

IDENTIFIKACE ROSTLINNÝCH OLEJŮ

IDENTIFICATION OF VEGETABLE OILS

Jana KRYKORKOVÁ, Dagmar URBANOVÁ
jana.krykorkova@ioolb.izscr.cz

Abstract

The identification of substances of unknown composition in different environmental samples is one of the main activities of the chemical laboratory of Population Protection Institute. For this purpose, the laboratory has developed standard operating procedures. However, there are cases where established procedures can not be used to identify substances. One such case was the request for the identification of vegetable oils in the samples, namely a sample of contaminated water and a sample from a fire place. This paper deals with the verification of the methods described in the literature based on gas chromatography with mass detection. Before analysis sample modification is necessary. Sample processing consists in two steps, the extraction in a suitable solvent with subsequent derivatization. This paper summarizes the results of experimental works including their use in the analysis of real samples.

Key words

Gas chromatography with mass detection, extraction, derivatization, vegetable oils, fatty acids, identification.

1 ÚVOD

Jedním z hlavních úkolů chemických laboratoří HZS ČR je identifikace látek neznámého složení, identifikace akcelorantů hoření, analýza kontaminantů vzorků životního prostředí. Pro tyto činnosti mají laboratoře zpracovány a ověřeny analytické postupy. Vzhledem k rozmanitosti vzorků se mohou vyskytnout případy, pro které zavedené postupy nelze použít, pro které je nezbytná zvláštní úprava vzorků či změna parametrů měření použitého analytického postupu. Takovými typickými případy jsou identifikace a stanovení obsahu methanolu v alkoholických nápojích v období methanolové aféry a v poslední době identifikace rostlinných olejů ve vodách či vzorcích z požáru.

Přestože rostlinné oleje nepatří mezi toxické látky, jejich identifikace ve vzorcích životního prostředí, především ve vodách a ve vzorcích z požáru, je opodstatněná.

V případě úniku olejů do vodních toků již poměrně nízké koncentrace okolo 0,1 g/l mohou způsobit zákal, který zabraňuje pronikání světla, narušuje růst rostlin, případně způsobuje onemocnění žaber některých druhů ryb. V případě rozsáhlejší kontaminace lehčí oleje vytvoří na hladině olejovité skvrny, které zamezují přístupu vzdušného kyslíku do vody a tím znemožňují samočisticí pochody ve vodě. Nejčastějším zdrojem kontaminace vod jsou domácnosti, kdy největší znečištění hrozí při likvidaci použitých olejů jejich vylitím do vodovodních odpadů. Jeden litr oleje, což je asi tak čtrnáctidenní spotřeba v běžné domácnosti, může znehodnotit téměř 1 milion litrů vody.

Z požárního hlediska se jedná o látky se sklonem k samovznícení (lněný olej) či k jejich snadnému vznícení. Každoročně dochází v domácnostech, restauračních zařízeních, jídelnách a dalších provozech k požárům způsobeným vzplanutím jedlých rostlinných olejů a tuků při smažení, fritování, pečení či grilování. Podle Statistické ročenky 2016 [1] vydané Ministerstvem vnitra – generálním ředitelstvím HZS ČR bylo evidováno 612 požárů

způsobených vznícením potravin při vaření, z čehož 30 až 40 procent případů je způsobeno právě vznícením jedlých olejů a tuků.

V případě požárů jedlých olejů a tuků je potřeba se zaměřit na dva aspekty, kterými se liší od požárů ostatních kapalin. Prvním je jejich chování při požáru a následném hašení. Rostlinné oleje a tuky jsou na rozdíl od jiných hořlavých látek (jako je např. benzin) při teplotě vzplanutí od 300 do 3 800 °C stále v kapalném stavu [2]. Tento extrémně vysoký teplotní potenciál se mnohem hůř zchladí a nebezpečí opětového vzplanutí je u nich mnohem vyšší. Každá kapka vody, která se dostane do vřícího tuku, zvětší rázem svůj objem až 1 700 krát, tzn. exploduje a rozhodí hořící tuk z nádoby do celého prostoru, čímž dojde k nekontrolovatelnému rozšíření vlastního požáru. Jedná se o zvláštnost všeobecně známou a v oblasti prevence ošetřenou konkrétními normami. Druhou zvláštností požárů rostlinných olejů je analýza vzorků z požářiště za účelem zjištění či potvrzení příčiny požáru. Tento typ vzorků vyžaduje před vlastní analýzou speciální úpravu vzorku, která spočívá v extrakci vzorku do vhodného rozpouštědla s následnou esterifikací.

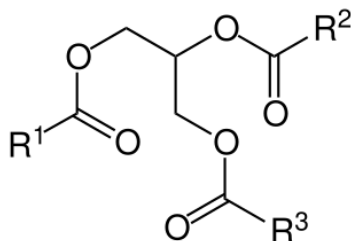
Príspevek je zaměřen na identifikaci rostlinných olejů ve vodných vzorcích, vzorcích z požářiště, jak v pevných vzorcích, tak i v hasebních vodách. Experimentální práce byly ověřovány pro nejrozšířenější, v domácnostech nejčastěji používané rostlinné oleje.

2 ROSTLINNÉ OLEJE

2.1 Složení rostlinných olejů

2.1.1 Lipidy

Rostlinné oleje spadají do skupiny homolipidů, neboli jednoduchých lipidů, což jsou přírodní látky živočišného i rostlinného původu. Chemicky se jedná o estery vyšších karboxylových kyselin (nasycených i nenasycených). Přesněji řečeno se jedná o deriváty mastných kyselin jednosytného nebo trojsytného alkoholu, především o triglyceridy (nebo triacylglyceridy), kde je glycerol esterifikován třemi mastnými kyselinami, s obecným chemickým složením uvedeným na obr. 1.

