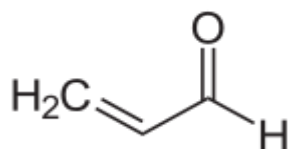
Gullián and Uriarte (2012) zkoumali vývoj a množství různých typů aldehydů, včetně těch, které jsou genotoxické a cytotoxické, v prostoru nad substrátem extra panenského olivového oleje, slunečnicového a panenského lněného oleje, které byly podrobeny teplotám smažení po delší dobu. Oleje vybrané pro studii mají velmi odlišné počáteční složení a byly zvoleny také proto, aby se dal vyhodnotit vliv jejich složení na povahu a četnost aldehydů vznikajících po zahřívání. Extra panenský olivový olej je bohatý na obsah olejové kyseliny, zatímco olej slunečnicový a panenský lněný má vysoký obsah kyseliny linolové a linolenové. Všechny tři oleje byly zakoupeny v supermarketu a jsou v souladu s požadavky a předpisy Evropské Unie. Vždy 4 litry každého oleje byly zahřívány na 190 °C v průmyslové fritéze 8 hodin/den dokud nedosáhly obsahu 25 % polárních sloučenin. Chromatografické profily z prostoru nad substrátem každého z olejů po 10 a 20 hodinách, byly velmi odlišné, a to nejen od sebe na vzájem, ale také ve vztahu ke svému původnímu složení. Množství každé těkavé sloučeniny v oleji po zahřátí závisí na jejím počátečním množství v původním oleji, na míře vzniku po celý čas ohřevu, na hodnotách při kterých uniká do atmosféry a na schopnosti rozkládat se na další sloučeniny. Míra tvorby těkavých sloučenin výrazně závisí na původním složení oleje. Studie prostoru nad substrátem tří olejů, prokázala, že aldehydy jsou nejhojnějšími těkavými produkty, které zde vznikají. Byly zde identifikovány alkanaly, alkenaly, alekadienaly. Zahřívání extra panenského olivového oleje byl nejbohatší na tvorbu alkanalů a alkenalů s 10 nebo 11 atomy uhlíku. Jejich koncentrace se však s dobou záhřevu zvyšovala pomalu. Zahřívání slunečnicového oleje je nejbohatší na (E)-2-heptenal, (E)-2-oktenal, a 2,4-dekadienal a zahřívání panenského lněného oleje na (E)-2-propanal, (E)-2-butanal, a 2,4-heptadienal. Všechny tyto sloučeniny přispívají k zvyšování procenta polárních sloučenin. Bylo prokázáno, že procento polárních sloučenin těchto tří olejů se zvyšovalo s dobou záhřevu. Extra panenský olivový olej dosáhl maxima 25 % hmotnosti polárních sloučenin po 33,8 hodinách záhřevu. Slunečnicový olej dosáhl

tohoto limitu po 17,5 hodinách a panenský lněný olej po 3,6 hodinách záhřevu (Gullién and Uriarte, 2012). Tato studie ukazuje, že obsah aldehydů z těchto tří olejů podrobených tepelnému namáhání po určitou dobu je zřetelně odlišný. Rozdíly nejsou jen v koncentraci, ale také v typu a rychlosti jejich tvorby. Je tedy patrné, že jedlé oleje různé povahy nemají stejnou míru bezpečnosti i přesto, že jsou podrobeny stejnému tepelnému namáhání (Gullién and Uriarte, 2012).

3.3.1 Akrolein

Akrolein (2-propenal) je nejvíce diskutovanou sloučeninou mezi těkavými látkami, protože se jedná o látku, které byla prokázána potenciální karcinogenita. U této látky se odborníci nemohou shodnout na podmínkách jejího vzniku (Kattragadda et al., 2010). Fujisaki et al. (2002) uvádějí, že akrolein (obrázek č. 3) vzniká při termolýze glycerolu při teplotách vyšších než 230 °C. Kattragadda et al. (2010) ve své studii prokázali, že akrolein vzniká již při 180 °C, to znamená, že se může tvořit i při běžných teplotách smažení.

Obrázek č. 3: Strukturální vzorec akroleinu



Zdroj: Velíšek, 1999

3.3.2 N-nitrosaminy

Těkavé N-nitrosaminy jsou klasifikovány jako mutageny a existují epidemiologické důkazy o jejich významu při výskytu rakoviny v některých tělesných orgánech a tkáních např. v žaludku a močovém měchýři. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikovala N-nitrosodimethylamin (NDMA) a N-nitrosodiethylamin (NDEA) jako karcinogenní pro člověka, a N-nitrosodi-n-butylamin (NDBA), N-nitrosopiperidin (NPIP) a N-nitrosopyrrolidin (NPYR), jako potenciálně karcinogenní pro člověka (Kocak et al., 2012). Tyto látky se vyskytují jako kontaminanty u různých potravinářských výrobků, jako jsou například rybí produkty, pivo a masné výrobky. Tvorba nitrosaminů v masných výrobcích závisí na způsobu úpravy, teplotě, času, koncentraci přidaných a zbytkových

dušitanů, přítomnosti prekurzorů, katalyzátorů a inhibitorů. Dále také na tom, zda jsou výrobky uzeny nebo ne a na způsobu jejich skladování. Všechny tepelné procedury zahrnující smažení, pečení, grilování, nebo přímý kontakt se spaliny kouře, jsou zodpovědné za přítomnost nitrosaminů ve zpracovaných potravinách. Množství nitrosaminů vznikající při tepelném zpracování potravin závisí na několika parametrech, kterými jsou čas, vzdálenost od zdroje tepla, obsah tuku a způsob zpracování (Yurchenko and Molder, 2007). Grilování masa, ryb nebo jiných potravin pomocí intenzivního přístupu tepla nad otevřeným ohněm, způsobuje odkapávání tuku do plamenů a z něj následnou tvorbu těkavých látek, které obsahují nitrosaminy. Tyto látky se absorbují na povrchu potravin. Čím intenzivnější teplo, tím je přestup nitrosaminů na potravinu větší (Kocak et al., 2012).

Yurchenko and Molder (2007) uvedli, že součet koncentrace z pěti nitrosaminů z grilovaného masa se pohybovala od 5,54 do 18,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Celková koncentrace NDMA a NDEA z grilovaného masa byla 1,23 – 2,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Přípustná úroveň těkavých nitrosaminů pro člověka byla stanovena na 5 - 10 $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti.

Se stoupající teplotou a obsahem tuku v potravinách při zpracování stoupal obsah vytvořených nitrosaminů. Byl pozorován značný vliv doby grilování a obsahu tuku v mase na tvorbu nitrosaminů. Proto je pro bezpečnější konzumaci vhodné použít maso s co nejnižším obsahem tuku a co nejkratší dobu grilování (Kocak et al., 2012).

3.4 Netěkavé sloučeniny vznikající při tepelném namáhání lipidů

Netěkavé rozkladné produkty zahrnují polymerní triacylglyceroly, oxidované deriváty triacylglycerolů, cyklické látky a rozkladné produkty. Polymerní triacylglyceroly jsou výsledkem spojení dvou nebo více molekul triacylglycerolu z polárních nebo nepolárních sloučenin s vysokomolekulární hmotností. Nepolymerní část tuku obsahuje především nezměněné triacylglyceroly v kombinaci s jejich oxidačními deriváty. Kromě toho obsahuje mono- a diacylglyceroly, dílčí produkty glycerolu, které obsahují rozštěpený řetězec triacylglycerolu s cyklickou nebo dimerní mastnou kyselinou a jiné netěkavé produkty. Netěkavé rozkladné produkty jsou spolehlivější ukazatel stupně degradace oleje, protože jejich kumulace je stabilní (Shain and Sumnu, 2009).

3.4.1 Akrylamid

Zprávy o přítomnosti akrylamidu (obrázek č. 4) ve smažených a pečených potravinách způsobily po celém světě obavy, protože tato sloučenina je klasifikována jako pravděpodobně karcinogenní pro člověka (Rosen a Hellenäs, 2002; Tareke et al., 2002).

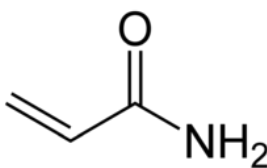
V dubnu roku 2002 Švédští vědci z úřadu pro bezpečnost potravin šokovali svět, když představili předběžné zjištění akrylamidu v některých smažených a pečených potravinách. Nejvíce ho obsahovaly bramborové lupínky a hranolky (Pedreschi et al., 2005).

Tareke et al. (2002) uvádějí, že smažené bramborové lupínky patří mezi potraviny s pravděpodobně nejvyšší koncentrací akrylamidu doposud.

Dosud zveřejněné údaje naznačují, že pro tvorbu akrylamidu jsou nutné teploty nad 100 °C (Bealski et al., 2003). Tareke et al. (2002) uvádějí, že akrylamid je tvořen zahříváním potravin, které obsahují škrob na teploty nad 120 °C, jako jsou brambory, hranolky, chléb a zpracované obilniny. Velké množství smažených bramborových výrobků, jako hranolky a lupínky, konzumují denně milióny lidí.

