



Antioksidanttien vaikutus kasviöljyjen hapettumiseen

Suvi Holmstedt

2025 Laurea





Laurea-ammattikorkeakoulu

Antioksidanttien vaikutus kasviöljyjen hapettumiseen

Suvi Holmstedt
Kosmetiikka-asiantuntijuuden
kehittäminen ja johtaminen
Opinnäytetyö
Toukokuu 2025

Suvi Holmstedt

Antioksidanttien vaikutus kasviöljyjen hapettumiseen

Vuosi 2025

Sivumäärä 73

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin kasviöljyjen hapettumista sekä antioksidanttien vaikutusta kasviöljyjen hapettumiseen ja säilyvyysaikaan. Työn teoreettinen viitekehys käsittelee kosmetiikassa käytettyjä rasvaraaka-aineita eli öljyjä, rasvoja ja vahoja. Rasva-aineen kemiallinen rakenne vaikuttaa sen kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin ominaisuuksiin. Tyydyttymättömät rasva-aineet sisältävät rakenteessaan kaksoissidoksia, jotka ovat alttiita hapettumaan ilmakehän hapen vaikutuksesta. Tätä hapettumista kutsutaan auto-oksidaatioksi. Auto-oksidaation vuoksi rasva-aineet pilaantuvat eli härskiintyvät helposti, jolloin ne eivät enää voi toimia niille ominaisella tavalla. Hapettumista voidaan ehkäistä antioksidanteilla eli aineilla, jotka hidastavat tai estävät toista ainetta hapettumasta. Antioksidantit ovat tärkeässä roolissa niin elimistön solujen kuin raaka-aineiden suojaamisessa hapettumiselta.

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimi suomalainen kosmetiikkavalmistaja Lumene Oy. Lumene käyttää tuotteidensa raaka-aineina luonnosta saatavia kasviöljyjä. Työn kehittämistehdävän tarkoituksena oli ottaa käyttöön nopeutetun hapettamisen menetelmä (RapidOxy), jota voitaisiin tulevaisuudessa hyödyntää osana Lumenen tutkimusta ja tuotekehitystä. Työssä tutkittiin menetelmän luotettavuutta kasviöljyjen hapettumisen mittaamisessa. Käytetty menetelmä perustuu raaka-aineen nopeutettuun hapettamiseen korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Mittauksessa saatujen hapettumisaikojen perusteella voidaan arvioida raaka-aineen hapettumisalttiutta ja säilyvyyttä normaaliolosuhteissa. Tämän työn tarkoituksena oli tutkia, kuinka hapettumisalttiita Lumenen käyttämät kasviöljyt ovat. Työn tavoitteena oli vertailla eri kasviöljyjen hapettumiskestävyyttä keskenään. Lisäksi työn tavoitteena oli selvittää, miten antioksidantin määrä vaikuttaa kasviöljyistä valmistetun kasvoöljyn säilyvyysaikaan.

Työssä vertailtiin yhdentoista eri kasviöljyn hapettumisen induktioaikaa. Tulosten perusteella kaura- ja tyrniöljyillä on kaikista paras hapettumisensietokyky. Marjansiemenöljyjen, kuten karpalon-, mustikan- ja puolukansiemenöljyjen, hapettumisensietokyky on keskimäärin samanlainen. Kaupallisen kosmeettisen tuotteen, kasvoöljyn, säilyvyysaikaa arvioitiin neljällä eri antioksidanttipitoisuudella. Tulokseksi saadut säilyvyysajat eri antioksidanttipitoisuuksilla olivat suhteellisen lyhyitä, minkä arveltiin johtuvan menetelmän asettamista rajoitteista lämpötilan suhteen. Kuitenkin mittausten perusteella saatiin suuntaa antava arvio, että tälle tuotteelle sopiva antioksidanttipitoisuus voisi olla hieman pienempi kuin mitä tuotteessa nyt käytetään.

Tämän työn perusteella voidaan todeta, että käytetty nopeutetun hapettamisen menetelmä voi toimia kosmetiikkatuotteiden säilyvyysajan arvioinnissa. Kuitenkin menetelmän luotettavuuden takaamiseksi tarvitaan vielä lisätutkimuksia. Alustavien tulosten perusteella saatiin viitteitä siitä, mihin suuntaan jatkotutkimuksia kannattaisi suunnata: hapettamiskokeen aikana käytetyt lämpötiloja täytyy optimoida kasviöljyille sopiviksi. Lisäksi tulosten luotettavuutta olisi hyvä tutkia useilla toistomittauksilla sekä rinnakkaisella menetelmällä.

Suvi Holmstedt

Effect of antioxidants on the oxidation of vegetable oils

Year

2025

Pages

73

This thesis studied the oxidation of vegetable oils, and the effect of antioxidants on the oxidation and shelf life of vegetable oils. The theoretical framework of the thesis discusses fatty raw materials, or oils, fats and waxes, used in cosmetics products. The chemical structure of a fatty substance influences its chemical, physical and biological properties. Unsaturated fatty substances contain double bonds in their structures, which are prone to oxidation by atmospheric oxygen. This oxidation mechanism is called autoxidation. Due to autoxidation, fatty substances rancid easily, after which they can not function as intended. Oxidation can be prevented with antioxidants, which are substances that slow down or prevent oxidation reaction of another substance. Antioxidants play an important role in protecting both human body cells and raw materials from oxidation.

This thesis work was carried out in collaboration with the Finnish cosmetics manufacturer Lumene Oy. Lumene uses naturally derived vegetable oils as raw materials of cosmetic products. The purpose of this development study was to introduce an accelerated oxidation method (RapidOxy), which could be utilized in the future as part of Lumene's research and product development. The reliability of the method in measuring the oxidation of vegetable oils was studied. The method used is based on accelerated oxidation of the raw material at high temperature and pressure. Based on oxidation induction times obtained in the measurement, the oxidation susceptibility and shelf life of the raw material can be assessed under typical conditions. The purpose of this work was to investigate how susceptible to oxidation the vegetable oils used by Lumene are. The objective was to compare the oxidative stability of different vegetable oils. Furthermore, the study aimed to examine how the amount of antioxidant affects the shelf life of a facial oil made from vegetable oils.

In this study, eleven different vegetable oils were studied by comparing their oxidation induction times. The results showed that oat and seabuckthorn oils have the best resistance to autoxidation. The oxidation resistance of berry seed oils, such as cranberry, bilberry, and lingonberry seed oils, were on average similar. The shelf life of a commercial cosmetic product, a face oil, was studied using four different antioxidant concentrations. The resulting shelf lives with different antioxidant concentrations were relatively low, which may have been caused by limitations imposed by the temperature settings of the method. However, based on the measurements, a preliminary result was obtained suggesting that a slightly lower antioxidant concentration than currently used might be suitable for this face oil.

Based on this study, it can be concluded that the accelerated oxidation method may be suitable for evaluating the shelf life of cosmetic products. However, further research is needed to ensure the reliability of this method. Preliminary results provided indications of directions for future research: the temperatures used during the oxidation test need to be optimized to vegetable oils. In addition, the reliability of the results should be studied through repetition measurements and by using a parallel oxidation method.