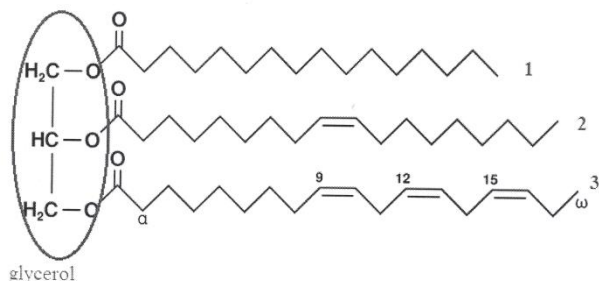


Obr. 1
Obecně triacylglycerid

Z chemického hlediska mají většinou lipidy hydrofobní charakter. Téměř všechny jsou nerozpustné ve vodě a naopak rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech.

2.1.2 Mastné kyseliny

Mastné kyseliny jsou organické alifatické kyseliny se 4 až 26 uhlíky, v rostlinných olejích mají většinou sudý počet uhlíkových atomů v molekule a lineární řetězec. Obvykle se vyskytují v esterifikované formě jako součást lipidů (např. acylglyceroly). Mastné kyseliny jako stavební jednotky lipidů (tuků a olejů) se liší délkou a charakterem uhlovodíkového řetězce. Na obr. 2 je uveden příklad glycerolu esterifikovaného různými mastnými kyselinami.



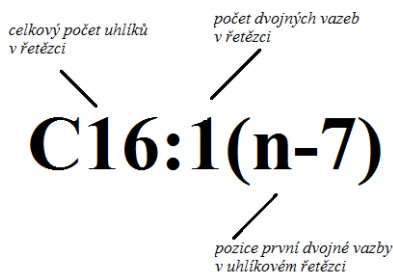
Obr. 2

Glycerol esterifikovaný kyselinou palmitovou – 1, kyselinou olejovou – 2, kyselinou α -linolenovou – 3

Podle počtu uhlíkových atomů v řetězci se dělí na kyseliny s krátkým řetězcem (počet atomů uhlíku < 6), středně dlouhým řetězcem (počet atomů uhlíku 6 – 12), dlouhým řetězcem (počet atomů uhlíku 14 až 20) a velmi dlouhým řetězcem (počet atomů uhlíku > 20). V lipidech se pak nejčastěji vyskytují mastné kyseliny se středně dlouhým a dlouhým řetězcem [3, 4], od kyseliny oktanové C_8 po tetrakosanovou kyselinu C_{24} .

Podle charakteru uhlíkového řetězce se mastné kyseliny dělí na nasycené mastné kyseliny (např. kyselina stearová), nenasycené mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou (monoenoové, např. kyselina olejová), se dvěma dvojnými vazbami (dienové, např. kyselina linolová) a polynasycené s více jak dvěma dvojnými vazbami v řetězci (např. kyselina linolenová).

Vzhledem k velkému počtu mastných kyselin obsažených v olejích a složitosti jejich názvosloví byl navržen zkrácený systém zápisu mastných kyselin [5], viz obrázek 3.



Obr. 3

Zkrácený zápis mastných kyselin

V tabulce 1 je uveden přehled mastných kyselin nejčastěji se vyskytujících v rostlinných olejích včetně zkráceného zápisu, triviálního a IUPAC názvu a sumárního vzorce.

*Tabulka 1
Seznam mastných kyselin*

Označení kyseliny	IUPAC název kyseliny	Triviální název kyseliny	Sumární vzorec
C8:0	Oktanová	Kaprylová	$C_7H_{15}COOH$
C10:0	Dekanová	Kaprinová	$C_9H_{19}COOH$
C12:0	Dodekanová	Laurová	$C_{11}H_{23}COOH$
C14:0	Tetradekanová	Myristová	$C_{13}H_{27}COOH$
C16:0	Hexadekanová	Palmitová	$C_{15}H_{31}COOH$
C16:1(n-7)	cis-9-Hexadecenová	Palmitoolejová	$C_{15}H_{29}COOH$
C18:0	Oktadekanová	Stearová	$C_{17}H_{35}COOH$
C18:1(n-7)	cis-11-Oktadecenová	Vakcenová	$C_{17}H_{33}COOH$
C18:1(n-9)	cis-9-Oktadecenová	Olejová	$C_{17}H_{33}COOH$
C18:1(n-12)	cis-6-Oktadecenová	Petroselinová	$C_{17}H_{33}COOH$
C18:2(n-6)	9,12-Oktadekadienová	Linolová	$C_{17}H_{31}COOH$
C18:3(n-3)	9,12,15-Oktadekatrienová	α -Linolenová	$C_{17}H_{29}COOH$
C20:0	Eikosanová	Arachová	$C_{19}H_{39}COOH$
C20:4(n-6)	5,8,11,14-Eikosatetraenová	Arachidonová	$C_{19}H_{31}COOH$
C20:5(n-3)	5,8,11,14,17-Eikosapentaenová	EPA	$C_{19}H_{29}COOH$
C22:0	Dokosanová	Behenová	$C_{21}H_{43}COOH$
C22:1	Dokosenová	Eruková	$C_{21}H_{41}COOH$
C22:6(n-3)	4,7,10,13,16,19-Dokosahexaenová	DHA	$C_{21}H_{31}COOH$

Každý konkrétní druh rostlinného oleje je ve svém složení specifický, značné rozdíly jsou především v podílech jednotlivých látek. Společný pro většinu z nich je vysoký obsah nenasycených mastných kyselin a naopak nízký obsah nasycených mastných kyselin a také absence cholesterolu.

Obecně se oleje rozdělují do skupin podle zastoupení hlavních mastných kyselin na oleje:

- s vysokým obsahem kyseliny laurové – kokosový, palmový,
- s vysokým obsahem kyseliny olejové a linolové – olivový, slunečnicový, bavlníkový, arašídový,
- s obsahem kyseliny α -linolenové – řepkový, lněný, sójový [3, 6, 7].