Syrové brambory neobsahují akrylamid, ale obsahují velké množství volného asparaginu a redukujících cukrů. Tyto látky jsou zodpovědné za vznik akrylamidu během Maillardových reakcí, které jsou nezbytné pro typickou barvu a chuť smažených potravin (Serpen and Gökmen, 2009).

Obrázek č. 4 Strukturní vzorec akrylamidu



Zdroj: Velíšek, 1999

Maillardovy reakce patří mezi nejvýznamnější a zároveň nejrozšířenější chemické reakce probíhající během skladování a zpracování potravin. Jsou to reakce redukujících cukrů s aminosloučeninami. V průběhu těchto reakcí vzniká řada velmi reaktivních karbonylových sloučenin, které reagují vzájemně také s přítomnými aminosloučeninami (Serpen and Gökmen, 2009).

Při studiu Maillardových reakcí byla pozornost věnována zejména vzniku hnědého zbarvení, které může být jak žádoucím projevem reakcí (např. barva chlebové kůrky

a smažené cibule), tak i negativním projevem (např. při výrobě sušených potravin). Při těchto reakcích vznikají žádoucí aromatické látky, ale také aromatické látky způsobující vznik nežádoucích organoleptických vlastností. Důležité jsou i výživové a fyziologické aspekty reakcí, toxicita některých produktů, především mutagenních a karcinogenních látek. A přehlédnout nesmíme ani antioxidační vlastnosti reakčních produktů, např. přidavek glukosy a určitých aminokyselin do těsta určeného k výrobě sušenek, zvyšující stabilitu sádla vůči autooxidaci (Velíšek, 1999).

Mezi nejvýznamnější cukry podílející se v potravinách na Maillardově reakci patří z monosacharidů především glukosa, fruktosa a v některých případech maltosa. Reakčními partnery redukujících sacharidů jsou především bílkoviny a volné aminokyseliny. Vedle sacharidů, jejich degradačních produktů a degradačních produktů aminokyselin (aminy, amoniak, aldehydy) se do reakcí zapojují také karbonylové sloučeniny, již přítomné v potravinách, jako primární látky a karbonylové sloučeniny vznikající v potravinách z jiných prekurzorů než sacharidů např. aldehydy vzniklé oxidací tuků (Serpen and Gökmen, 2009).

Pedreschi et al. (2006) provedli studii, ve které se zaměřili na negativní (akrylamid) a pozitivní (vývoj žádoucích aromatických komponentů) aspekty Maillardových reakcí vyskytujících se během smažení brambor. Zkoumali účinky několika faktorů: 1) obsah cukrů; 2) teplotu a čas na vznik akrylamidu; 3) vznik žádoucích aromatických komponentů, které se tvoří současně v bramborových lupíncích během smažení.

Již dříve bylo potvrzeno několika studiemi (Bealski et al., 2003), že obsah redukujících cukrů v syrových bramborách dobře koreluje s množstvím akrylamidu, tvořeného po zahřátí výrobků z brambor. Potenciál akrylamidu tedy úzce souvisí s obsahem cukrů, jako je glukosa a fruktosa (Biedermann, 2002).

Například někteří autoři uvádějí, že snížením obsahu cukru blanšírováním nebo namáčením, můžeme snížit koncentraci akrylamidu v bramborových lupíncích až o 60 % (Haase et al., 2003).

Jung et al. (2003) uvedli, že snížení pH kyselinou citrónovou před smažením, způsobilo výrazné snížení vzniku akrylamidu v hranolkách.

Další autoři uvedli, že při snížení fritovací teploty (185 - 165 °C), se snížil obsah akrylamidu na polovinu, ale znaky jakosti výrobku, jako textura, barva a chuť, jsou negativně ovlivněny a přijatelnost výrobku pro spotřebitele se hluboce sníží (Pedreschi et al., 2004).

Granda and Morelia (2005) použili vakuové smažení na výrobu bramborových lupínců a uvádějí omezení vzniku akrylamidu o 94 %.

Tyto výsledky naznačují, že způsoby, jak snížit nebo omezit vznik akrylamidu, zahrnují změnu výroby a metodu přípravy. Pro omezení tvorby akrylamidu během smažení mohou být také přijata některá preventivní opatření, například výběr vhodných syrových brambor (Romani et al., 2009). Protože obsah cukrů v bramborách se velmi liší v závislosti na různých faktorech jako je například způsob jejich skladování (Amrein et al., 2003).

Vzhledem k tomu, že dosažení úplného odstranění akrylamidu ze smažených výrobků není možné, mělo by jeho odstranění dosahovat tak nízké úrovně, jak je to technicky proveditelné (Granda and Morelia, 2005).

Akrylamid je IARC (International Agency for Research on Cancer) klasifikován jako pravděpodobný karcinogen pro člověka. Karcinogen je jakákoliv chemická látka, biologické agens, radionuklid, nebo průmyslový proces, který způsobuje nebo napomáhá rakovinnému bujení, které vede k výskytu rakovinných nádorů. IARC je mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny, která je součástí světové zdravotnické organizace (WHO). Sídlí ve Francouzském městě Lyon a koordinuje výzkum příčin rakoviny. Vede oficiální databázi kategorizující karcinogeny. Akrylamid byl IACR zařazen do skupiny 2A (Friedman, 2003). Kategorie skupin karcinogenů podle IACR můžeme vidět v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 Kategorie karcinogenů podle IACR

Skupina	Definice
1	Prokázaný karcinogen pro člověka
2A	Pravděpodobně karcinogenní pro člověka
2B	Podezřelý karcinogen pro člověka
3	Neklasifikovaný
4	Pravděpodobně není karcinogenní pro člověka

Zdroj: Frideman, 2003

Akrylamid je prokázaný mutagen a pro tyto nebezpečné vlastnosti byl v březnu roku 2010 zařazen Evropskou agenturou pro chemické látky (ECHA, European Chemicals Agency) na seznam látek vzbuzující mimořádné obavy.

Mutagen je činitel, který svým působením na organismus zvyšuje pravděpodobnost mutace. Látky vzbuzující mimořádné obavy patří do kategorie nebezpečných chemických látek, která je definovaná evropskou směrnicí o registraci, evaluaci a autorizaci chemických látek (REACH) (Friedman, 2003).

Mezi látky vzbuzující mimořádné obavy mohou být zařazeny chemikálie, které jsou:

- karcinogenní, mutagenní nebo toxické pro reprodukci (CMR)
- perzistentní, bioakumulativní a toxické (PBT) nebo vysoce perzistentní a vysoce bioakumulativní (vPvB)
- identifikované na základě vědeckých poznatků jako látky, které mají vážné účinky na člověka nebo životní prostředí, např. látky narušující endokrinní činnost (Friedman, 2003).

V současné době obsahuje seznam látek vzbuzující mimořádné obavy 84 látek. Akrylamid byl do seznamu zařazen 30. března roku 2010.

3.4.2 Heterocyklické aromatické aminy (HAA)

Rozsáhlý výzkum během několika posledních desítek let ukázal, že HAA jsou jedny z hlavních mutagenů nalezených v tepelně opracovaných potravinách. HAA se tvoří v potravinách bohatých na bílkoviny (maso, ryby) během vyšší teploty vaření, jako je smažení a grilování. Jejich tvorba je vysoce závislá na různých faktorech, kterými jsou teplota, metoda úpravy, typ potraviny, obsah tuku a vlhkosti, přítomnost aditiv a prekurzorů, pH a oxidace tuků. Protože některé HAA se ukázaly být karcinogenní a mutagenní, v dlouhodobých studiích na zvířatech, je jejich tvorba ve smažených a grilovaných potravinách nebezpečná pro lidské zdraví (Klassen et al., 2002).

Dieta hraje důležitou roli v rozvoji rakoviny. Několik epidemiologických studií naznačuje, že konzumace smaženého nebo grilovaného masa souvisí s rozvojem rakoviny, jelikož smažení nebo grilování masa může způsobit nízké úrovně mutagenních a karcinogenních heterocyklických aminů (Liao et al., 2010). Další studie ukázaly vztah mezi konzumací HAA v tepelně upravených potravinách a výskytem kolorektálního karcinomu, rakoviny prsu a prostaty. K dispozici jsou však i jiné studie, které žádný vztah neodhalily. Nicméně existuje obava, že konstanta vystavení těmto látkám v průběhu mnoha let prostřednictvím tepelně zpracovaných potravin může představovat nebezpečí pro zdraví lidí (Klassen et al., 2002). Přítomnost HAA ve smažených nebo grilovaných potravinách se stala velkým problémem pro spotřebitele (Liao et al., 2010).