Keywords: antioxidant, fatty acid, vegetable oil, cosmetics, side streams, shelf life

Sisällys

1	Johdanto.....	9
2	Öljyt, rasvat ja vahat	10
2.1	Rasvojen, öljyjen ja vahojen määritelmä ja rakenne.....	11
2.2	Vaikutus kosmetiikan koostumukseen, ulkonäköön ja tuoksuun.....	15
2.3	Vaikutukset ihoon	17
2.4	Kosmetiikassa käytetyt rasva-aineet, niiden alkuperä ja ympäristö.....	17
3	Öljyjen ja vahojen hapettuminen.....	19
3.1	Primääriset ja sekundääriset hapettumistuotteet.....	19
3.2	Hapettumiseen vaikuttavat tekijät ja hapettumisen ehkäisy.....	22
3.2.1	Metalli-ionit ja kelaattorit	23
3.2.2	pH ja vesiliuokset.....	24
3.2.3	Lämpötila ja valo	25
3.2.4	Tuotteiden pakkaus ja käsittely	26
3.3	Öljyjen hapettumisen mittaaminen	26
4	Antioksidantit	27
4.1	Antioksidanttien merkitys kosmetiikassa	28
4.2	Antioksidanttien toimintamekanismi	29
4.3	Kosmetiikassa käytetyt antioksidantit	30
4.4	Antioksidanttien valinta ja tuotteen säilyvyys	32
5	Kehittämisasetelma	33
5.1	Kehittämistyön teoreettinen viitekehys ja näkökulma	34
5.2	Kehittämistyön lähestymistapa	36
5.3	Materiaalit	37
5.3.1	Näytteiden käsittely ja lisäaineet.....	39
5.4	Kokeelliset menetelmät.....	39
5.4.1	RapidOxy hapettumisstabiilisuusmittari.....	39
5.4.2	NMR.....	43
5.5	Tutkimuksen luotettavuusarviointi	44
6	Tulokset	45
6.1	Kasviöljyjen hapettumisen induktioaika	45
6.2	Kauraöljyn ja lakansiemenöljyn säilyvyysajat.....	47
6.3	Antioksidantin määrän optimointi kasvoöljyssä säilyvyysaikamittausten avulla ..	49
6.4	Aistinvarainen analyysi	50
6.5	NMR	52
6.6	Kehittämistyön tutkimustulosten analysointi	54
7	Johtopäätökset	58

8	Pohdinta	61
	Lähteet.....	64
	Kuviot	72
	Kuvat	72
	Taulukot	73

1 Johdanto

Hapettuminen on todennäköisesti merkittävin raaka-aineiden pilaantumista aiheuttava reaktio. Esimerkiksi korroosion on arveltu aiheuttavan noin 3-4 %:n vuotuisen taloudellisen tappion maailman bruttokansantuotteesta (Koch 2017). Orgaanisten yhdisteiden osalta taloudellinen vaikutus on mittaamattoman suuri: pelkästään raaka-aineiden hapettumisen ehkäisyyn käytetään vuosittain kymmeniä miljardeja euroja. Ehkäisystä huolimatta osa raaka-aineista pilaantuu. Tämän lisäksi ihmiskehossa tapahtuvien hapettumisprosessien aiheuttamien vaurioiden kustannukset ovat todennäköisesti vielä merkittävämpiä. (Helberg & Pratt 2021.) Hapettuminen heikentää raaka-aineiden laatua, käyttökelpoisuutta ja säilyvyyttä. Luonnosta saatavat raaka-aineet, kuten kasviöljyt, sisältävät lipidejä eli rasva-aineita, jotka voivat hapettua ilmakehän hapen vaikutuksesta. Hapettuessaan lipidien kemialliset, fysikaaliset ja biologiset ominaisuudet muuttuvat. Tämä tarkoittaa sitä, että raaka-aine ei toimi enää sille ominaisella tavalla eli sen laatu heikkenee tai siitä tulee käyttökelvoton. Hapettumista voidaan ehkäistä erilaisilla menetelmillä, joiden avulla raaka-aineen säilyvyysaika voidaan pidentää. (Fereidoon & Ying 2010.)

Lähes kaikki kosmetiikkatuotteet kuten voiteet, seerumit ja öljyt sisältävät hapettumisherkkiä rasvahappoja. Rasvahappojen hapettumista kutsutaan härskiintymiseksi (engl. *rancidity*) ja yleensä sen seurauksena tuotteeseen tulee epämiellyttävä haju tai sen väri tai koostumus muuttuu. Rasvahappojen hapettumista voidaan ehkäistä antioksidanteilla. Antioksidantti tarkoittaa ainetta, joka jo pieninä pitoisuuksina estää toisen aineen hapettumisen. Antioksidantit ovat myös elimistölle tärkeitä, sillä ne ehkäisevät oksidatiivista stressiä eli solujen rakenneosasten hapettumista. Antioksidantteja käytetään kosmetiikkatuotteissa siis sekä raaka-aineita stabiloivina aineina että ihon suojaamiseen oksidatiiviselta stressiltä.

Cosmetics European selvityksen (2022) mukaan eurooppalainen henkilö käyttää päivittäin keskimäärin seitsemää kosmetiikkatuotetta. Selvityksen mukaan 80-90 % eurooppalaisista pitää kosmetiikkatuotteita tai henkilökohtaisen hygienian tuotteita tärkeinä tai erittäin tärkeinä heidän jokapäiväisessä elämässään. Maailmanlaajuiset kosmetiikkamarkkinat ovat kasvaneet lähes lakkaamatta vuodesta 2004 alkaen, ja niiden arvellaan yltävän jopa 130 biljoonan euron liikevaihtoon vuoteen 2030 mennessä (Statista 2025). Kosmetiikkatuotteiden ja -teollisuuden voidaan siis katsoa olevan merkittävässä roolissa niin yksilön kuin talouden näkökulmasta. Kuitenkin samanaikaisesti, kun raaka-aineiden käyttömäärät kasvavat, luonnonvarojen saatavuus ja varannot vähenevät (European Parliament 2023). Tämän vuoksi on tärkeää kiinnittää huomiota kosmetiikan raaka-aineiden alkuperään sekä niiden hyvään säilyvyyteen: arvokkaiden raaka-aineiden suojeleminen on olennaista niiden laadun ja turvallisuuden takaamiseksi, mutta myös ympäristön kuormituksen kannalta.

Tämä opinnäytetyö on tehty tutkimuksellisenä kehittämistyönä Lumene Oy:n kanssa. Lumene on suomalainen kosmetiikkavalmistaja, jonka ihonhoitotuotteiden keskeisinä raaka-aineina on pohjoisen luonnon kasveista saatavat öljyt ja uutteen. Lumene tähtää kiertotalouden kannalta terveeseen raaka-ainepohjaan hyödyntämällä mahdollisimman paljon sivuvirroista saatavia ainesosia. (Lumene 2025.) Tämän kehitystyön tavoitteena oli tutkia kasviöljyjen hapettumisalttiutta sekä tuotteen antioksidanttipitoisuuden vaikutusta hapettumisnopeuteen. Optimaalinen antioksidanttipitoisuus takaa tuotteen säilyvyyden ja turvallisuuden. Raaka-aineiden ja kosmetiikkatuotteiden huolellinen käsittely ja säilyvyydestä huolehtiminen vähentävät materiaalihävikkiä ja tukevat kestävän talouden periaatteita.

Lumene käyttämät raaka-aineet ovat peräisin pohjoisen luonnon kasveista kuten puolukasta, mustikasta ja lakasta. Koska näiden pohjoisten marjojen siemenistä saatavat öljyt eivät ole yhtä laajasti käytössä kuin esimerkiksi rypsi-, rapsi- tai auringonkukkaöljyt, on niiden säilyvyydestä saatavilla vähemmän tutkittua tietoa. Tämä opinnäytetyö laajentaa ymmärrystä näiden raaka-aineiden ominaisuuksista ja säilyvyydestä. Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää Lumene käyttämien pohjoisten kasviöljyjen ja niistä valmistetun kosmeettisen tuotteen hapettumiskestävyyttä sekä tarkastella antioksidantin määrän vaikutusta tuotteiden säilyvyyteen. Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä, joka olisi nopea ja luotettava raaka-aineiden ja valmiiden kosmetiikkatuotteiden säilyvyysajan arvioinnissa. Kehittämistyössä tutkittu menetelmä osoitti lupaavia tuloksia, mutta sen luotettavuuden varmistamiseksi tarvitaan vielä lisätutkimuksia.