Olejem bohatým na mononenasycené mastné kyseliny je olej olivový a řepkový. Nejvyšší podíl vícenenasycených mastných kyselin má zase olej sójový a slunečnicový. Existují ovšem i tak zvané tropické oleje (například palmový nebo kokosový), u nichž je podíl nasycených mastných kyselin natolik vysoký, že je srovnatelný s hovězím lojem nebo máslem [8].

2.2 Vlastnosti rostlinných olejů

Významné fyzikální vlastnosti, které ovlivňují chování olejů z pohledu nebezpečnosti pro životní prostředí a nebezpečnosti vzniku požárů, jsou jejich hustota a sklon k samovznícení, který úzce souvisí s obsahem nenasycených mastných kyselin. Vysokou tendenci k samovznícení vykazují oleje, které obsahují vysoký podíl polynasycených mastných kyselin,

jako např. rybí olej, lněný olej. Měřítkem náchylnosti k samovznícení je jodové číslo. Jodové číslo udává hmotnost jodu vázaného na vzorek za specifických podmínek. Je vyjádřeno v g jodu na 100 g vzorku k adici na dvojně vazby. Je mírou obsahu kyseliny olejové, linolové a linolenové. K samovznícení jsou zejména náchylné oleje s jodovým číslem větším než 100. V tabulce 2 [2, 9, 10] jsou uvedeny vybrané fyzikální charakteristiky některých rostlinných olejů.

*Tabulka 2
Příklady základních požárně technických charakteristik rostlinných olejů*

Druh oleje	Hustota [kg.m⁻³]	Bod vzplanutí [°C]	Teplota vznícení [°C]	Jodové číslo [g J₂/100 g]
lněný olej	930	222	343	189
olivový olej	908	225	343	143
palmový olej	920	216	316	45-51
řepkový olej	915	163	447	105-120
ricinový olej	962	298	335	82-88
slunečnicový olej (rafinovaný)	914	227	380	154
slunečnicový olej (surový)	913	229	370	99
kokosový olej	915 (při 40 °C)	293	329	90-100

2.3 Analýza rostlinných olejů

Mezi nejvíce používané analytické postupy pro identifikace rostlinných olejů patří infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací, tenkovrstvá chromatografie a plynová chromatografie s hmotnostní detekcí. Porovnáním výhod a nevýhod zmíněných metod [11] lze konstatovat, že pro separaci a identifikaci mastných kyselin reprezentujících složení rostlinných olejů se jako nejvhodnější jeví plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (CG-MS).

Obecně je pro identifikaci neznámých látek ve vzorcích životního prostředí či ve vzorcích z požářiště rozšířena metoda využívající pasivní headspace techniku. Před vlastní analýzou se sledovaná látka převede do vhodné vialky, která se vloží na nějakou dobu do lázně zahřáté na vyšší teplotu. Po uplynutí stanovené doby se do prostoru nad analyzovanou látkou zavede vlákno se sorbentem, vyčká se po dobu určenou pro sorpci, pak následuje analýza nasorbovaných látek. Vzhledem k tomu, že se jedná o techniku běžně využívanou pro identifikace těkavých látek, nelze ji vždy použít. Takovým případem je analýza vzorků s podezřením na přítomnost rostlinných olejů, jejichž složkami jsou netěkavé látky.

Vzorky rostlinných olejů musí být před vlastní analýzou upraveny. Úprava spočívá ve dvou krocích. Extrakt vzorku do vhodného nepolárního rozpouštědla [11, 12] se izolují přítomných triacylglyceroly a mastné kyseliny. Následnou esterifikací vznikají estery mastných kyselin obsažených v oleji. V literatuře je popsáno mnoho derivatizačních technik používajících různá derivatizační činidla [13–16], jako nejvhodnější pro analýzu rostlinných olejů byly vybrány 2 mol.l⁻¹ roztok hydroxidu draselného v methanolu a 10% roztok fluoridu boritého v methanolu [5].

Pro experimentální práce popisované v tomto článku byl jako extrakční rozpouštědlo zvolen hexan. Esterifikace byla prováděna roztokem hydroxidu draselného v methanolu, hlavní výhodou v porovnání s roztokem fluoridu boritého je dostupnost chemikálií, snadná příprava činidla, dlouhodobá živostnost, jednoduchá a rychlá esterifikace.