Rychlý test pro stanovení mutagenní aktivity byl vyvinut v roce 1975, krátce po té, co Sugimura a jeho pracovníci prokázali přítomnost mutagenní aktivity ve spáleném povrchu hovězího masa grilovaném nad otevřeným ohněm na dřevěném uhlí. Od té doby bylo izolováno a identifikováno kolem 20 mutagenních HAA z pyrolyzátu aminokyselin a bílkovin, z různě upravovaných potravin, zejména těch bohatých na bílkoviny živočišného

původu. Mechanismus vzniku HAA je přes Maillardovy reakce z kreatinu, volných aminokyselin a sacharidů, což jsou látky přirozeně se vyskytující v potravinách (Liao et al., 2010). Tvorba mutagenní aktivity během tepelné přípravy masa, za domácích podmínek vaření, byla nahlášena krátce poté. Obecně platí, že vaření při vysoké teplotě (např. smažení, grilování, pečení) tvoří velké množství HAA zatímco úprava v mikrovlnné troubě nebo páře netvoří žádné množství HAA. Spotřebitelé by proto měli být informováni o možných výhodách a nevýhodách různých metod zpracování potravin, protože s využitím svých znalostí by mohli přispět k prevenci onemocnění (Klassen et al., 2002).

3.5 Smažení

Za vysokých teplot je vznik nových sloučenin velmi rychlý a vznikají tzv. sekundární produkty oxidace. K běžné tepelné úpravě potravin, používané jak v potravinářském průmyslu, tak i v domácích podmínkách, patří smažení.

V posledních letech došlo k velkému nárůstu spotřeby smažicích tuků a olejů. Potřeba rychlejší přípravy pokrmů vedla ke změně technologie při zpracování potravin téměř ve všech oblastech výroby potravin. Vzhledem k tomuto vývoji výroba smažených potravin stále roste. Odhaduje se, že téměř polovina všech večeří a obědů v restauracích a jídelnách zahrnuje jednu nebo více smažených položek (Hein et al., 1998).

Smažení je jednoduchý a oblíbený způsob přípravy potravin, díky kterému potravina získá jedinečné sensorické vlastnosti jako je chuť, barva, textura a charakteristická vůně, nedocílitelných jiným způsobem úpravy. Navzdory zdravotním doporučením snížit obsah tuků ve stravě, omezit příjem smažených potravin, jsou tyto potraviny stále populární, právě díky svým charakteristickým sensorickým vlastnostem, které spotřebitel ocení (Clark and Serbia, 1991).

Kromě žádoucích sensorických vlastností vznikají při smažení další látky, které mohou být potenciálně škodlivé pro člověka. Smažicí tuk je vystaven působení atmosférického kyslíku, vlhkosti, vysoké teplotě po určitý čas. V důsledku toho v tuku probíhá mnoho chemických reakcí, které produkují řadu škodlivých sloučenin a drasticky mění kvalitu tuku (Clark and Serbia, 1991).

Povaha a koncentrace sloučenin, které vznikají v tuku během tepelného rozkladu, jsou předmětem velkého zájmu, protože některé z těchto sloučenin mohou být toxické

a mohou být přijímány buď z degradovaného tuku, nebo prostřednictvím smažených potravin (Guillén and Uriarte, 2012).

Mnoho z rozkladných produktů smažícího tuku jsou škodlivé pro lidské zdraví, ničí vitaminy, inhibují enzymy, potenciálně mohou způsobit mutace nebo gastrointestinální podráždění (Clark and Serbia, 1991).

Většina autorů uvádí, že jen silně přehřáté tuky a oleje používané k běžnému smažení, mohou mít škodlivé účinky. Avšak určení doby, kdy tuk dosáhl maximálních bezpečnostních limitů, není lehké. U tuků použitých ke smažení je stanovena hranice jejich použitelnosti na 25 % polárních látek a 10 % polymerů. Tyto škodlivé látky, které se tvoří, můžeme měřit pomocí chemických analýz. Nicméně chemická analýza vyžaduje nákladné zařízení jako plynové chromatografy, titrační zařízení, přesné vážení a kvalifikovanou pracovní sílu. Jedná o analýzy, které vyžadují značné množství času, k získání spolehlivých výsledků. Proto jsou většinou tyto analýzy nevhodné pro podmínky restaurace. V restauracích obvykle kuchaři vyřazují tuk na smažení tak, že sledují barvu, zápach, nadměrné pění a kouření. Je zřejmé, že se nejedná o spolehlivé metody, protože jsou subjektivní povahy. Nepřesné sledování kvality tuku na smažení, může riskovat ohrožení veřejného zdraví, nebo způsobit finanční ztráty v restauracích (Paul and Mittal, 1996).

Během smažení je tuk předehřát na teploty 150 – 200 °C (Velíšek, 1999). Katragadda et al. (2010) uvádějí teploty 160 – 240 °C s optimální teplotou 180 °C. Vlastní postup při smažení je dvojitý, buď smažení v tenké vrstvě tuku, nebo smažení ve vrstvě tuku více než 50 mm vysoké, takže je smažená potravina v tuku ponořena nebo na něm plave. Druhý způsob je obvyklejší a nazývá se také fritování (Velíšek, 1999). V tomto procesu je potravina ponořena do tepelného prostředí, zpravidla oleje, za vysoké teploty (180 °C), přítomnosti vzduchu, po určitý čas (Farkas et al., 1996). Smažení je velice složitý proces vzhledem k současnému přenosu tepla a hmoty mezi potravinou a olejem. Katragadda et al. (2010) uvádějí, že smažení je kombinace rychlého sušení a vaření. Hodnoty jsou závislé na různých fyzikálně – chemických faktorech, jakými jsou teplota, doba smažení, druh oleje, druh potraviny, použité zařízení a další (Alvis et al., 2009). Důležitým faktorem degradace tuků je to, zda je tuk tepelně namáhán kontinuálně, nebo přerušovaně s přestávkami, během kterých chladne. Například bavlníkový olej obsahoval po přerušovaném ohřívání tolik polárních sloučenin jako olej ohříván nepřetržitě třikrát déle (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.1 Fáze smažení

Tuk při smažení prochází přibližně 5 fázemi. V první fázi smažicího cyklu je tuk čerstvý, takže v této fázi poskytuje jen nepatrné zhnědnutí potraviny a ta může působit nedostatečně dosmažená. Intenzita požadované chuti smažené potraviny je také nízká, vzhledem k tomu, že zatím došlo jen k nepatrné oxidaci tuku. Ve druhé fázi cyklu je tuk optimální. Smažená potravina má zlatohnědou barvu, je plně dovařená a má požadovanou smaženou chuť. Nízká oxidace tuku, která nastala do této fáze smažení, je potřebná pro získání žádoucí smažené chutě. Během třetí fáze se kvalita tuku zhoršuje, díky dále probíhající hydrolýze, oxidaci a polymeraci, takže je kvalita horší než ve druhé fázi, ale stále je přijatelná. Smažená potravina v této fázi bude mít tmavší hnědou barvu a lehké nežádoucí příchutě. Ve čtvrté fázi se kvalita tuku ještě více zhorší, potravina bude mít tmavě hnědou barvu, střední až silné nežádoucí příchutě a tuk bude pravděpodobně pění. V této fázi je kvalita tuku již nevhodná. Pěnění brání jednotnému vaření potraviny, takže potravina nemusí být plně dovařena. V momentě, kdy tuk dosáhne své páté a poslední fáze, došlo již k těžké degradaci, tuk pění a potravina má nepříjemnou chuť (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.2 Chemické změny při smažení

Během smažení v tukové lázni probíhá několik skupin reakcí: hydrolýza, oxidace, polymerace a pyrolýza. Tyto reakce mohou mít na smaženou potravinu pozitivní i negativní vliv. Jsou nezbytné k vytvoření požadovaných sensorických vlastností, ale zároveň jejich pokročilé stádium může způsobit tvorbu škodlivých látek.

3.5.2.1 Oxidace

Oxidace má zásadní vliv na chuť smažených potravin. Kyslík a teplo produkují série reakcí v oleji, včetně vzniku volných radikálů, hydroperoxidů a konjugovaných dienů v rané fázi oxidace. Další chemické reakce se vyskytují v průběhu oxidačního procesu při tvorbě těkavých a netěkavých rozkladných produktů. Mechanismus oxidace při smažení je podobný jako autooxidace při pokojové teplotě, nicméně nestabilní primární produkty oxidace (hydroperoxydy) se za smažicích teplot rychle rozkládají na sekundární oxidační produkty, jako jsou aldehydy a ketony. Sekundární produkty oxidace významně přispívají k chuti oleje a smažené potraviny. Například nenasycené aldehydy, jako je 2,4-dekadienal, 2,4-nonadienal,

2,4-oktadienal, 2-heptanal, nebo 2-oktenal, získané z rozkladu kyseliny linolové, přispívají k žádoucí smažené chuti v druhé fázi smažení (Warner et al 2001). Nicméně nasycené a nenasycené aldehydy, jako jsou hexanal, heptanal, oktanal, nonanal, 2-decenal, produkují výrazné nežádoucí pachy. Ve zhoršeném tuku na smažení, je za typický štiplavý zápach odpovědný akrolein. Oxidační degradace bude produkovat oxidované triglyceroly obsahující hydroperoxy-, epoxy-, hydroxy- a keto-skupinu, dimery mastných kyselin a dimery triacylglycerolů. Těkavé degradační produkty jsou obvykle nasycené a mononenasycené hydroxy-, aldehyd-, keto- a dikarboxylové kyseliny, uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, ketony a aromatické sloučeniny (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.2.2 Polymerace

Polymerační procesy jsou způsobené reakcemi mezi volnými radikály, dále interakcemi karboxylových skupin volných mastných kyselin s hydroxylovými a epoxidovými skupinami oxidovaných mastných kyselin tuků (Velíšek 1999). Sloučeniny tvořeny polymerací mohou sloužit jako prekurzory nežádoucích štiplavých a spálených příchutí tuku a smažené potraviny (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.2.3 Hydrolýza

Hydrolytické procesy tvoří v tucích monoacylglyceroly, diacylglyceroly, a volné mastné kyseliny. Volné mastné kyseliny se z větší částí adsorbují na smaženou potravinu nebo unikají do ovzduší (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.2.4 Pyrolýza

Dehydratace oxidačních produktů nebo jejich reakce s bílkovinami a jinými složkami smažené potraviny, při nichž vznikají sensoricky výrazně aktivní látky. K pyrolytickým reakcím patří rozklad glycerolu na akrolein (Velíšek 1999).