Koska hapettuminen on kemiallinen prosessi, on olennaista ymmärtää siihen osallistuvien komponenttien välisiä kemiallisia vuorovaikutuksia ja reaktiivisuutta. Kehittämistyön tietoperustassa käsitellään kosmetiikassa käytettyjä rasvaraaka-aineita, niiden ominaisuuksia sekä hapettumisen mittaamiseen käytettyjä menetelmiä. Lisäksi tietoperustassa käsitellään antioksidantteja ja niiden toimintamekanismeja. Koska lipideistä ja antioksidanteista on saatavilla valtava määrä tietoa, on osana lähdekirjallisuudesta käytetty katsausartikkeleita. Lisäksi useissa tietolähteissä käsitellään rasva-aineiden hapettumista tai antioksidanttien vaikutusta elintarvikkeiden näkökulmasta. Vaikka näkökulma on usein elintarvikkeisiin liittyvä, ovat nämä tiedot oleellisia myös kosmetiikan kontekstissa, sillä käsiteltävät rasva-aineet ja hapettumisreaktiot ovat pitkälti samat. Tietoperustan pohjalta suunniteltiin koeasetelma, jolla kasviöljyjen hapettumisalttiutta ja säilyvyysaikaa voitiin mitata, ja kehittää hapettumista mittaava menetelmä osaksi Lumene tutkimusta ja tuotekehitystä.

2 Öljyt, rasvat ja vahat

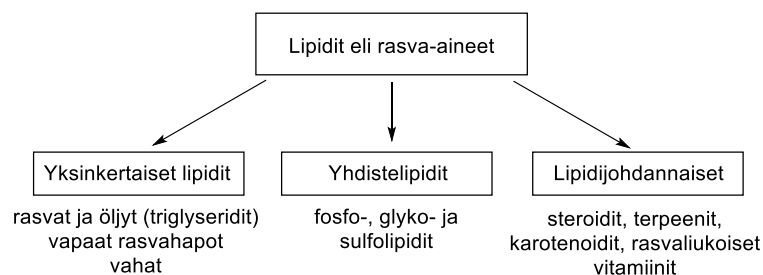
Kosmetiikkatuotteissa öljyt, rasvat ja vahat toimivat emollientteina eli ihoa pehmentävinä ja kosteustasapainoa ylläpitävinä aineina. Ihon kosteus ja kosteutus ovat keskeisiä tekijöitä sen

hyvinvoinnin kannalta. Ihon kosteuspitoisuus vaikuttaa sen ulkonäköön, ja kuiva iho saattaa tuntua epämiellyttävältä tai jopa kipeältä. Ihon uloin kerros on nimeltään sarveiskerros (engl. *stratum corneum*). Sarveiskerroksen tehtävänä on toimia fyysisenä ja kemiallisena esteenä kehon sisä- ja ulkopuolen välillä sekä ehkäistä veden haihtumista kehosta. Sarveiskerroksen sopiva vesipitoisuus on edellytys sen oikeaoppiselle ja tehokkaalle toiminnalle. (Lodén 2003.)

Suomen kielen termi ”kosteuttaja” kääntyy englannin kielellä kahdeksi toisistaan eriäviksi termeiksi *moisturizer* ja *hydrator*. Nämä eroavat toisistaan siten, että sana *hydrate* viittaa veden määrän kasvattamiseen ihosta. Sanalle *moisturizer* ei ole täysin yksiselitteistä määritelmää, mutta yleisimmin sillä tarkoitetaan ainetta, joka auttaa vettä säilymään ihosta. Kosteuden säilymiseen ihosta voidaan vaikuttaa okklusiiveilla ja emollienteilla. Okklusiivit ehkäisevät kosteuden haihtumista iholta tekemällä kalvon ihon pinnalle. Emollientit ovat aineita, jotka parantavat ihon rakennetta pehmentämällä ja silottamalla sitä. Ihon rakenteen parantaminen auttaa ihon kosteuspitoisuuden säilymisessä. (Darlenski & Fluhr 2011, 123; Lodén 2003.) Emollientit ja okklusiivit ovat usein kemialliselta rakenteeltaan öljyjä, rasvoja tai vahoja. Tässä luvussa käsitellään niiden kemiallisia ominaisuuksia, reaktiivisuutta ja vaikutusta ihon toimintaan.

2.1 Rasvojen, öljyjen ja vahojen määritelmä ja rakenne

Lipidi on yleisnimitys eliöissä esiintyville rasva-aineille eli veteen liukenemattomille orgaanisille yhdisteille. Lipidit muodostuvat pääasiassa hiilivetyketjuista tai -renkaista. Hiilirunkoihin voi olla liittyneenä yksi tai muutamia funktionaalisia ryhmiä, jotka yleensä sisältävät happea (karboksyyli- ja hydroksiryhmät), mutta myös muita alkuaineita, kuten typpeä tai fosforia. Lipideihin lukeutuvat muun muassa solukalvojen rakenneosina käytettävät fosfolipidit sekä steroidit kuten kolesteroli ja testosteroni. Lisäksi lipidejä ovat rasvahapoista koostuvat öljyt, vahat ja rasvat. (Fahy, Cotter, Sud & Subramaniam 2011.) Kuviossa 1 on esitetty yksi tapa jaotella lipidit niiden rakenteen mukaan yksinkertaisiin lipideihin, yhdistelipideihin ja lipidijohdannaisiin. Tässä luvussa käsitellään yksinkertaisia lipidejä eli rasvoja, öljyjä ja vahoja.



Kuvio 1. Lipidien eli rasva-aineiden luokittelu rakenteen mukaan.

Öljyt ja rasvat ovat kemialliselta rakenteeltaan triglyseridejä eli glyserolin (2) ja kolmen rasvahapon muodostamia estereitä (kuva 1a). Rasvahapot ovat karboksyylihappoja, joissa on pitkä

hiilihäntä (kuva 1b). Öljyjen rasvahapot ovat yleensä tyydyttymättömiä eli ne sisältävät vähintään yhden kaksoissidoksen rakenteessaan. Tämä vaikuttaa niiden sulamispisteeseen siten, että ne ovat huoneenlämpötilassa nestemäisiä. Jos triglyseridissä olevat rasvahapot ovat tyydyttyneitä eli rakenteessa on ainoastaan yksöissidoksia, ovat nämä yleensä huoneenlämpötilassa kiinteitä. Tällöin niitä kutsutaan rasvoiksi. Useimmiten eläinperäiset triglyseridit ovat tyydyttyneitä eli kovia rasvoja, ja kasvipohjaiset triglyseridit ovat pehmeitä tyydyttymättömiä rasvoja eli öljyjä. (Kenar, Moser & List 2017; Patterson 2009.)

Luonnollisista lähteistä saatavat öljyt ja rasvat ovat usein triglyseridien seoksia. Esimerkiksi oliiviöljyn triglyseridimolekyyleissä on pääosin oleiinihappoa (55-83 %) mutta myös palmitiini-, steariini- ja alfa-linoleenihappoa (Kenar ym. 2017). Triglyseridimolekyylissä glyseroliin voi olla kiinnittyneenä kolme samaa rasvahappoa (esim. kuva 1a trioleiinin (1) rakenne) tai vaihtoehtoisesti rasvahapot voivat olla keskenään erilaisia, esimerkiksi yksi tyydyttynyt ja kaksi tyydyttymätöntä rasvahappoa. Tällöin niitä kutsutaan sekatriglyserideiksi (Patterson 2009).

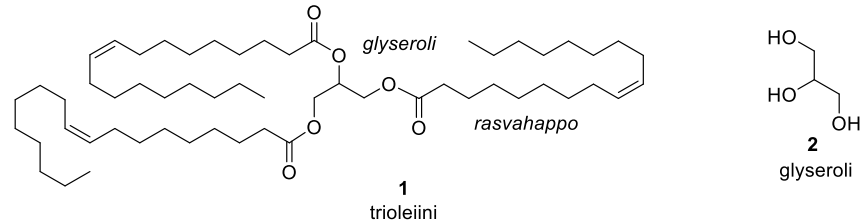
Yllä esitelty öljyn määritelmä ei ole täysin yksiselitteinen, sillä kaikki öljyt eivät ole glyserolin rasvahappoestereitä. Sanalla *öljy* voidaan kuvata myös aineen koostumusta ja fysikaalisia ominaisuuksia. Yksinkertaisuudessaan öljyllä tarkoitetaan veteen sekoittumatonta tai vesipakoista ainetta. Lisäksi öljyt toimivat liuottimina poolittomille orgaanisille yhdisteille, ne tuntuvat iholla liukkailta ja ovat emulgoituvia. Rasvoihin pätee sama määritelmä, mutta ne ovat huoneenlämpötilassa kiinteitä aineita. Tämän määritelmän mukaan öljyjä ovat siis myös eteeriset öljyt (tuoksuja terpeenien seoksia), mineraaliöljyt sekä silikoniöljyt, vaikka ne eivät ole kemialliselta rakenteeltaan rasvahappoestereitä. Rasvahappoja itsessään (esim. puhdas oleiinihappo eli öljyhappo) voidaan kutsua öljyiksi, sillä ne täyttävät ominaisuuksiltaan öljyn määritelmän. (Hibbott 1963, 59; Kenar ym. 2017.)