3 PROVEDENÍ EXPERIMENTŮ

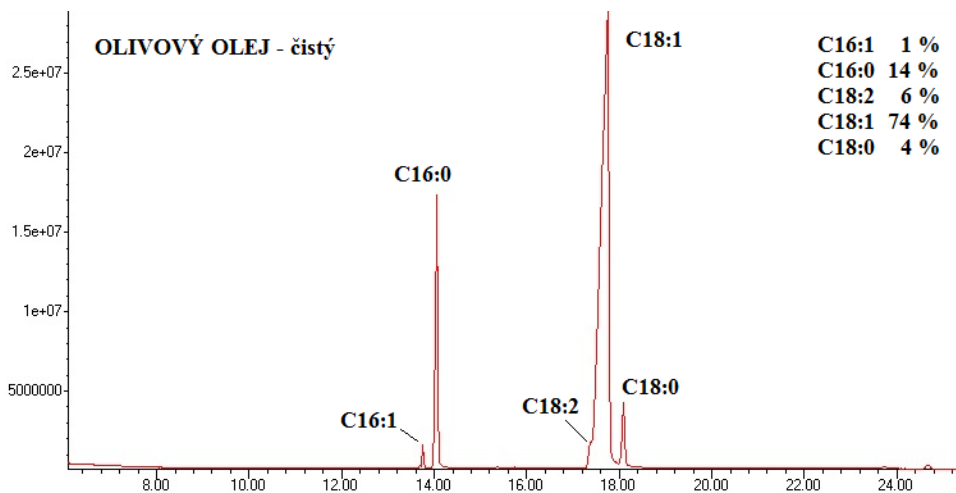
3.1 Rostlinné oleje

Za účelem vytvoření vlastní databáze rostlinných olejů bylo analyzováno 40 vzorků olejů. Z toho 30 vzorků představovaly v domácnostech nejvíce rozšířené oleje od různých dodavatelů – olivový, řepkový slunečnicový, kokosový, palmový. Dále byly analyzovány oleje využívané především v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu – argánový, lněný, bambucký (shea) olej, ricinový, mandlový, makadanový, rýžový, olej z vlašských ořechů, sezamový od dodavatele 1. Aromaterapeutická KH a.s., Kšice.

3.2 Příprava vzorků

3.2.1 Roztoky čistých olejů

Byly připraveny hexanové roztoky olejů o koncentraci 0,1 až 0,15 g.l⁻¹. Ke 2 ml hexanového roztoku byly přidány 2 ml derivatizačního činidla 2 mol.l⁻¹ roztoku hydroxidu draselného v methanolu. Po dvouminutovém třepání byla k analýze odebrána horní hexanová vrstva, která byla analyzována metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem (GC/MS). Na obr. č. 4 uveden chromatogram čistého olivového oleje.

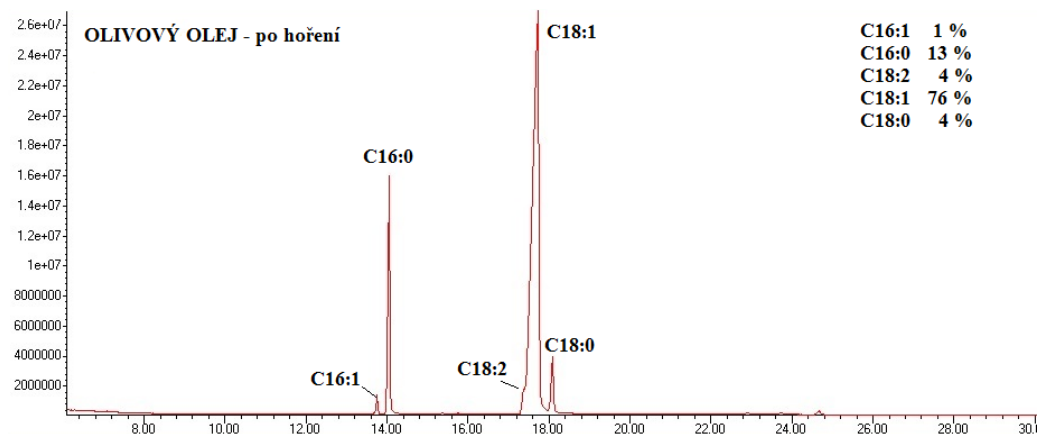


Obr. 4
Chromatogram čistého olivového oleje

3.2.2 Vzorky po hoření

Vzorky po hoření byly připraveny řízeným vznícením. Keramická odpařovací miska s 1,5 g filtračního papíru a 0,1 g rostlinného oleje byla zahřívána na elektrickém kahanu (použit elektrický Bunsenův kahan s regulátorem MC5) až do teploty vznícení, plamen byl uhašen zamezením přístupu vzduchu ke vzorku. Zbytky po hoření byly promyty 5 ml hexanu. K odebraným 2 ml hexanového extraktu byly přidány 2 ml derivatizačního činidla 2 mol.l⁻¹ roztoku hydroxidu draselného v methanolu. Po dvouminutovém třepání byla analyzována horní

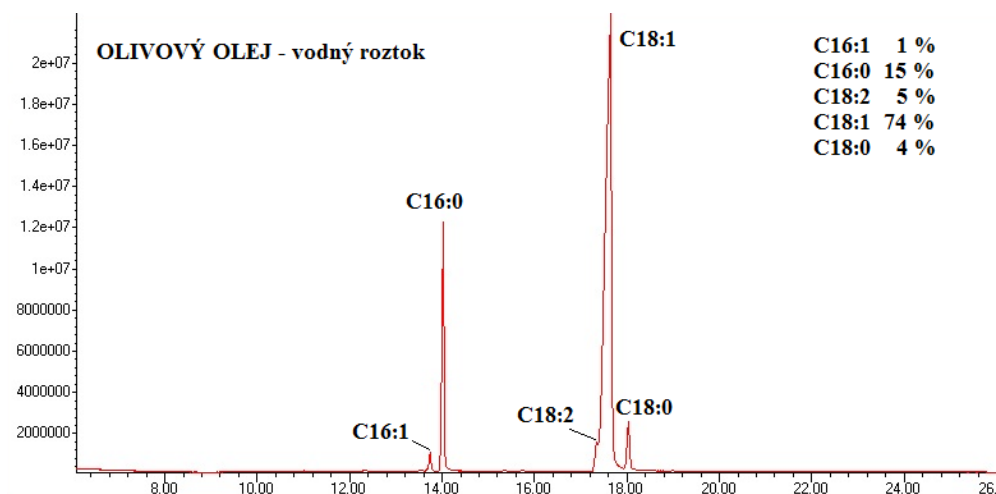
hexanová vrstva. Výsledný chromatogram pro takto upravený olivový olej je uveden na obr. č. 5.