3.5.3 Metody stanovující zhoršení kvality tuků a olejů při smažení

Existuje mnoho metod pro hodnocení tepelně namáhaných tuků a olejů. Objektivní a jednoduché metody pro hodnocení kvality použitého oleje na smažení jsou velmi důležité.

V potravinářském průmyslu jsou metody významné z ekonomického hlediska, protože díky nim lze přesně určit, kdy fritovací olej již není vhodný k použití. Zvolené metody závisí na požadované přesnosti měření a na účelu měření oleje. Provozovatelé kontroly kvality potřebují méně přesné a detailní, než například vědci při laboratorních studiích (Sahin and Sumnu, 2009).

Chemické metody měří především nahromadění určitých produktů vzniklých oxidací a tepelným namáháním oleje. Fyzikální metody měří změny, které se uskuteční v oleji na smažení v závislosti na čase. Většina změn je způsobena hromaděním vznikajících polymerů. Další metody mohou být senzorické (Sahin and Sumnu, 2009). Přehled vybraných metod pro stanovení zhoršení kvality tuků při smažení je uveden níže.

3.5.3.1 Peroxidové číslo

Primárními produkty oxidace lipidů jsou hydroperoxydy. Jsou to nestabilní organické sloučeniny tvořené z triacylglycerolů. Stanovení peroxidového čísla (PČ) je klasická metoda pro stanovení zhoršení kvality oleje oxidací a stanovení vzniku přechodných hydroperoxidů v miliekvivalentech aktivního kyslíku na kilogram vzorku. Hydroperoxydy vytvořené oxidací tuků reagují s jodidovými ionty z jodu, který je následně měřen titrací thiosíranem sodným. Hodnota peroxidového čísla slouží jako ukazatel kvality oleje, ačkoli tato metoda nerozlišuje jednotlivé nenasyčené mastné kyseliny podléhající oxidaci a neposkytuje informace o vedlejších oxidačních produktech vytvořených rozkladem hydroperoxidů. Obecně lze říci, že hodnota peroxidového čísla je ukazatel primární úrovně oxidace oleje. Ze změny hodnoty PČ v závislosti na čase se zjišťuje tzv. indukční fáze, kdy dochází k prudkému nárůstu hodnoty PČ. V další fázi žluknutí může dojít k poklesu rychlosti oxidace lipidů a hydroperoxydy se už rozkládají rychleji, než vznikají. Olej nízké kvality bude mít kratší indukční období. Hydroperoxydy jsou nestálé za podmínek smažení. Zvýšení PČ v první fázi smažení je následováno jeho poklesem v dalších smažicích fázích, protože hydroperoxydy mají tendenci se rozkládat při teplotách kolem 180 °C za vzniku sekundárních oxidačních produktů (Chatzilazarou et al., 2006).

K celkovému nárůstu peroxidového čísla dochází při chladnutí oleje, kdy je fritovací olej vystaven přístupu vzduchu za vysoké teploty. Koncentrace hydroperoxidů v oleji poskytuje informaci o možném vzniku nežádoucích příchutí oleje (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.3.2 Jodové číslo

Jodové číslo oleje je míra jeho průměrné úrovně nasycenosti a index počtu dvojných vazeb. Jodové číslo je uváděno v hodnotách gramů jodu, které zreagují se 100 g oleje nebo tuku za určitých podmínek. Jodové číslo vyjadřuje koncentraci nenasycených mastných kyselin. Míra nenasycenosti je tedy velmi důležitým parametrem měření oleje při smažení. Jodové číslo má tendenci klesat s časem. Tento pokles může svědčit o zvýšení míry oxidace během smažení, v důsledku snížení počtu dvojných vazeb, které jsou hydrogenovány a dále rozkládány oxidací a polymerací. Musí být tedy známa počáteční hodnota jodového čísla čerstvého oleje, abychom mohli určit rychlost jeho změny během smažení (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.3.3 Profil mastných kyselin

Díky znalosti složení mastných kyselin v oleji můžeme určit náchylnost k oxidaci konkrétní nenasycené mastné kyseliny. Stanovení polynenasycených mastných kyselin (PUFA) je hlavní index oxidační stability oleje. Je prokázáno, že vysoce nenasycené PUFA jako kyselina linolenová se snáze oxidují a polymerují, než ty méně nenasycené. Rychlost oxidace se tedy zvyšuje se zvyšujícím se počtem dvojných vazeb v mastné kyselině. Kyselina linolenová, která se skládá ze tří dvojných vazeb, je nejcitlivější mastnou kyselinou k oxidaci, zatímco kyselina linolová, je méně reaktivní. Oxidační stabilita vysoce nenasyceného rostlinného oleje (např. slunečnicového a sójového oleje) může být zlepšena hydrogenací vedoucí ke snížení hladiny kyseliny linolenové a linolové a tím také odstranění rybích pachů spojovaných s kyselinou linolovou (Razali and Bardi, 2003).

Změny obsahu mastných kyselin olejů během smažení se v podstatě více týkají nenasycených mastných kyselin, než nasycených mastných kyselin (např. myristové, palmitové a stearové) (Tyagi and Vasishtha 1996). V mnoha studiích je uvedeno, že snížení obsahu PUFA ovšem nemusí být významné (Chatzilazarou et al., 2006).

3.5.3.4 Konjugované dieny

Metoda je založena na tvorbě vazeb konjugovaných alkenů v řetězcích mastných kyselin a jejich měření v ultrafialové oblasti. Oxidace polynenasycených mastných kyselin během smažení je doprovázena zvýšenou UV absorpcí. White (1991) uvádí, že když se

oxidují polyneenasycené mastné kyseliny může dojít ke změně na jedné z dvojných vazeb a tvorbě kojugovaných dienů, které mohou být měřeny pomocí ultrafialové absorpce. Při oxidaci kyseliny linolové, tvoří kyselina hyperoxydy a stává se kojugovanou. Kojugované sloučeniny absorbují záření poblíž 232 nm, zatímco sekundární diketony absorbují při 268 nm a trieny kojugovaných mastných kyselin absorbují v blízkosti 268 nm (Sahin and Sumnu, 2009).

Nebyla zjištěna dobrá korelace mezi kojugovanými dieny a hydroperoxydy. Nicméně tato metoda má menší specifičnost a citlivost než peroxidové číslo (Eiserich et al., 1992). Karotenoidy, které absorbují UV světlo ve stejné oblasti, mohou ovlivňovat výsledky. Ultrafialová absorpce při 232 nm vykazuje téměř konstantní růst obsahu dienů s dobou ohřevu po celou dobu procesu (Tsaknis and Lalas, 2002). Předpokládá se, že tempo růstu obsahu dienů v pokročilejších fázích smažení bude nižší a nakonec dosáhne vyrovnané hladiny vzhledem k vytvoření rovnováhy mezi rychlostí tvorby kojugovaných dienů a tvorby polymerů. Je známo, že tepelná polymerace vyžaduje kojugovanou dvojnou vazbu v jedné z mastných kyselin. Tento test je nejučinnější metoda pro měření tepelného namáhání polyneenasycených olejů, ale je méně použitelný pro tuky obsahující několik nenasycených olejů (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.3.5 Rancimat metoda

Rancimat metoda vyvinutá Hardonem and Zucherem v roce 1974, je založená na faktu, že těkavé kyseliny tvořící se během oxidace mohou být použity pro automatickou detekci koncového bodu. Stanovení oxidační stability Rancimat metodou je vybavené automatickým vyhodnocováním vodivosti v reálném čase. Hodnocení se provádí graficky po ukončení testu (Matthäus, 1996). Ačkoli většina problémů spojených s urychlenými metodami pro zjišťování stupně oxidace oleje se v Rancimat metodě vyskytuje také, má metoda zjevné výhody. Její provedení je jednoduché a automaticky se měří oxidační produkty ve všech fázích tepelného namáhání oleje. Přesné ovládání oxidačních podmínek umožňuje přesné a reprodukovatelné výsledky. Měření indukční periody je prováděno na fritovacím oleji s cílem umožnit rychlou indikaci tendence odolnosti vůči oxidačnímu žluknutí v zahříváném oleji. Indukční lhůta stanovená prostřednictvím zrychlené oxidační metody na původním oleji nemůže garantovat nebo předpovídat skutečný smažicí výkon oleje, protože ostatní faktory mohou ovlivňovat zahájení smažení (např. špatně provozovaná fritéza nebo výměník tepla zničí i ten nejkvalitnější olej). Přesto se předpokládá, že indukční perioda

určená přístrojem Rancimat, může být užitečná jednak jako „screeningový“ test, a také k vyloučení použití méně stabilního oleje (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.3.6 Obsah volných mastných kyselin