Luonnollisista lähteistä saatavat rasvahapot sisältävät yleisimmin 10-22 hiiliatomia. Hiiliatomien määrä luonnollisissa rasvahapoissa on useimmiten parillinen. Rasvahappoja voidaan nimetä käyttämällä IUPACin systemaattisesta nimeämistapaa, kuten esimerkiksi heksadekaanihappo (3, kuva 1) (IUPAC 2024). Kuitenkin usein rasvahapoista puhutaan niiden triviaalinimillä, kuten palmitiinihappo (3). Triviaalinimet ovat peräisin rasvahappojen alkuperästä: palmitiinihappoa (engl. *palmitic acid*) saadaan palmuöljystä (engl. *palm oil*). Rasvahappojen hiiliatomit numeroidaan lähtien liikkeelle karbonyylihiilestä. Toinen numerointitapa on omega-numerointi (ω). Tällä numeroinnilla määritellään kaksoissidoksen paikka hiiliketjussa, lähtien liikkeelle ketjun häntäpästä. Näin ollen oleiinihappo (8) on omega-9-rasvahappo, linolihappo (7) on omega-6-rasvahappo ja alfa-linoleenihappo (4) on omega-3-rasvahappo (kuva 1b). (Kenar ym. 2017.)

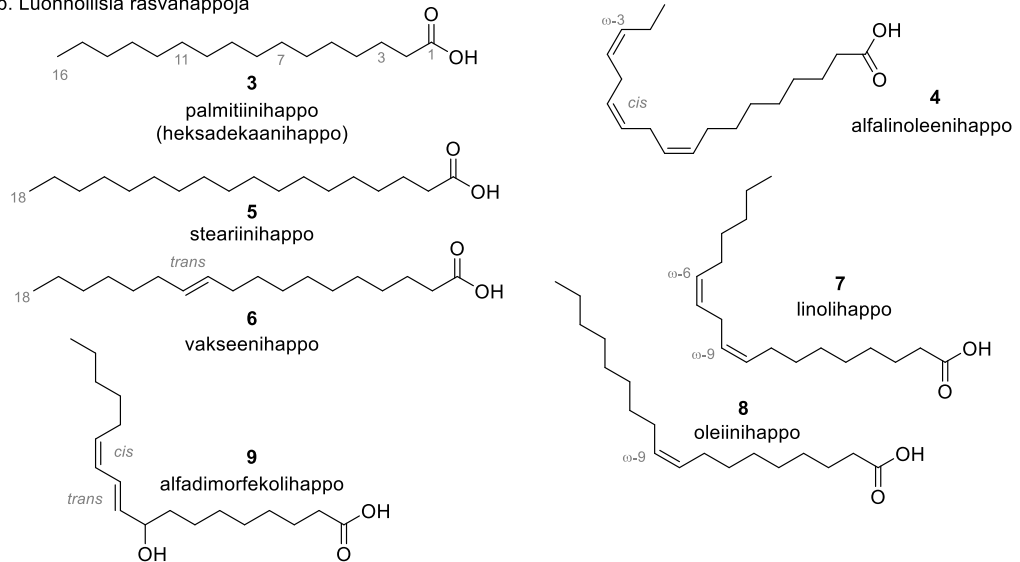
Palmitiinihappo (3) ja steariinihappo (5) ovat esimerkkejä tyydyttyneistä rasvahapoista (kuva 1b). Näitä esiintyy usein eläinperäisissä lähteissä. (Kenar ym. 2017.) Koska molekyylin

rakennetta jäykistäviä kaksoissidoksia ei ole, voivat hiiliketjut pakkautua tiiviisti vierekkäin (kuva 2). Tällöin molekyylien välisistä heikoista vuorovaikutuksista tulee merkittäviä, mikä nostaa aineen sulamispistettä. Tyydyttyneet rasvahapot ovat yleensä huoneenlämmössä (25 °C) kiinteitä.

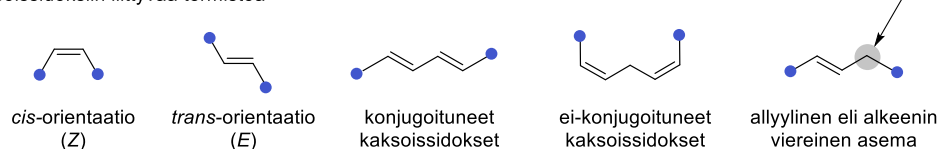
a. Triglyseridien rakenne



b. Luonnollisia rasvahappoja



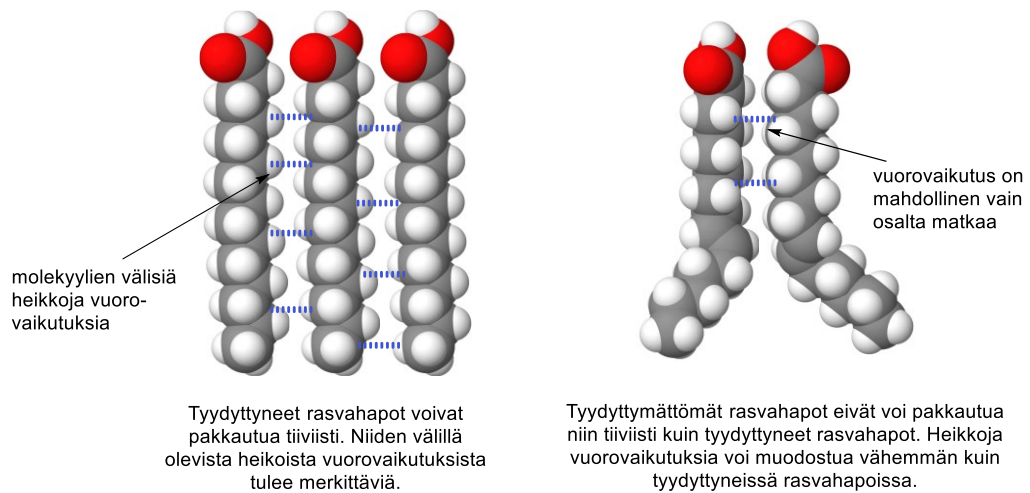
c. Kaksoissidoksiin liittyvää termistöä



Kuva 1. Triglyseridien ja rasvahappojen rakenne. a) Triglyseridit muodostuvat glyserolista ja kolmesta rasvahappomolekyylistä. b) Esimerkkejä luonnossa esiintyvistä rasvahapoista, ja hiiliatomien numerointi. c) Kaksoissidosten geometrinen isomeria, konjugaatio ja allyylinen asema.

Tyydyttymättömissä rasvahapoissa on vähintään yksi kaksoissidos. Kaksoissidos voi olla joko *cis*- tai *trans*-orientoitunut eli kaksoissidoksen substituentit voivat olla toisiinsa nähden joko kaksoissidoksen samalla puolella (*cis*- eli *Z*-isomeeri) tai eri puolilla (*trans*- eli *E*-isomeeri) (kuva 1c). Useimpien luonnollisista lähteistä saatavien tyydyttymättömien rasvahappojen kaksoissidokset ovat *cis*-orientoituneita. Esimerkiksi kertatyydyttymättömän oleiinihapon (8) ja

monityydyttymättömien linolihapon (7) ja alfa-linoleenihapon (4) kaksoissidokset ovat *cis*-orientoituneita. (Kenar ym. 2017.) Kuvassa 2 on esitetty tyydyttymättömän rasvahapon kolmiulotteinen rakenne: taipuneiden rakenteidensa vuoksi tyydyttymättömien rasvahappojen hiiliketjut eivät voi pakkautua tiiviisti. Tällöin hiiliketjujen välille ei synny heikkoja vuorovaikutuksia koko ketjun matkalla, mikä johtaa siihen, että tyydyttymättömät rasvahapot ovat huoneenlämpötilassa nesteitä.