Obr. 5

Chromatogram vzorku olivového oleje po hoření

3.2.3 Vodné směsi



Obr. 6

Chromatogram vodného vzorku olivového oleje o koncentraci 0,094 g/l

Vzhledem k tomu, že se jedná o látky ve vodě nerozpustné, byly připraveny acetonové zásobní roztoky o koncentraci 10 g/l rostlinného oleje. Naředěním acetonového roztoku ve vodě byly k analýze připraveny směsi o přesně definované koncentraci, pro vybrané oleje, olivový, řepkový a slunečnicový byla stanovena mez detekce ve vodných vzorcích. K analýze bylo odebráno 40 ml vodné směsi, extrakce současně se zakonzentrováním vzorku byla provedena

2 ml hexanu. Po čtyřminutovém třepání byla odebrána horní organická vrstva, ke které byly přidány 2 ml derivatizačního činidla 2 mol.l⁻¹ roztoku hydroxidu draselného v methanolu. Po dvouminutovém třepání byla k analýze odebrána horní hexanová vrstva. Na obr. 6 je uveden výsledný chromatogram pro roztok olivového oleje ve vodě o koncentraci 0,094 g/l.

3.3 CG/MS analýza

Analýza byla provedena na přístroji GC/MSD 7890/5975C (Agilent Technologies, Inc. Wilmington, USA) při následujících parametrech měření: Kolona: Agilent HP-5MS: 325 °C, délka 30 m, ø 250 µm, fáze 0,25 µm. Nosný plyn helium 5,6 l, 2 ml/min. T Inlet 250 °C. T rozhraní GC/MSD 280 °C. Scan range 33-400 amu. Nástřik 0,05 min. Split 10:1. Solvent delay 6,0 min. GC program: 40 °C – 0 min, od 40 °C do 220 °C dT/dt 20 °C/min, 220 °C – 5 min, od 220 °C do 225 °C dT/dt 0,5 °C/min, 225 °C – 0 min, od 225 °C do 275 °C dT/dt 5 °C/min, 275 °C – 5 minut.

4 VÝSLEDKY

V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky analýz všech studovaných olejů. Experimentálně zjištěné obsahy nasycených a nenasycených kyselin charakterizující jednotlivé druhy olejů jsou srovnatelné s hodnotami uvedenými v literatuře či informačních letácích. Vzhledem k tomu, že byly analyzovány oleje od různých dodavatelů (různé země původu), neuvádí se u procentuálního zastoupení identifikovaných kyselin pouze jedna hodnota, ale rozsah, ve kterém se konkrétní hodnota musí nacházet.

Analýza vzorků po hoření byla provedena pro palmový, olivový, řepkový, slunečnicový a kokosový olej. Porovnáním výsledků vzorků čistých olejů se vzorky olejů po hoření lze konstatovat velmi dobrou shodu procentuálního zastoupení mastných kyselin. Z pohledu identifikace rostlinných olejů ve vzorcích z požářiště se jedná o velmi významné zjištění.

Obdobné výsledky jako u hoření byly dosaženy při analýze vodných roztoků rostlinných olejů. Dále byly ve vodných roztocích zjišťovány meze detekce pro olivový, řepkový a slunečnicový olej, ty se pohybovaly v rozmezí 0,03 až 0,05 g/l. Stejně výsledky lze předpokládat i u ostatních rostlinných olejů.

5 ANALÝZA REÁLNÝCH VZORKŮ

5.1 Identifikace kontaminantu vody

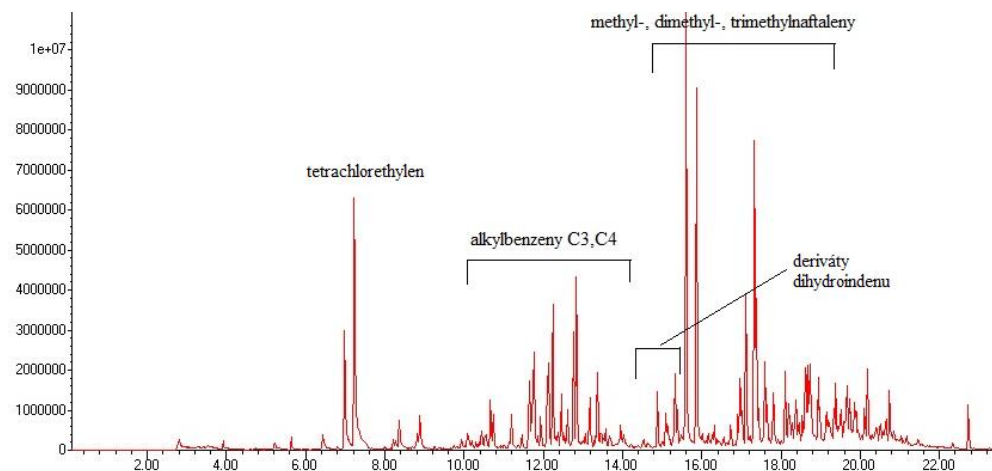
K analýze byl do chemické laboratoře dodán vzorek vody, který byl kontaminován neznámou látkou. Organoleptické vlastnosti vzorku, bílý zákal a nasládlý zápach, naznačovaly, že se zřejmě jedná o kontaminaci olejem.

Analýza vzorku byla provedena dvěma postupy, a to standardním postupem zavedeným v Institutu ochrany obyvatelstva pro identifikaci látek a dále postupem studovaným pro identifikaci rostlinných olejů a popsáním v této publikaci.

5.1.1 Výsledky analýzy podle platného standardního postupu

Do head-space vialky bylo odměřeno 40 ml a přidán 1 g pevného chloridu sodného. Uzavřená vialka byla po dobu 30 minut temperována v blokovém termostatu vyhřátém na

80 °C. Potom bylo septum vialky propíchnuto držákem SPME a vysunulo se vlákno, které bylo předtím kondicionováno při teplotě 300 °C po dobu 1 hodiny. Aniž by byla vialka vyjmuta z termostatu, probíhala třicetiminutová sorpce. Po té době se vlákno zasunulo a držák z vialky vyjmul. Vlákno bylo aplikováno do plynového chromatografu s hmotnostní detekcí, analýza probíhala při následujících parametrech měření: Kolona: Agilent HP-5MS: 325 °C, délka 30 m, \varnothing 250 μ m, fáze 0,25 μ m. Nosný plyn helium 5,6 1,2 ml/min. T Inlet 290 °C, T rozhraní GC/MSD 290 °C, Scan range 35-800 amu. Nástřik 0,05 min. Splitless. Solvent delay 0 min. GC program: 40 °C – 2 min, od 40 °C do 280 °C dT/dt 10 °C/min, 280 °C – 10 min. Výsledný chromatogram je uveden na obr. 7.