Obsah volných mastných kyselin (FFA) je nejčastěji používaný test. FFA je přední metoda pro vyhodnocování jakosti fritovacího oleje. Obsah FFA nebo procenta FFA jsou vyjádřené jako olejová kyselina (ale někdy jako palmitová pro palmový olej). Každé kyselé sloučeniny v oleji jsou do stanovení zahrnuty. Kyselina citrónová přidána do rafinovaného oleje s kovovými chelatačními činidly zvýší tedy zdánlivě obsah mastných kyselin. Tato komplikace musí být předpokládána, pokud se zdá, že má vzorek moc vysoký obsah FFA. Během smažení je stálý růst vzniku FFA přičítán částečně hydrolyze a částečně karboxylovým skupinám obsaženým v polymerních produktech smažení. Kyselost je tvořena převážně hydrolyzou triacylglycerolů, která je podporována obsahem vody v potravině a oxidací nebo reakcí s vodou tvořené v oleji během dalšího průběhu degradačních reakcí (Sahin and Sumnu, 2009).

Při použití této metody je třeba vzít v úvahu několik faktorů. Úroveň FFA zjištěná ve fritovacím oleji je tvořena nejen vznikajícími FFA při smažení, ale také úrovní kyselosti oleje ještě před ohřevem. FFA vznikají při smažení hydrolyzou a oxidací. Úroveň těchto procesů se liší v závislosti na mnoha faktorech, včetně používaného typu rostlinného oleje a počáteční FFA úrovní. Tvorba FFA se může v průběhu času měnit v rámci téže operace. Metody používané pro stanovení FFA neumožňují rozlišení mezi FFA tvořenými hydrolyzou a tvořenými oxidací. Použití FFA samostatně nemůže tedy přesně určit, kdy by měl být olej na smažení zlikvidován nebo ještě dále zachován (Sahin and Sumnu, 2009).

3.5.3.7 Viskozita

Viskozita určuje množství oleje, které se vstřebá do smaženého produktu a tím odejde z fritézy. Má tedy významnou roli při vstřebávání oleje a přijímání oxidovaných produktů ze smažených potravin. Při oxidaci urychlené teplem se viskozita postupně zvyšuje. Produkty oxidace zahrnují aldehydy, ketony, uhlovodíky a mnoho polymerních sloučenin. Jejich vznik vede ke změnám viskozity a přenosu tepla (Sahin and Sumnu, 2009). Blumenthal (1991) uvedl, že míra nárůstu viskozity se vyrovná rychlosti tvorby polymerů. Navíc viskozita se mění s teplotou. Kyselina linolová a linolenová jsou mimořádně citlivé na

oxidaci a při působení tepla se rozkládají a tvoří polární a polymerní sloučeniny, což vede ke zvýšení viskozity fritovacího oleje (Razali and Bardi 2003).

3.5.3.8 Bod zakouření

Bod zakouření je teplota, při které začíná tuk nepřetržitě kouřit a tento kouř může být považován za modravý. Modravý kouř je údaj o chemickém rozložení tuku na glycerol a volné mastné kyseliny. Glycerol je pak dále rozkládán na akrolein (2-propanal), který je jedním z hlavních prvků modravého kouře. Bod zakouření je velmi závislý na obsahu volných mastných kyselin. Vliv stupně nenasycenosti je minimální, ale délka řetězce volných mastných kyselin má vliv významný. Tuky obsahující mastné kyseliny s krátkými řetězci (např. laurová kyselina) mají nižší bod zakouření, než tuky s převahou volných mastných kyselin s delšími řetězci. Obecným pravidlem je, že čím vyšší je bod zakouření, tím je tuk na smažení vhodnější. Tuky s bodem zakouření pod 200 °C nejsou na smažení vhodné. Výpar těkavých aldehydů z tuku roste s teplotou, dokud tuk nedosáhne bodu zakouření, od tohoto bodu se množství výparů zvyšuje strměji. Toto zjištění je velmi důležité a vede k tomu, že smažicí teplota jakéhokoli používaného tuku by měla být stanovena pod teplotou jeho bodu zakouření, jinak se výpar potenciálně toxických aldehydů významně zvýší (Kattagadda et al., 2010).

3.5.3.9 Polární sloučeniny a polymery

Mnoho výzkumníků považuje měření polárních sloučenin za jednu z nejdůležitějších zkoušek a je považována za jednu z nejspolehlivějších indikátorů měření degradace oleje. Několik evropských zemí, které prošly zvláštními zákony a předpisy týkající se potravinářského oleje používaného ke smažení, si stanovilo maximální úroveň polárních sloučenin na 25 %. V některých zemích je maximální obsah polárních sloučenin stanoven mezi 20 % a 27 %. Romero et al. (1999) používají dvě rovnice (lineární a logaritmické) pro odhad počtu smažicích operací před kritickým obsahem polárních sloučenin dosažených během smažení v oleji s častým doplňováním čerstvým olejem v množství ztraceném během smažicí operace. Logaritmické rovnice dokáží definovat změnu přesněji, protože polární sloučeniny mají tendenci se stabilizovat po určitém počtu smažicích operací. Když se ale při smažení nedoplňuje čerstvý olej, je lineární rovnice vhodnější, protože polární sloučeniny se stále zvyšují až do konce smažení (Tsaknis a Lalas 2002). Polymery tvoří jednu ze skupin

polárních sloučenin, které se tvoří při vysokých teplotách během smažení a jsou skupinou nejhodnější. Polyenové mastné kyseliny mají větší tendenci k polymeraci než monoenové mastné kyseliny. Vzniká vyšší podíl oxidovaných monomerů, které jsou druhou nejdůležitější skupinou polárních sloučenin (Benedito et al., 2007).

Tmavé povlaky tvořené na stěnách fritézy během smažení jsou polymerní materiály. Jsou chemickým ukazatelem degradace oleje, ale nejsou použitelné pro sledování kvality potravin (Blumenthal 1991).

Dva typy polymerů se tvoří v oleji během smažení, oxidační a tepelné polymery. Oxidační polymery jsou tvořeny autooxidací. Tyto oxidační polymery nejsou vždy příčinou nežádoucí chuti smažených potravin, ale mohou rozložit během skladování smažených výrobků. Ke vzniku tepelných polymerů dochází vlivem teploty za přístupu, nebo bez přístupu kyslíku, v důsledku použití příliš vysoké teploty a příliš dlouhého času smažení. Teplota může štěpit molekuly oleje nebo mastné kyseliny. Tyto rozštěpené sloučeniny pak spolu navzájem reagují za tvorby velkých molekul a ty pak dodají smaženým potravinám hořkou pachut' (Tsaknis a Lalas 2002).

3.5.3.10 Barva

Barva oleje je používána jako index jakosti oleje. Barva rostlinného oleje se mění výrazně při zhoršování jeho kvality během smažení. Ztmavnutí se připisuje nenasyceným karbonylovým sloučeninám nebo nepolárním sloučeninám potravin solubilizovaných v oleji. Změna barvy je výsledkem rozptýlení pigmentů do oleje během smažení (Lalas et al., 2006).

Byla vytvořena řada metod pro měření barvy rostlinných olejů, jako jsou techniky používající Wenssonův kolorimetr a spektrofotometrická indexní metoda. Jak uvádí Blumenthal (1991), červená barva volně koreluje s kombinací oxidovaných mastných kyselin a pyrolytických oxidačních produktů. Žlutá barva je obvykle způsobena kombinací peroxidů a aldehydů a také souvisí s karotenoidy a jinými sloučeninami. Modrá barva je spojena s odparem vody a jemných částic rozptýlených v oleji (Porter et al., 2006).

3.5.3.11 Senzorické hodnocení

Žluknutí vytváří nepříjemné pachy a chutě v potravinách způsobené rozkladem tuků. Konečným posouzením pro žluknutí musí být chuť, protože měří to, co spotřebitel vnímá. Jak je již uvedeno výše, tepelné polymery mohou být detekovány odbornými posuzovateli ve

smažených potravinách, protože způsobují hořkou pachut' smažených potravin (Sahin and Sumnu, 2009).

3.6 Inhibitory oxidace

Inhibitory oxidace jsou všechny látky, které snižují rychlost oxidace. Patří k nim antioxidanty, synergisty, chelatovné látky, a sloučeniny rozkládající hydroperoxy neradikálovou cestou. Také látky stabilizující hydroperoxy mohou snižovat reakční rychlost, protože brzdí tvorbu volných radikálů (Velíšek, 1999).