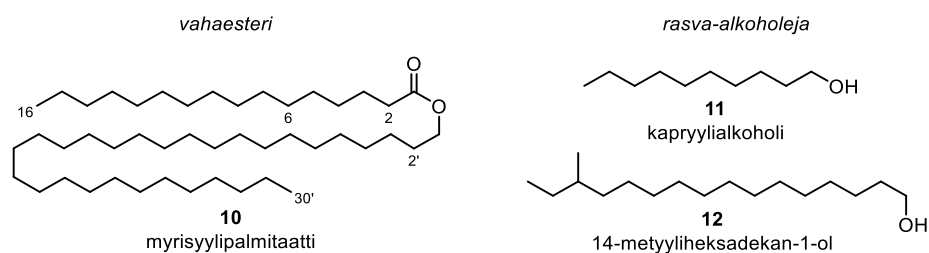


Kuva 2. Tyydyttyneet rasvahapot voivat pakkautua tiiviisti, koska niiden molekyylirakenne on lineaarinen. Tyydyttymättömissä rasvahapoissa kaksoissidokset taivuttavat molekyylirakenteen, jolloin heikkoja vuorovaikutuksia ei voi syntyä koko hiiliketjun mitalta.

Monityydyttymättömät rasvahapot ovat epästabiilimpia eli reaktiivisempia kuin kertatyydyttymättömät rasvahapot. Mikäli kaksoissidokset ovat konjugoituneet (kuva 1c), vaikuttaa se huomattavasti aineen ominaisuuksiin. Konjugoituneissa kaksoissidoksissa π -sidosten elektronit ovat korkeammalla energiatasolla, mikä tekee niistä reaktiivisempia. Tämä vaikuttaa suoraan rasvahapon kykyyn muodostaa radikaaleja ja hapettua. Esimerkiksi *Dimorphotheca pluvialis* -lajin kasveissa esiintyvä alfadimorfekolihappo (9) on kemiallisesti epästabiili konjugoituneen rakenteen ja allyylisen hydroksiryhmänsä vuoksi. Luonnossa runsaimmin esiintyvissä monityydyttymättömissä rasvahapoissa kaksoissidokset eivät ole konjugoituneita, eli kaksoissidosten välissä on vähintään yksi metyleenyksikkö (esimerkiksi yhdiste 7). Kuitenkin myös nämä ovat paljon reaktiivisempia kuin kertatyydyttymättömät rasvahapot. (Kenar ym. 2017.)

Vahat ovat huoneenlämpötilassa kiinteitä aineita, ja niitä käytetään muun muassa huulipunissa kovan koostumuksensa vuoksi. Yleensä vahat ovat koostumukseltaan kovempia kuin rasvat. Kuten öljyt ja rasvat, myös vahat voivat olla kasvi- tai eläinperäisiä sekä synteettisiä tai mineraalipohjaisia. Luonnosta saatavat vahat ovat seoksia ja koostuvat esimerkiksi rasvahappojen estereistä ja diestereistä, rasvahapoista, hiilivedyistä sekä alkoholeista (Lodén 2003; Hibbott 1963, 60.).

Kemialliselta rakenteeltaan vahoissa esiintyvät hiiliketjut ovat tyypillisesti tyydyttyneitä, mikä johtaa niiden kiinteään olomuotoon huoneenlämpötilassa. Vahoissa olevat rasvahappojen esterit ja rasva-alkoholit ovat yleensä pitkäketjuisempia (C_{24} - C_{34} , esim. mehiläisvaha) kuin esimerkiksi öljyjen rasvahapot (C_{10} - C_{22}) (Kenar ym. 2017; Tulloch 1970). Myös tämä vaikuttaa niiden kovuuteen. Vahoissa esiintyviä estereitä kutsutaan vahaestereiksi (esimerkiksi myrissyylipalmiitaatti **10**, kuva 3). Vahaesterit ovat rasvahapon ja pitkäketjuisen rasva-alkoholin muodostamia yhdisteitä. Tyypillisesti alkoholissa ja rasvahapossa on sama määrä hiiliatomeja, ja ketjut ovat lähes poikkeuksetta tyydyttyneitä. Jotkut vahaestereiden rasva-alkoholit saattavat olla haaroittuneita (esimerkki **12**). (Hibbott 1963, 60; Godber 2009; Mudge 2005; Janesch, Arming, Gindl-Altmutter & Hansmann 2020.)



Kuva 3. Vahaesterit ovat rakenteeltaan rasvahappojen rasva-alkoholiestereitä.

2.2 Vaikutus kosmetiikan koostumukseen, ulkonäköön ja tuoksuun

Rasva-aineita käytetään kosmetiikassa niiden ihoa hoitavien ominaisuuksien ansiosta, mutta ne ovat vähintään yhtä tärkeässä roolissa kosmetiikan oikeanlaisen koostumuksen saavuttamisessa. Rasva-aineet mahdollistavat emulsioiden muodostumisen, tuotteiden miellyttävän ja liukkaan tunnun iholla sekä orgaanisten raaka-aineiden liuottamisen. (Berdick 1972; Rähse 2020, 131.)

Emulsio on aineiden seos, jossa toisiinsa liukenemattomat komponentit, kuten vesi ja öljy, saadaan yhdistettyä stabiiliksi yhtenäiseksi seokseksi. Useat kosmeettiset tuotteet ovat emulsioita, sillä näin tuotteeseen saadaan sekä vesi- että rasvaliukoisia ainesosia (Rähse 2020, 131). Lisäksi emulsiot ovat usein koostumukseltaan käyttöön sopivia: pelkkiä rasva-aineita sisältävät tuotteet ovat raskaita, kun taas vesipohjaiset tuotteet ovat liian juoksevia. Emulsiot muodostetaan yleensä siten, että vesiliukoiset aineet sekoitetaan vesifaasiin ja rasvaliukoiset aineet sekoitetaan orgaaniseen eli öljyfaasiin. Tämän jälkeen faasit yhdistetään ja niitä sekoitetaan voimakkaasti. Sekoitusvaiheessa seokseen lisätään emulgaattoriainetta, joka mahdollistaa emulsion muodostumisen ja pysymisen stabiilina.

Emulsiossa yksi faasi on dispergoituneena pieninä pisaroina toiseen, jatkuvaan faasiin. Emulsioita on kahdenlaisia riippuen siitä, onko vesi- vai öljyfaasi emulsion pääkomponentti eli jatkuva faasi. Jos öljypisararat ovat dispergoituneet vesifaasiin, on kyse öljy vedessä o/w -emulsiosta. Jos vesipisararat ovat dispergoituneena öljyyn, on kyse vesi öljyssä w/o -emulsiosta. Päivävoiteet

ja muut päiväsaikaan käytettävät tuotteet ovat yleensä öljy vedessä emulsioita. Nämä emulsiot ovat rakenteeltaan kevyitä ja nopeasti imeytyviä, sillä öljymäisiä komponentteja on vähän. Rasva-aineiden pitoisuus vaihtelee tuotekohtaisesti, mutta öljy vedessä -emulsioissa se on yleensä noin 20 % (Rähse 2020, 137). Eri komponenttien suhteilla voidaan siis vaikuttaa tuotteen paksuuteen, levittyvyyteen ja imeytyvyyteen. Yövoiteet tai hoitovoiteet ovat usein vesi öljyssä -emulsioita. Tällöin ihon pinnalle muodostuu okklusiivinen kerros, ja rasva-aineita imeytyy ihoon pitkän ajan kuluessa. (Rähse 2020, 131.)