Obr. 7

Výsledný chromatogram podle standardního operačního postupu

Interpretace dat byla provedena podle v HZS ČR zavedeného algoritmu pro identifikaci akceleračních hoření [18]. Tímto postupem byly ve vzorku identifikovány sloučeniny charakteristické pro automobilní benzin: alkylbenzeny C3 a C4, deriváty dihydroindenu a methyl- a dimethyl- naftaleny.

5.1.2 Výsledky analýzy podle postupu pro identifikaci rostlinných olejů

Do vialky se 40 ml vzorku byly pipetovány 2 ml hexanu. Obsah vialky byl třepán po dobu 4 minut, poté byl do suché čisté vialky odebrán hexanový extrakt, ke kterému byly pipetovány 2 ml 2 mol.l⁻¹ roztoku hydroxidu draselného v methanolu. Po dvouminutovém třepání byl z horní organické vrstvy odebrán 1 μ l a aplikován do plynového chromatogramu s hmotnostní detekcí. Analýza byla provedena při těchto parametrech měření: Kolona: Agilent HP-5MS: 325 °C, délka 30 m, \varnothing 250 μ m, fáze 0,25 μ m, nosný plyn helium 5,6 1,2 ml/min, T Inlet 250 °C, T rozhraní GC/MSD 280 °C. Scan range 33-400 amu. Nástřik 0,05 min. Split 10:1. Solvent delay 6,0 min. GC program: 40 °C – 0 min, od 40 °C do 220 °C dT/dt 20 °C/min, 220 °C – 5 min, od 220 °C do 225 °C dT/dt 0,5 °C/min, 225 °C – 0 min, od 225 °C do 275 °C dT/dt 5 °C/min, 275 °C – 5 minut.

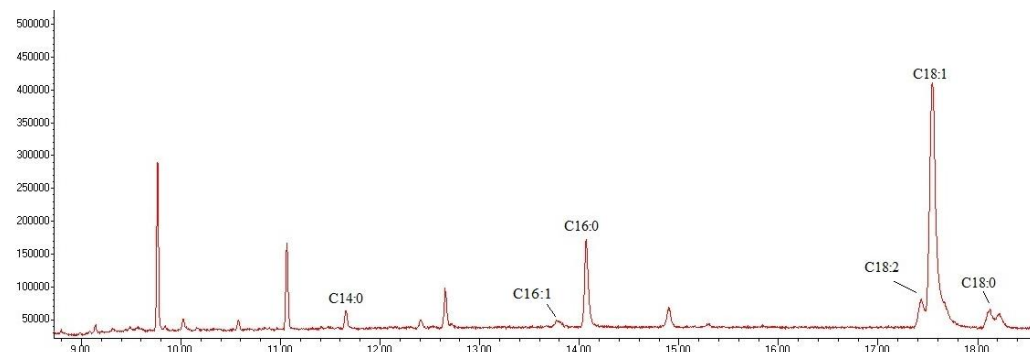
Tabulka 3
Obsah mastných kyselin ve sledovaných rostlinných olejích

Rostlinný olej	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:1	C16:0	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	C20:1	C20:0	C22:0
Kokosový olej	6-10	6-8	30-40	20-25		10-15		1-2	5-10	3-5			
Slunečnicový olej			<1	<1	<1	10-15		65-80	15-20	5		<1	<1
Palmový olej			<1	2		45-50		8	35-40	4			
Arganový olej			<1			15-20		25-30	45	8			
Olivový olej					1-2	10-20		5-6	70-80	3-5			
Řepkový olej			<1	<1	<1	6-8		10-20	80-90	2-3	1-2	<1	
Rýžový olej			<1	<1		20-25		30	45	2			
Makadanový olej			<1	1	20-30	10			55-60	3-4	2	2	<1
Olej z vlašských ořechů			<1	<1	1-2	13-14		6-8	75	2			
Mandlový olej			<1	<1	<1	6			90	3	<1	<1	
Bambucký (shea) olej						4		3-6	60-65	25-30		<1	
Lněný olej						7	85-90	<1		5-6			
Sezamový olej				<1	<1	11-12		40-41	41-42	5-6		<1	
Ricinový olej						4		13	13-14	4-5	2-3		
Vepřové sádlo ²⁾		<1	<1	2	3	25-26		(65) ¹⁾	53	13-14	okolo 1	<1	

Poznámka: 1) – obsah – ricinolejová kyselina (hydroxyolejová kyselina) - omega 9 nenasycená mastná kyselina

2) – přítomnost kyselin C20:4, C20:2 s obsahem do 1 %

Na obr. 8 je uveden výsledný chromatogram identifikace vzorku ve vodě po extrakci a esterifikaci.



Obr. 8

Výsledný chromatogram – identifikace mastných kyselin ve vzorku

V tabulce 4 je uvedeno procentuální zastoupení mastných kyselin v oleji, kterým byl vzorek vody kontaminován. Porovnáním poměrného zastoupení identifikovaných mastných kyselin ve vzorku s hodnotami uvedenými v tabulce 3 lze konstatovat, že voda byla s největší pravděpodobností kontaminována olivovým olejem.