3.6.1 Antioxidanty

Antioxidanty jsou látky, které mohou reagovat s volnými radikály autooxidačního řetězce, hlavně s peroxylovými radikály. Při reakci se vytvoří hydroperoxid nebo jiný neradikálový lipidový produkt. Antioxidant přejde do formy volného radikálu, který bývá dosti stálý, takže není schopný pokračovat v autooxidační reakci. Úloha antioxidantu spočívá ve zkrácení autooxidačního řetězce a zvýšení rychlosti terminačních reakcí. Při reakci se antioxidant spotřebovává, když je všechn spotřebován, probíhá autooxidační reakce tak jakoby žádný antioxidant nebyl přítomen. Antioxidanty nemohou úplně zastavit autooxidační reakci, jen ji zpomalit. Nejčastěji používanými antioxidanty jsou fenolové deriváty, které jsou substituovány dvěma nebo třemi fenolovými skupinami v ortho- nebo para- poloze. Syntetické antioxidanty jsou většinou substituovány v para - poloze, protože jsou tak méně toxické. Přírodní antioxidanty jsou většinou substituovány v ortho - poloze, proto jsou účinnější. V přírodních tucích a olejích bývají přítomny přirozené antioxidanty nejčastěji tokoferoly. K dalším běžným přírodním antioxidantům patří fenolové sloučeniny (Pokorný and Gordon, 2001).

Antioxidanty jsou používány již více než 50 let k ochraně olejů a tuků před oxidačním poškozením. V současné době, butylhydroxyanisol (BHA) a butylhydroxytoluen (BHT) jsou dva syntetické antioxidanty běžně používané v prodáváných jedlých olejích. Tyto syntetické antioxidanty jsou stále hojně používány i přesto, že existují pochybnosti o jejich bezpečnosti. V některých zemích je používání syntetických antioxidantů napadáno nebo dokonce zakázáno. Proto se stále více studií zaměřuje spíše na přírodní antioxidanty. I díky tomu, že nedávné studie ukázaly, že použití přírodních antioxidantů například z rozmarýnu,

jsou mnohem účinnější v inhibici oxidace než syntetické BHA a BHT. Rozmarýn a šalvěj jsou zdrojem přírodních antioxidantů, které byly podrobně zkoumány, a osvědčily se při stabilizaci oleje na smažení. Rozmarýn i šalvěj mají velmi dobrou tepelnou odolnost a silné antioxidační účinky (Jaswirl et al., 2000).

Irwandi and Che Man (1999) zjistili, že přidáním rozmarýnu a šalvěje do palmového oleje se zvýší přijatelnost smažených produktů. Dále prokázaly, že kyselina citrónová má také určitou antioxidační schopnost. Kyselina citrónová spolu s rozmarýnem a šalvějí, vykazovaly synergistický efekt a zachovaly složení mastných kyselin v palmovém oleji, při jeho opakovaném smažení. Nejvíce přijatelné smažené bramborové hranolky byly ty smažené v oleji, který obsahoval kombinaci 0,059 % extrakt z rozmarýnu, 0,063 % extrakt ze šalvěje a 0,028 % kyseliny citrónové. Přírodní antioxidanty významně snížily oxidaci oleje používaného ke smažení a přispěly k lepší sensorické přijatelnosti smažených bramborových hranolek (Jaswirl et al., 2000).

3.6.2 Synergisté

Jako synergisty označujeme látky, které nemají antioxidační aktivitu, ale jsou schopny zvyšovat účinnost fenolových a jiných antioxidantů. K nejrozšířenějším synergistům patří vícesytné kyseliny, např. citrónová, vinná, jablečná, askorbová kyselina nebo kyselina fosforečná. Tyto látky nejsou příliš rozpustné v tucích, proto se často využívají jejich lipofilnější deriváty, např. estery askorbové kyseliny, nebo fosfolipidy místo kyseliny fosforečné (Velíšek, 1999).

Mechanismus působení synergistů není dosud zcela objasněn a asi není ani jednotný. Částečně může jít o urychlení neradikálového rozkladu lipidových hydroperoxidů, částečně o regeneraci antioxidantů, částečně o vazbu prooxidantů do neaktivních komplexů (Jaswirl et al., 2000).

3.7 Ateroskleróza

Vysoká spotřeba nasycených tuků vede ke vzniku aterosklerózy. Například palmový olej běžně konzumovaný v Malajsii obsahuje 50 % nenasycených tuku a 50 % nasycených tuků. Čerstvý palmový olej obsahuje antioxidanty tokoferoly a tokotrienoly. Antioxidační účinek tokotrienolů je 40 - 60 x vyšší než tokoferolů. Opakované zahřívání oleje zvyšuje

oxidaci lipidů a snižuje antioxidační vlastnosti olejů, což vede ke vzniku volných radikálů. Smažení je běžně používaný typ úpravy potravin. Ve snaze ušetřit náklady jsou oleje používány opakovaně. Opakované používání olejů pro smažení může přinést škodlivé účinky a rozvíjet vznik aterosklerózy (Dutta and Dutta, 2003).

Ateroskleróza je chronické progresivní onemocnění, které způsobuje kornatění tepen ukládáním tukových buněk, především cholesterolu, do stěny tepny a tím ke změně cévní stěny. V důsledku ukládání těchto tukových buněk dochází k zúžení stěny tepny, snížení její pružnosti a může se omezit tok krve. Orgány nejsou zásobeny dostatečně kyslíkem a může dojít k jejich poškození. Ateroskleróza vede k řadě dalších onemocnění např. k ischemické chorobě srdeční. Ateroskleróza představuje významný zdravotní problém především ve vyspělých zemích. Toto chronické zánětlivé onemocnění tepenné stěny je hlavní příčinou nemoci a úmrtnosti z kardiovaskulárního onemocnění ve většině zemí (Akoh and Min, 2002).

Existuje mnoho faktorů, které tento proces urychlují. Zásadní pro její rozvoj je nadměrný příjem potravy, tím zvýšený celkový cholesterol a LDL cholesterol. Velké množství studií uvedlo oxidaci LDL cholesterolu jako jeden z hlavních mechanismů pro rozvoj aterosklerózy (Dutta and Dutta, 2003).

Cholesterol přijímaný ve stravě je snadno vstřebáván, ale problémy mohou nastat při transportu cholesterolu od střevní stěny lymfatickým a krevním oběhem. Při nadměrném transportu cholesterolu v lipoproteidech s nízkou hustotou (LDL) je nebezpečí vylučování lipidů, což způsobuje zdravotní komplikace (Velíšek, 1999). Proto se doporučuje, aby příjem cholesterolu ve stravě nepřesahoval 300 mg denně.

Prevenčí proti ateroskleróze je zdravý životní styl, omezení konzumace tučných a sladkých potravin, zvýšení množství vlákniny v potravě, nahrazování živočišných tuků rostlinnými, zvláště za studena lisovanými.

Během posledních let velké množství studií uvedlo, že antioxidanty obsažené v dietě mohou snižovat riziko vzniku aterosklerózy. Snižovat oxidační stres a inhibovat oxidaci LDL cholesterolu. Předpokládá se, že vitamin E je jedna z látek, mající značný zdravotní přínos při snižování rizika kardiovaskulárních onemocnění (Capote et al., 2007).

3.7.1 Vitamin E

Pod pojmem vitamin E je zahrnuto osm odlišných forem vitaminu: α -, β -, γ - a δ - tokoferol a α -, β -, γ - a δ -tokotrienol (Machlin, 1980). Vitamin E je obsažen v potravinách ve

čtyřech hlavních formách, α -, β -, γ - a δ -tokoferol. γ -Tokoferol je hlavním tokoferolem přítomným v západní dietě (Brigelius–Flohé et al., 2002), α -tokoferol je důležitým antioxidantem rozpustným v tucích (Lindmark–Månsson and Åkesson, 2000). Vysoké koncentrace antioxidantů, včetně α -tokoferolu, jsou spojovány se snížením rizika vzniku poruch spojených s volnými radikály, jako je ateroskleróza, rakovina, šedý zákal a poškození buněk spojené s ischemií či reperfuzí (Ricciarelli et al., 1998; Kaul et al., 2001) a se snížením rizika vzniku ischemické choroby srdeční (Scheider et al., 1997). Proto je vitamin E všeobecně podporován pro jeho užitečnost při prevenci chorob pravděpodobně spojených s oxidativním stresem či při jejich zmírnění. Pozitivní účinky velkých dávek vitaminu E byly zaznamenány u kardiovaskulárních onemocnění, rakoviny, chronických zánětů, Alzheimerovy a Parkinsonovy choroby (Brigelius–Flohé et al., 2002). Nedávné klinické studie prokázaly, že v tuku rozpustné vitaminy A a E mohou pomoci při prevenci některých druhů rakovinných onemocnění (Capote et al., 2007). Nedostatek vitaminu E je obvykle spojen s malabsorpcí tuku a u lidí se vyskytuje velmi vzácně. Nedostatek se vyznačuje hemolýzou erytrocytů a dlouhodobý nedostatek může způsobit neuromuskulární disfunkci. Hypervitaminóza u tohoto vitaminu není běžná. (Ball, 2004). Hlavním potravinovým zdrojem tohoto vitaminu jsou polynenasycené rostlinné oleje a výrobky z nich odvozené jako jsou například margariny a salátové dresinky. Vitamin E je relativně stabilní při teplotě 100 °C, ale při vyšších teplotách je zničen (Fox a McSweeney, 1998).