Useat biologisesti merkittävät molekyylit, kuten vitamiinit ja hormonit, ovat orgaanisia poolittomia yhdisteitä. Näiden yhdisteiden liukoisuus on heikko tai ne eivät liukene lainkaan poolisiin liuottimiin, kuten veteen. Esimerkiksi antioksidantti E-vitamiini liukenee vain orgaanisiin liuottimiin. Kosmetiikassa käytettävät rasva-aineet, kuten öljyt, ovat itsessään biologisesti tärkeitä molekyylejä, mutta niillä on myös merkittäviä liuotinominaisuuksia. Kosmetiikkatuotteissa tavallisimpia orgaanisia liuottimia, kuten etanolia ja asetonia, voidaan käyttää vain rajoitetusti niiden herkän haihtuvuuden, haitallisuuden tai jopa myrkyllisyyden vuoksi. Kosmetiikkatuotteiden formuloinnissa on siis otettava huomioon aineiden turvallisuus, keskinäinen yhteensopivuus ja liuotinominaisuudet. (Benson, Leite-Silva, Roberts & Walters 2019.)

Rasva-aineet ovat hyviä orgaanisia liuottimia myös siksi, etteivät ne haihdu helposti. Tällöin kosmetiikkatuotteen rakenne ja sen sisältämien aineiden konsentraatiot pysyvät stabiilina pitkään. Yleensä helposti haihtuvat aineet ovat molekyylipainoltaan alle 300 g/mol (Rossiter 1996). Esimerkiksi triglyseridien molekyylipainot ovat noin 1000 g/mol ja rasvahappojen molekyylipainot ovat noin 200-300 g/mol. Kuitenkaan pelkästään molekyylipainon tai aineen olomuodon perusteella ei pystytä päättelemään sen haihtuvuutta. Tähän vaikuttaa myös aineen höyrynpaine ja kiehumispiste. Orgaanisilla yhdisteillä kiehumispisteeseen vaikuttaa hiilten lukumäärä, molekyyliden väliset vuorovaikutukset sekä hiiliketjujen haaroittuminen. Rasvahapoilla on usein suhteellisen korkeita kiehumispisteitä (200-300 °C) koska niissä on pitkiä haaroittumattomia hiiliketjuja, jotka voivat pakkautua tiiviisti. Lisäksi funktionaalisten ryhmien kuten karboksyylihappo- ja hydroksiryhmien ansiosta rasvahapoilla ja triglyserideillä esiintyy vetysitoutumista, mikä nostaa niiden kiehumispistettä. (Kenar ym. 2017.)

Aineen molekyylipaino, kiehumispiste ja haihtuvuus vaikuttaa myös siihen, onko yhdiste tuoksuva. Tuoksuvissa yhdisteissä on lähes poikkeuksetta funktionaalisia ryhmiä kuten kaksoissidoksia ja karbonyyliryhmiä (Rossiter 1996). Vaikka rasvahapot ja niiden johdannaiset täyttävät nämä ominaisuudet, ovat puhtaat rasvahapot hajuttomia tai lähes hajuttomia. Luonnollisista lähteistä eristetyillä öljyillä ja rasvoilla voi kuitenkin olla ominaishaju seassa olevien hajuyhdisteiden vuoksi. Tämän takia esimerkiksi merenelävistä saatuja öljyjä on saatettu vältellä kalaisan hajun vuoksi (Berdick 1972). Puhtaat rasvahapot ovat myös värittäviä, mutta luonnosta saatavat seokset saattavat olla hieman kellertäviä, vihertäviä tai punertavia. Kasviöljyjen värin saavat aikaan seassa olevat karotenoidit (oranssi), klorofyllit (vihreä), ksantofyllit (keltainen)

ja lykopeeni (punainen). Luonnolliset öljyt sisältävät usein myös pieniä määriä rauta- (Fe^{3+} , Fe^{2+}) ja kupari-ioneja (Cu^{2+}). Metallionit voivat vaikuttaa öljyn väriin muodostamalla värillisiä komplekseja tai suoloja rasvahappojen kanssa. Lisäksi metallionit katalysoivat rasvahappojen hapettumista, josta syntyvät tuotteet saattavat muuttaa öljyn väriä tai hajua. (Chen & Sun 2023.)

2.3 Vaikutukset ihoon

Ihon uloimman kerroksen eli sarveiskerroksen tärkein tehtävä on toimia suojana elimistön ja sen ulkopuolen välillä. Se muodostaa läpäisevyydestään rajoittaen veden, elektrolyyttien ja muiden aineiden kulkeutumista ihon läpi. Rasva-aineiden toiminta ihossa perustuu niiden kykyyn täyttää sarveiskerroksessa olevia korneosyyttien välisiä tyhjiä tiloja eli paikata ihon lipidivajetta. Tämä auttaa ihon normaalia toimintaa ja mahdollistaa solujen uusiutumisen ja hilseilyprosessin tapahtumisen normaalilla nopeudella. Ihon lipidivajetta voi syntyä esimerkiksi ihon vanhetessa. Lipidivajeeseen voi johtaa myös ihon mekaaninen ärsytys tai kuivattavien puhdistusaineiden käyttö. Emulsiossa oleva vesifaasi imeytyy ihoon nopeasti tuoden ihoon kosteutta välittömästi. Rasva-aineet saattavat joko imeytyä ihoon samalla tavalla nopeasti, tai ne voivat jäädä ihon pinnalle muodostaen kalvon, joka ehkäisee kosteutta haihtumasta iholta. Kalvo voi ehkäistä myös ulkoisten ärsykkeiden ja epäpuhtauksien pääsyä iholle ja elimistöön. Rasva-aineiden muodostamat lamellaariset kalvot soluväleissä sekä okklusiiviset fysikaaliset kalvot ihon pinnalla ehkäisevät kosteuden haihtumista. (Appa 2010, 127; Darlenski & Fluhr 2011; Draelos 2010, 70.)

2.4 Kosmetiikassa käytetyt rasva-aineet, niiden alkuperä ja ympäristö

Kaikista vanhimmat, muinaisessa kosmetiikassa käytetyt rasva-aineet olivat peräisin joko eläinten rasvasta tai kasviöljyistä. Helposti levittyviä rasvoja lisätiin iholle ja hiuksiin niiden rauhoittavan ja pehmentävän vaikutuksensa ansiosta. (Berdick 1972.) Rasvaraaka-aineiden kehitys on ollut vähäistä, sillä runsaimmat öljyjen lähteet ovat edelleen luonnollista alkuperää. Näiden lisäksi ihonhoitotuotteissa on käytössä mineraaliöljyjä sekä synteettisiä ja semisynteettisiä öljyjä. Mineraaliöljyjä saadaan raakaöljyn jalostusprosessin sivuvirtana. Synteettisiä öljyjä, tai synteettisiä raaka-aineita ovat yhdisteet, jotka on valmistettu ihmisen toimesta laboratorioolosuhteissa. Yleensä rasva-aineita ei valmisteta synteettisesti, sillä niitä on helposti saatavilla luonnollisista lähteistä. Semisynteettisiä rasva-aineita ovat esimerkiksi kovetetut luonnolliset öljyt. Kovetus on kemiallinen prosessi, jossa rasvahappojen kaksoissidokset pelkistetään eli vedytetään tyydyttyneiksi hiiliketjuiksi. (Garrison & Dayan 2011, 215.)

Vastoin ajoittaisia harhaluuloja, raaka-aineiden alkuperä ei määrittele niiden turvallisuutta eikä tehokkuutta ihonhoidossa. Termit *luonnollinen*, *luonnosta johdettu*, *luontoidenttinen* (engl. *nature identical* joskus myös *ihoidenttinen*) ja *luomu* ovat tämän hetken kosmetiikkateollisuuden trenditermejä. Nämä termit kuvaavat raaka-aineiden alkuperää. Termit

synteettinen ja semisynteettinen kuvaavat vastaavasti raaka-aineiden alkuperää, eivätkä ne kerro mitään tuotteen turvallisuudesta tai ympäristöystävällisyydestä. (Bom, Jorge, Ribeiro & Marto 2019.) Synteettisellä raaka-aineella voidaan tarkoittaa joko täysin ihmisen luomaa molekyyli-rakennetta, jota ei esiinny luonnossa, tai synteettisesti valmistettua molekyyliä, jonka kemiallinen rakenne esiintyy luonnossa, mutta joka on valmistettu laboratoriossa.