Přítomnost rostlinného oleje byla rovněž potvrzena FTIR analýzou, kdy poměr absorbancí vazeb CH₃-, CH₂- byl menší než 0,5, což je poměr charakteristický pro rostlinné oleje [17].

Tabulka 4

Obsah mastných kyselin v analyzovaném vzorku vody

Zkrácený zápis	Název IUPAC	Název triviální	Obsah MK [%]
C14:0	Tetradekanová	Myristová	2,2
C16:1	Hexadecenová	Palmitolejová	0,8
C16:0	Hexadekanová	Palmitová	12,6
C18:2	Oktadekadienová	Linolová	6,2
C18:1	Oktadecenová	Olejová	76,3
C18:0	Oktanová	Stearová	3

Nejpravděpodobnějšími kontaminanty analyzované vody byl automobilní benzín a rostlinný olej, zřejmě olivový olej.

5.2 Identifikace akcelarantu hoření

Do chemické laboratoře byla za účelem identifikace možného akcelarantu hoření dodána ohořelá nerezová pánev (obr. 9). Techniky pro zjišťování příčin požáru byl vznesen požadavek, zda dodaný vzorek obsahuje rostlinné oleje.

Stejně jako u výše zmíněného příkladu byla analýza vzorku provedena dvěma postupy, podle platného standardního postupu pro analýzu vzorků z požáru a podle postupu ověřovaného pro identifikaci rostlinných olejů.

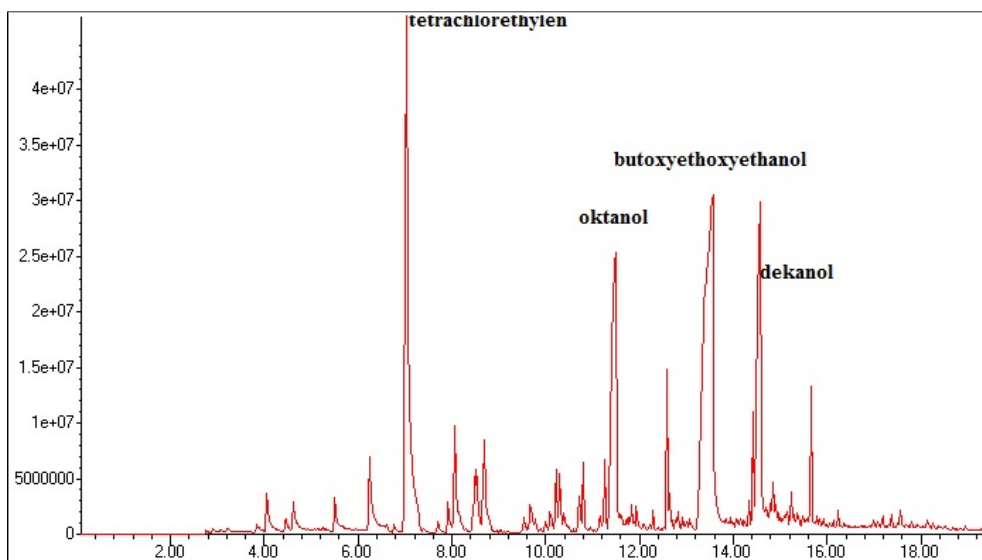


Obr. 9
Ohořelá nerezová pánev se zbytky po hašení

5.2.1 Výsledky analýzy podle platného standardního postupu

Do head-space vialky byl mechanicky odebrán cca 1 g popele. Postup úpravy vzorku a analýzy je uveden v kapitole 5.1.1.

Jak je zřejmé, nelze na základě identifikovaných látek (obr. 10) konstatovat, že byl ve vzorku přítomen rostlinný olej.

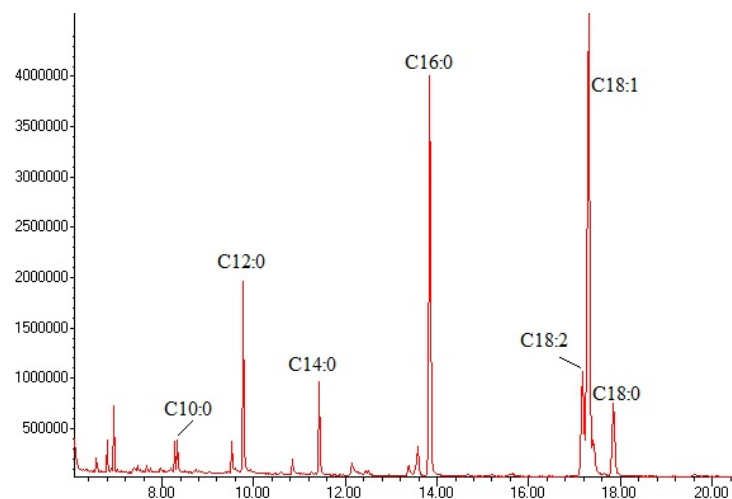


Obr. 10
Výsledný chromatogram podle standardního operačního postupu

5.2.2 Výsledky analýzy podle postupu pro identifikaci rostlinných olejů

Pro analýzu byl vzorek odebrán technikou stěrů, bylo použito 5 vatových tampónů smočených v hexanu. Tampóny byly extrahovány do 3 ml hexanu. K analýze byly odebrány 2 ml hexanového extraktu, postup esterifikace a parametry měření jsou uvedeny v kapitole 5.1.2.

Tímto postupem byly ve vzorku identifikovány nasycené a nenasycené mastné kyseliny (obr. 11), které jsou obsaženy v rostlinných olejích.



Obr. 11
Výsledný chromatogram vzorku po esterifikaci

Procentuální zastoupení identifikovaných mastných kyselin je uvedeno v tabulce 5.