4. Závěr

S použitím uvedených zdrojů byla vypracována literární rešerše na téma tvorba oxidačních produktů triacylglycerolů a sterolů během tepelného namáhání lipidů z hlediska hygienické kvality. V této práci byl uveden mechanismus vzniku oxidačních produktů triacylglycerolů a sterolů a jejich možné účinky na lidské zdraví.

V rešerši je rozebírána jedna z nejpoužívanějších metod úpravy potravin dnešní doby, kterou je smažení. Smažení propůjčuje potravině typické sensorické vlastnosti, avšak při nesprávném nastavení času, teploty, nedostatečnému obměňování smažicího tuku, se při něm mohou tvořit látky s negativním dopadem na zdraví konzumenta. Z tohoto důvodu je velice důležité věnovat pozornost výběru vhodné tepelné úpravy pro různé druhy potravin. K přípravě je vhodné zvolit nejnižší možnou teplotu v kombinaci s nejkratším možným časem, kterých je zapotřebí k dosažení optimálních technologických vlastností potravin.

5. Seznam použité literatury

Akhon, C. C., Min, D. B. 2002. Food Lipids: chemistry, nutrition and biotechnology. Marcel Dekker. New York. 1005 p. ISBN 0-8247-0749-4.

Alaejos, M. T., Pino, V., Alfonso, A. M. 2008. Metabolism and toxicology of heterocyclic aromatic amines when consumed in diet: Influence of the genetic susceptibility to develop human cancer. Food Research International. 41. 327 - 340.

Alvis, A., Vélez, C., Rada-Mendoza, M., Villamiel, M., Villada, H. S. 2009. Heat transfer coefficient dutiny deep-fat frying. Food control. 20. 321 - 325.

Amrein, T. M., Bachmann, S., Noti, A., Biedermann, M., Barbosa, M. F., Biederman-Brem, S. 2003. Potential of acrylamide formation, sugars, and free asparagine in potatoes: a comparison of cultivars and farming systems. Journal of Agriculture and Food Chemistry. 51(18). 5556 - 5560.

Andersson, S. W., Skinner, J., Ellegard, L., Welch, A. A., Bingham, S., Mulligan, A., Andersson, H., Khaw, K. T., 2004. Intake of dietary plant sterols is inversely related to serum cholesterol concentration in men and women in the EPIC Norfolk population: a cross-sectional study. Europe Journal Clinical Nutrition. 58. 1378 - 1385.

Ball, G. F. M. 2004. Vitamins- Their Role in Human Body. Blackwell Publishing Ltd. And Blackwell Publishing Company. London. 429 s. ISBN 0-632-06478-1.

Becalski, A., Lau, B. P. Y., Lewis, D., Seaman, S. W. 2003. Acrylamide in foods: occurrence, sources, and modeling. Journal of Agriculture and Food Chemistry. 51(3). 802 - 808.

Benedito, J., Garcia-Perez, J. V., Dobarganes, M. C., Mulet, A. 2007. Rapid evaluation of frying oil degradation using ultrasonic technology. Food Research International. 40. 406 - 414.

- Biedermann-Brem, S., Noti, A., Grob, K., Imhof, D., Bazzocco, D., & Pfefferle, A. 2003. How much reducing sugar may potatoes contain to avoid excessive acrylamide formation during roasting and baking? *European Food Research and Technology*. 217(5). 369 - 373.
- Blumenthal, M. M. 1991. A new look at the chemistry and physical of deep-fat frying. *Food technology*. 45. 68 - 71.
- Brigelius-Flohé, R., Kelly, F. J., Salonen, J. T., Neuzil, J., Zingg, J. - M., Azzi, A. 2002. The European perspective on vitamin E: current knowledge and future research. *American Journal of Clinical Nutrition*. 76 (4). 703 - 716.
- Brufau, G., Canela, M. A., Rafecas, M., 2008. Phytosterols: physiologic and metabolit aspects related to cholesterol-lowering properties. *Nutrition Research*. 28. 217 - 225.
- Capote, F. P., Jiménez, J. R., Granadoz, J. M., de Castro, M. D. L. 2007. Identification and detrmination of fat soluble vitamins and metabolites in human serum by liquid chromatograpy / triple quadrupole mass spectrometry with multiple reaction monitoring. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 21. 1745 - 1754.
- Clark, W. L. Serbia, G. W. 1991. Safety aspects of frying fats and oils. *Food Technology*. 45 (2). 84 - 94.
- Conchillo, A., Ansorena, D., Astiasaran, I., 2005. Intensity of lipid oxidation and formation of cholesterol oxidation products during frozen storage of raw and cooked chicken. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 85. 141 - 146.
- D'Evoli, L., Huikko, L., Lampi, A. M., Lucarini, M., Lombardi-Boccia, G., Nicoli, S., Piironen, V., 2006. Influence of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) on plant sterol oxidation in extra virgin olive oil. *Mol. Nutrition Food Research*. 50. 818 – 823.
- Dutta, A., Dutta S. K. 2003. Vitamin E and its role in the prevention of atherosclerosis and carcinogenesis. *Journal of the American College of Nutrition*. 22. 258 - 268.

- Echarte, M., Ansorena, D., Astiasaran, I., 2003. Consequences of microwave heating and frying on the lipid fraction of chicken and beef patties. *Journal Agriculture Food Chemistry*. 51 (20). 5941 - 5945.
- Eiserich, J. P., Macku, C., Shibamoto, T. 1992. Volatile antioxidants formed from an L-cysteine/D-glucose Miliard model systém. *Journal of the Agriculture and Food Chemistry*. 40. 1982 - 8.
- Farkas, B. E., Singh, R. P., Rumsey, T. R. 1996. Modeling heat and mass transfer in immersion frying. I. Model development. *Journal of Food Engineering*. 29 (2). 211 - 226.
- Fox, P. F., McSweeney, P. L. H. 1998. *Dairy Chemistry and Biochemistry*. Blackie academic & professional. London. 478 p. ISBN: 0-412-72000-0.
- Friedman, M., 2003. Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51. 4504 - 4526.
- Fujisaki, M., Endo, Y., Fujimoto, K. 2002. Retardation of volatile aldehyde formation in the exhaust of frying oil by heating under low oxygen atmospheres. *Journal of American Oil Chemistry Society*. 79. 909 - 914.
- Fullana, A., Carbonell-Barrachina, A. A., Sidhu, S. 2004. Comparison of volatile aldehydes present in the cooking fumes of extra virgin olive, olive, and vanilla oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52. 5207 - 5214.
- Galdovič, N., Zupančič-Kralj, L., Plavec, J. 1997. Determination of primary oxidation products of linolei acid and triacylglycerols. *Journal of chromatography A*. 767. 63 - 68.
- Granda, C., Moreira, R. G. 2005. Kinetics of acrylamide formation during traditional and vacuum frying of potato chips. *Journal of Food Process Engineering*. 28 (5). 478 - 493.
- Guardiola, F., Codony, R., Addis, P. B., Rafecas, M., Boatella, J. 1996. Biological effects of oxysterols: current status. *Food Chemistry Toxikology*. 34 (2). 193 - 211.

Guillén, M. D., Uriarte, P. S. 2012. Aldehyde contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated α , β unsaturated aldehydes. *Food Chemistry*. 131. 915 - 926.

Hein, M., Henning, H., Isengard, H. 1998. Determination of total polar parts with new methods for the quality survey of frying fats and oils. *Talanta*. 47. 447 - 454

Hovenkamp, E., Demonty, I., Plat, J., Lutjohann, D., Mensink, R. P., Trautwein, E. A. 2008. Biological effects of oxidized phytosterols: a review of the current knowledge. *Progress Lipid Research*. 47 (1). 37 - 49.

Hur, S. J., Park G. B., Joo S. T. 2007. Formation of cholesterol oxidation products (COPs) in animal products. *Food Control*. 18. 939 – 947.

Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Zoidis, E., Tsaknis, J. 2006. Physicochemical changes of olive oil and selected vegetable oil during frying. *Journal of Food Lipids*. 13. 27 - 35.

Irwandi, J., Che Man, Y. B. 1999. Use optimization of natural antioxidants in refined, bleached and deodorized palm olein during repeated deep-fat frying using response surface methodology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 76 (3). 341 - 348.

Jaswir, I., Che Man, I. B., Kitts, D. D. 2000. Use for natural antioxidants in refined palm olein during repeated deep-fat frying. *Food Research International*. 33. 501 - 508.