Luonnosta saatavien ja synteettisten raaka-aineiden erona on se, että synteettiset aineet ovat yleensä puhtaita aineita, kun taas luonnosta saatavat aineet ovat useiden aineiden seoksia. Tämä voi olla ihosta tai halutusta toimintamekanismista riippuen hyvä, huono tai neutraali asia. Luonnosta saatavat seokset voivat samanaikaisesti sisältää useita eri aktiivaineita, jolloin iho voi saada monia hoitavia aineita samanaikaisesti. Seoksissa olevat komponentit voivat myös tukea toistensa toimintaa, kuten C-vitamiini auttaa E-vitamiinin toimintaa lipidikalvojen peroksidaation ehkäisyssä (Rall & Meydani 1999). Toisaalta luonnonuutteen ja -puristeiden koostumusta ei aina tarkalleen tiedetä, ja kasviuute saattaa sisältää satoja eri kemikaaleja. Tämän vuoksi ne saattavat sisältää tuntemattomia allergeeneja tai aineiden pitoisuudet voivat erota toisistaan erien välillä. Erot erien välillä voivat johtua muun muassa sadon keräysajasta (Mattihaeus ym. 2018). Myös sääolosuhteiden muutosten on ennustettu vaikuttavan öljyjen rasvahappokoostumukseen (Bukowski & Goslee 2024). Tässä tapauksessa synteettiset raaka-aineet ovat varmempia tai turvallisempia, sillä niiden koostumus tiedetään tarkasti. Iho ei tunnista raaka-aineen alkuperää, mikäli kyseessä on kemialliselta rakenteeltaan täysin sama molekyyli.

Synteettisten ja luonnollisten raaka-aineiden ympäristövaikutusten vertailu ei ole yksiselitteistä. Kosmetiikkatuotteen tai sen raaka-aineiden ympäristökuormitus koostuu monista eri osa-alueista (Bom ym. 2019). Linearisesta tuotantomallista on alettu siirtyä kohti kiertotalousmallia, joka pyrkii minimoimaan jätteen määrää. Jätteen vähentämisen lisäksi eri teollisuudenaloilla on alettu pohtia, miten raaka-aineita voitaisiin hyödyntää mahdollisimman tehokkaasti. Tehokkaaseen raaka-aineiden käyttöön kuuluu pääraaka-aineen tuotannosta jäljelle jäävän aineksen hyötykäyttö sekä raaka-aineiden kierrätys. Jäljelle jäävää ainesta kutsutaan usein sivuvirraksi. Sivuvirrat ovat erinomainen lähde kosmetiikan raaka-aineille kuten öljyille. Esimerkiksi elintarviketeollisuuden hyödyntämien hedelmien ja marjojen siemenet voivat jäädä tuotannossa ylimääräiseksi, jolloin niistä voidaan puristaa öljyä kosmetiikan raaka-aineeksi. Tällöin raaka-aine tulee hyödynnetyksi kokonaan, mikä vähentää ympäristökuormitusta. (European Parliament 2023; Mondello, Salomone & Mondello 2024.)

Yleisiä kosmetiikassa käytettyjä kasvipohjaisia öljyjä ovat oliivi-, kookos-, rypsi-, rapsi-, maapähkinä-, palmu- ja auringonkukkaöljy. Näiden lisäksi on lukuisia muita öljyn lähteitä. Yleisimmin kasvin siemenet ovat kasvin rasvahappoja sisältävä osa. Eläinperäisiä kosmetiikassa käytettäviä rasvoja ovat sian ihra ja naudat tali. (Kenar ym. 2017; Berdick 1972.) Myös kosmetiikassa käytettyjä vahoja saadaan sekä kasvi- että eläinperäisistä lähteistä. Eläinperäisistä vahoista esimerkkejä ovat mehiläisvaha sekä lanoliini eli villavaha, jota saadaan lampaista.

Kasvipohjaisia vahoja ovat karnauba-, soija-, jojoba- ja kandelillavaha. Parafiiniä saadaan raakaöljyn tislauksen sivutuotteena. (Draelos 2010, 435.) Joitain rasva-aineita on käytössä myös merenelävistä saatavista lähteistä (Berdick 1972).

3 Öljyjen ja vahojen hapettuminen

Luonnosta saatavat öljyt ja rasvat tunnistettiin hyödyllisiksi ihonhoidossa jo varhain. Kuitenkin jo silloin ihmiset kohtasivat öljyjen käyttöön liittyvän ongelman: öljyt hapettuvat, jolloin niiden koostumus ja haju muuttuu. (Berdick 1972.) Kemian ja molekyylien välisen reaktiivisuuden ymmärryksen ansiosta kosmetiikassa ja ravinnossa käytettävien öljyjen säilyvyyttä on onnistuttu parantamaan merkittävästi. Säilyvyyden parantamisella tarkoitetaan hapettumisen ehkäisemistä.

Öljyjen hapettuminen voidaan jakaa kolmeen eri kategoriaan hapettumismekanismin mukaan: auto-oksidaatio, foto-oksidaatio ja entsyymien katalysoima hapettuminen. Auto-oksidaatio, eli tyydyttymättömien rasvahappojen spontaani hapettuminen ilmakehän hapen vaikutuksesta, on näistä merkittävin hapettumisreaktio kosmetiikan raaka-aineissa. Foto-oksidaatiossa hapettuminen tapahtuu valon vaikutuksesta ja entsyymaattisessa hapettumisessa entsyymien katalysoimana. Tämä luku käsittelee auto-oksidaatiota. Seuraavissa kappaleissa käsitellään auto-oksidaation mekanisme, ehkäisyä ja vaikutusta kosmetiikkatuotteisiin.

3.1 Primääriset ja sekundääriset hapettumistuotteet

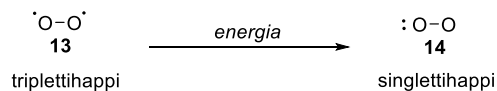
Hapettuminen on kemiallinen prosessi, joka tarkoittaa happiatomien määrän lisääntymistä molekyylissä. Virallisen määritelmän mukaan myös molekyylin elektronien väheneminen, hapetusasteen kasvaminen ja vedyn määrän vähentyminen on hapettumista (Silverstein 2011). Kosmetiikassa käytettävien rasva-aineiden hapettumisessa tapahtuu pääasiassa happimolekyylin lisäämistä lipidin kaksoissidoksen allyyliseen asemaan.

Rasvahappojen ja muiden tyydyttymättömien lipidien hapettumisessa merkittävin reitti on auto-oksidaatio, joka etenee radikaalimekanismina. Radikaalilla tarkoitetaan atomia tai molekyyliä, jolla on pariton elektroni (merkitään yleensä esim. $\cdot\text{CH}_3$, $\text{Cl}\cdot$) (IUPAC 2024). Parittomat elektronit ovat hyvin reaktiivisia, ja ne voivat reagoida useiden erilaisten funktionaalisten ryhmien tai molekyylin osien kanssa. Radikaalin muodostumisen jälkeen reaktio saattaa edetä nopeasti ja hallitsemattomasti ketjureaktiona. Rasvahappojen auto-oksidaatio voi tapahtua miedoissa olosuhteissa, eli se ei välttämättä vaadi lämmitystä tai muuta aktivointia tapahtuakseen. (Frankel 2012.) Tämän vuoksi sen estäminen ruoka- ja kosmetiikkatuotteissa voi olla haastavaa.