Tabulka 5
Obsah mastných kyselin v analyzovaném vzorku

Zkrácený zápis	Název IUPAC	Název triviální	Obsah MK [%]
C10:0	Dekánová	Kaprinová	1
C12:0	Dodekanová	Laurová	8
C14:0	Tetradekánová	Myristová	4
C16:1	Hexadecenová	Palmitolejová	2
C16:0	Hexadekanová	Palmitová	20
C18:2	Oktadekadienová	Linolová	5
C18:1	Oktadecenová	Olejová	48
C18:0	Oktanová	Stearová	5

Jak vyplývá z výsledků provedené analýzy, obsahovaly zbytky popele v nerezové pánvi rostlinný olej. Porovnáním procentuálního zastoupení mastných kyselin v analyzovaném vzorku s hodnotami uvedenými v tabulce 3 se s největší pravděpodobností jednalo o směsný stolní olej s vysokým obsahem palmového oleje, o čemž svědčí přítomnost nasycených mastných kyselin ve vzorku.

6 ZÁVĚR

Byl studován postup identifikace rostlinných olejů metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí, což je metoda v laboratoři běžně používaná. Pro identifikaci rostlinných olejů je však kromě úpravy parametrů měření nezbytná speciální úprava vzorků, která spočívá ve dvou krocích, a to extrakci do vhodného rozpouštědla a následné esterifikaci. Identifikace konkrétního druhu oleje spočívá ve zjištění procentuálního obsahu jednotlivých mastných kyselin a porovnání výsledků s vlastní databází.

V rámci experimentů bylo za účelem vytvoření vlastní databáze proměřeno 40 vzorků olejů. Mezi nimi byly v domácnostech nejrozšířenější druhy olejů slunečnicový, olivový, řepkový, palmový a kokosový, dále pak oleje používané ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. Dále byly experimentální práce směřovány na identifikaci rostlinných olejů ve vodách a ve vzorcích po hoření.

Mez stanovitelnosti se pro vybrané druhy olejů pohybovala od 0,03 do 0,05 g/l.

Navržený postup byl ověřen nejen na modelových vzorcích připravených v laboratoři, ale i na reálných vzorcích dodaných do laboratoře hasiči a Policií ČR. Metodika je plně využitelná v podmínkách chemických laboratoří HZS krajů.

Článek vznikl v rámci řešení projektu „VI20152020009 – Cílený aplikovaný výzkum nových moderních technologií, metod a postupů ke zvýšení úrovně schopností HZS ČR – CAVHZS“.

Literatura

- [1] Statistické ročenky hasičského záchranného sboru ČR [online]. Dostupné z: <http://www.hzscr.cz>
- [2] Metody zdolávání požárů jedlých tuků a olejů třídy F [online]. Dostupné z: www.hzscr.cz/soubor/2-05-jedle-tuky-pdf
- [3] KALACĚ, P. *Organická chemie přírodních látek a kontaminantů*. 1. vyd. České Budějovice: Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, 2001. 120 s.
- [4] DAVIDEK, J., G. JANÍČEK a J. POKORNÝ. *Chemie potravin*. Praha: SNTL Praha, 1983.
- [5] STAUFFER, E., J. A. DOLAN a R. NEWMAN. *Fire debris analysis*. Londýn: Elsevier, 2008. ISBN 978-012-663971-1.
- [6] MURRAY, K., D. K. GRANNER, P. A. MAYES, V. W. RODWELL. *Harperova biochemie*. Druhé české vydání. Praha: Nakladatelství H&H, 1998. 872 s.
- [7] KOMPRDA, T. *Výživa člověka*. Brno: skripta MZLU, 2003.
- [8] Řepkový olej a jeho vlastnosti [online]. Dostupné z: <http://www.zdrava-vyziva.net/repkovy-olej>
- [9] NOVOTNÝ, V., E. BENDA. *Tabulky hořlavých a nebezpečných látek*. 1. vyd. Praha: Svaz požární ochrany ČSSR, 1980. 851 s.
- [10] Druhy rostlinných olejů a tuků [online]. Dostupné z: <http://vegburner.co.uk/oils>
- [11] STAUFFER, E. A review of the analysis of vegetable oil residues from fire debris Samples: Analytical Scheme, Interpretation of the Results, and Future Needs. *Journal of Forensic Sciences*. 2006, Vol. 51, No. 5, pp. 1016-32.
- [12] EHARA, Y., K. SAKAMOTO, Y. MARUMO. A method of forensic identification of vegetable oil stains – Rapid analysis of carboxylic acids with methyl esterification using purge-and-trap gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Forensic Sciences*. 2001, Vol. 46, No. 6, pp. 1462-9.
- [13] CHRISTIE, WW. Preparation of methyl esters – Part 1. *Lipid Technology*. 1990, Vol. 2, pp. 48-49.
- [14] CHRISTIE, WW. Preparation of methyl esters – Part 2. *Lipid Technology*. 1990, Vol. 2, pp. 79-80.
- [15] METCALFE, LD., AA. SCHMITZ. The rapid preparation of fatty acid esters for gas chromatographic analysis. *Analytical Chemistry*. 1961, Vol. 33, No. 3, pp. 363-4.
- [16] CHRISTIE, WW. Why I dislike boron trifluoride/methanol. *Lipid Technology*. 1994, Vol. 6, pp. 66-8.
- [17] ČAPOUN, T., J. KRYKORKOVÁ, D. URBANOVÁ, P. LOČÁRKOVÁ. *Vývoj metodik identifikace speciálních analytů I. Ropné látky ve vodě*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV – GR HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2016. 42 s.
- [18] ČAPOUN, T., J. KRYKORKOVÁ. *Metodika vyhodnocení chromatogramů vzorků z požářiště při identifikaci akceleračních hoření typu benzínů, nafty a topných olejů*. [Certifikovaná metodika, osvědčení č. CERO 10/2015 ze dne 13. 10. 2015]. Lázně Bohdaneč: MV – GR HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2014. 20 s.