Johnsson, L., Dutta, P. C., 2006. Determination of phytosterol oxides in some food products by using an optimized transesterification method. *Food Chemistry*. 97 (4). 606 - 613

Jung, M. Y., Choi, D. S., Ju, J. W. 2003. A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in French fries. *Journal of Food Science*. 68. 1287 - 1290.

Katan, M. B., Grundy, S. M., Jones, P., Law, M., Miettinen, T., Paoletti, R. 2003. Efficacy and safety of plant stanols and sterols in the management of blood cholesterol

levels. Mayo Clinic Process. 78. 965 - 978.

Katragadda, H. R., Fullana, A., Sidhu, S., Carbonell-Barrachina, A. A. 2010. Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils. Food Chemistry. 120. 59 - 65.

Kaul, N., Devaraj, S., Jialal, I. 2001. Alpha - tocopherol and atherosclerosis. Experimental Biology and Medicine. 226 (1). 5 - 12.

Kemmo, S., Soupas, L., Lampi, A. M., Piironen, V. 2005. Formation and decomposition of stigmaterol hydroperoxides and secondary oxidation products during thermo-oxidation. Europe Journal of Lipid Science Technology. 107. 805 - 814.

Kitts, D. D., Jones, P. H. J. 1996. Dietary fats: discriminative partitioning for energy and synthesis of triacylglycerides. Food Research International. 29. 57 - 69.

Klassen, R. D., Lewis, D., Lau B. P. Y., Sen, N. P. 2002. Heterocyclic aromatic amines in cooked hamburgers and chicken obtained from local fast food outlets in the Ottawa region. Food Research International. 35. 837 - 847.

Kocak, D., Ozel, M. Z., Gogus, F., Hamilton, J. F., Lewis, A. C. 2012. Determination of volatile nitrosamines in grilled lamb and vegetables using comprehensive gas chromatography – Nitrogen chemiluminescence detection. Food Chemistry. 135. 2215 - 2220.

Kuhlmann, K., Lindtner, O., Bauch, A., Ritter, G., Woemer, B., Niemann, B. 2005. Simulation of prospective phytosterol intake in Germany by novel functional foods. Br. Journal Nutrition. 93. 377 - 385.

Lalas, S., Gortzi, O., Tsaknis, J., 2006. Frying stability of Moringa stenopetala seed oil. Plant foods for Human Nutrition 61. 99 - 108.

Lindmark–Månsson, H., Åkesson, B. 2000. Antioxidative factors in milk. Journal of Nutrition. 84 (1). 103 - 110.

Machlin, L. J. 1980. Vitamin E: A Comprehensive Treatise. Marcel Dekker. USA. 660 p. ISBN: 9780824768423.

Matthäus, B. W., 1996. Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Rancimat and conductivity and chemiluminescence measurements. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 73. 1039 - 43.

Meacher, D. M., Menzel, D. B. 1999. Glutathione depletion in lung cells by low molecular-weight aldehydes. *Cell Biology and Toxicology*. 15. 163 - 171.

Moreira, J. A., Millar, J. G. 2005. Short and simple syntheses of 4-oxo-(E)-2-hexenal and homologs: Pheromone components and defensive compounds of Hemiptera. *Journal of Chemical Ecology*. 31. 965 - 968.

Otaegui-Arrazola, A., Menendez-Carreno, M., Ansorena, D., Astiasaran, I. 2010 Oxysterols: A world to explore. *Food and Chemical Toxicology*. 48. 3289 - 3303.

Paul, S., Mittal, G. S. 1996. Dynamics of Fat/Oil Degradation during Frying Based on Optical Properties. *Journal of Food Engineering*. 30. 389 - 403.

Pedreschi, F., Bustos, O., Mery, D., Moyano, P., Kaack, K., Granby, K. 2007. Color kinetics and acrylamide formation in NaCl soaked potato chips. *Journal of Food Engineering*. 79 (3). 989 - 997.

Pedreschi, F., Moyano, P., Kaack, K., & Granby, K. 2005. Color changes and acrylamide formation in fried potato slices. *Food Research International*. 38(1). 1 - 9.

Pedreschi, F., Kaack, K., Granby, K. 2006. Acrylamide content and color development in fried potato strips. *Food Research International*. 39. 40 - 46.

Pokorný, J., Gordon, M. H. 2001. Antioxidants in food: practical applications. CRC press. Woodhead Publishing Limited. Boca Raton; Cambridge. 380 p. ISBN: 0-8493-1222-1.

- Poli, G., Sottero, B., Gargiulo, S., Leonarduzzi, G. 2009. Cholesterol oxidation products in the vascular remodeling due to atherosclerosis. *Mol. Aspects Medical*. 30 (3). 180 - 189.
- Potter, W. L., Conca, K. R., Yeomans, W. G., Diotte, A., Lynch, A., Tate, J. 2006. Modification of maillard browning in microwaved glucose/glycine model system by water-soluble natural antioxidant and food containing them. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 83. 697 - 705.
- Razali, I., Bardi, M. 2003. Oil absorption, polymer and polar compounds formation during deep-fat frying of French fries in vegetable oils. *Palm Oil Developments*. 38. 11 - 15.
- Ricciarelli, R., Tasinato, A., Clément, S., Özer, N. K., Boscoboinik, D., Azzi, A. 1998. alpha - Tocopherol specifically inactivates cellular protein kinase C alpha by changing its phosphorylation state. *Biochemical Journal*. 334. 243 - 249.
- Romani, S., Bacchiocca, M., Rocculi, P., Dalla Rosa, M. 2009. Influence of frying conditions on acrylamide content and other quality characteristics of French fries. *Journal of Food Composition and Analysis*. 22. 582 - 588.
- Romero, A., Cesta, C., Sanchez-Muniz, F. J. 1999. Does frequent replenishment with fresh monoenoic oil permit the frying of potatoes indefinitely? *Journal of the Agriculture and Food Chemistry*. 47. 1168 - 73.
- Rosen, J., Hellenäs, K. E. 2002. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analyst*. 127. 880 - 882.
- Sahin, S., Sumnu, S. G. 2009. *Advances in deep-fat frying of foods*. Taylor & Francis Group, LLC. 310 p. ISBN 978-1-4200-5558-0.
- Salen, G., Shefer, S., Nguyen, L., Ness, G .C., Tint, G.S., Shore, V. 1992. Sitosterolemia. *Journal of Lipid Research*. 33. 945 - 955.

- Serpen, A., Gökmen, V. 2009. Evaluation of the Maillard reaction in potato crisps by acrylamide, antioxidant capacity and color. *Journal of Food Composition and Analysis*. 22. 589 - 595.
- Scheider W. L., Hershey, L. A., Vena, J. E., Holmlund, T., Marshall, J. R., Freudenheim, J. L. 1997. Dietary antioxidants and other dietary factors in the etiology of Parkinson's disease. *Movement Disorders*. 12 (2). 190 - 196.
- Soupas, L., Juntuned, L., Lampi, A. M., Piironen, V. 2004. Effects of sterol structure, temperature, and lipid medium on phytosterol oxidation. *Journal of the Agriculture and Food Chemistry* 52. 6485 – 6491.
- Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Eriksson, S., Tornqvist, M. 2002. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50. 4998 – 5006.
- Tsaknis, J., Lalas, S. 2002. Stability during frying of *Moringa oleifera* seed oil variety „Periyakulam 1“. *Journal of Food Composition and Analysis*. 15. 79 - 101.
- Tyagi, V. K., Vasishtha, A. K. 1996. Changes in characteristics and composition of oils during deep fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 73. 499 - 506.
- Ubhayasekera, S.J.K.A., Tres, A., Codony, R., Dutta, P. C. 2010. Effects of different levels of trans fatty acids and oxidised lipids in diet on cholesterol and cholesterol oxidation products formation in rabbit. *Food Chemistry*. 121 (4). 1198 - 1202.
- Velišek, J. 1999. *Chemie potravin*. 1sv. OSSIS. Tábor. 352 s. ISBN: 80-902391-3-7.
- Warner, K., Neff, W. E., Byrdwell, W. C., Gardner, H. V. 2001. Effect of oleic and linoleic acids in the production of deep fried odor in heated triolein and trilinolein. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 49. 899 - 906.
- White, P. J. 1991. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food Technology*. 45. 75 - 80.

Xu, G., Guan, L., Sun, J., Chen, Z. Y. 2009. Oxidation of cholesterol and b-sitosterol and prevention by natural antioxidants. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 57 (19). 9284 - 9292.

Yurchenko, S., Molder, U. 2006. Volatile N-nitrosamines in various fish products. *Food Chemistry*. 96. 325 - 333.

Zhu, X., Wang, K., Zhu, J., Koga, M. 2001. Analysis of cooking oil fumes by ultraviolet spectrometry and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49. 4790 - 4794.

6. Seznam použitých zkratk

- SOP** oxidační produkty sterolů
- COP** oxidační produkty cholesterolu
- POP** oxidační produkty fytoosterolů
- NDMA** N-nitrosodimethylamin
- NDEA** N-nitrosodiethylamin
- HAA** heterocyklické aromatické aminy
- PUFA** polynenasycené mastné kyseliny
- FFA** volné mastné kyseliny