Molekylaarinen happi esiintyy luonnostaan biradikaalina, jota kutsutaan hapen triplettitilaksi. Triplettihappi (13, kuvio 2) ei voi suoraan reagoida rasvahappojen kaksoissidoksien kanssa, vaan

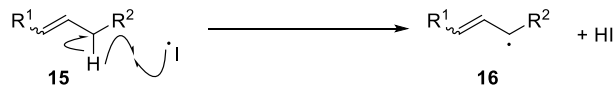
reaktio tarvitsee initiaattorin (I^{\bullet}), joka käynnistää reaktion. Initiaattori voi olla esimerkiksi metalli-ioni. Auto-oksidaatio tapahtuu kolmessa vaiheessa, jotka ovat 1) initiaatio 2) propagaatio ja 3) terminaatio. Initiaatiossa tyydyttymätön rasvahappo (**15**) reagoi radikaali-initiaattorin (I^{\bullet}) kanssa muodostaen lipidiradikaalin (**16**). Tämän jälkeen lipidiradikaali voi reagoida triplettihakkeen kanssa eli lipidi hapettuu (**16**→**17**). Tätä reaktiovaihetta kutsutaan propagaatioksi eli etenemisvaiheeksi. Muodostunut peroksyyliradikaali (**17**) protonoituu, jolloin muodostuu hydroperoksidimolekyyli (**18**). (Frankel 2012.)

a) Molekulaarisen hapen perustila eli triplettitiila (3O_2) ja singlettitiila (1O_2)

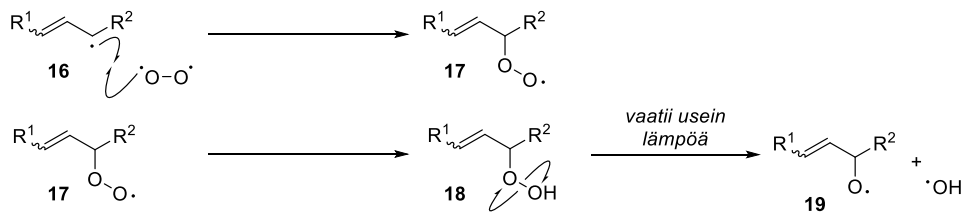


b) Auto-oksidaatioreaktion vaiheet

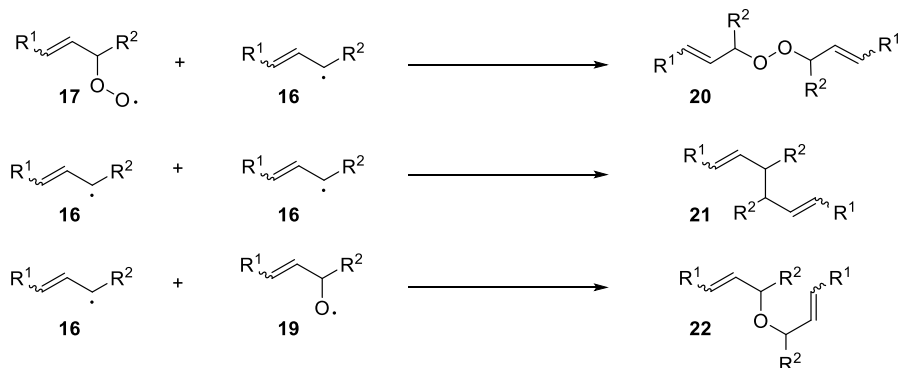
1. Initiaatio: Tyydyttynyt rasva-aine reagoi initiaattorin (I^{\bullet}) kanssa.



2. Propagaatio: Lipidiradikaali reagoi triplettihakkeen kanssa ja protonoituu muodostaen hydroperoksidin.



3. Terminaatio: Vapaat radikaalit reagoivat toistensa kanssa muodostaen useita erilaisia tuotteita.



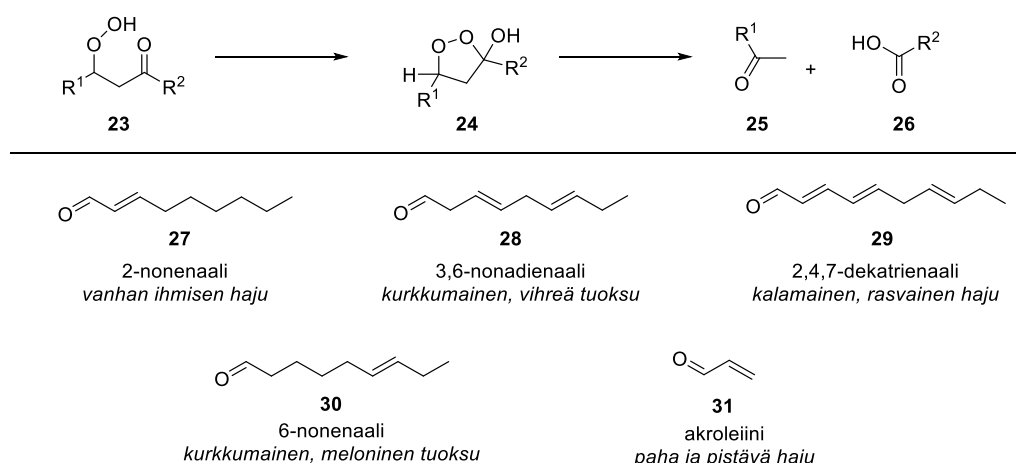
Kuvio 2. Lipidien auto-oksidaation vaiheet. Radikaalimekanismit ovat monimutkaisia, ja samanaikaisesti voi tapahtua useita eri reaktioita. Kuviossa on esitetty auto-oksidaation vaiheet ja esimerkkireittejä radikaalireaktiomekanismin terminaatiivaiheelle, joka voi tuottaa useita erilaisia reaktiotuotteita (Marturano, Cerruti & Ambrogi 2017; Frankel 2012).

Propagaatiivaiheessa syntyneitä rasvahappohydroperoksidgeja (**18**, kuvio 2) kutsutaan rasvahappojen primäärisiksi hapettumistuotteiksi. Ne ovat edelleen reaktiivisia yhdisteitä: peroksidi voi katketa homolyttisesti muodostaen kaksi erittäin reaktiivista radikaaliyhdistettä: allyylisen

alkoksidiradikaalin (**19**) ja hydroksyyliiradikaalin ($\cdot\text{OH}$). Kuitenkin tämä katkeaminen tapahtuu yleensä vain korkeissa lämpötiloissa, ja merkittävin hapettumistuote on hydroperoksidi ROOH (**18**) (Helberg & Pratt 2021).

Terminaatiovaiheessa eli radikaalien yhdistymisvaiheessa voi syntyä erilaisia bisrasvahappomolekyylejä (esimerkiksi **20**, **21**, **22**, kuvio 2). Tätä prosessia kutsutaan silloittumiseksi. Silloittumista voi tapahtua myös useamman kuin kahden hapettuneen rasvahapon välillä, jolloin syntyneet rasvahappoverkostot voivat kasvaa suuriksi. Tällaista silloittumisprosessia kutsutaan öljyjen kovettumiseksi, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi öljymaaleissa pigmenttien sitomiseksi (Janas ym. 2022). Kosmetiikkatuotteissa silloittuneet rasvahapot ovat kuitenkin haitallisia, sillä ne muuttavat öljyn koostumusta ja väriä.

Propagaatiovaiheessa syntyneet hydroperoksidit ja peroksyyliradikaalit voivat reagoida myös intramolekulaarisesti muodostaen syklisiä peroksiedeja (kuvio 3) (Frankel 1987; Helberg & Pratt 2021). Syklisten rakenteiden hajoaminen johtaa rasvahapon hiiliketjun katkeamiseen ja yleensä kahden tai kolmen karbonyyliyhdisteen muodostumiseen (**25** ja **26**, yleinen rakenne; **27-31**, esimerkkilyhdisteitä, kuvio 3). Näitä karbonyyliyhdisteitä kutsutaan auto-oksidaation sekundäärisiksi hapettumistuotteiksi. Muodostuneet tuotteet voivat olla aldehydejä, ketoneja, dikarbonyyliyhdisteitä, furaaneja ja hiilivetyjä (Osório & Cardeal 2013). Auto-oksidaatiossa syntyvät primääriset hydroperoksidituotteet ovat yleensä mauttomia ja hajuttomia, mutta sekundääriset hapetustuotteet ovat usein haisevia yhdisteitä. Syntyneet tuotteet ovat molekyylipainoltaan pieniä ja helposti haihtuvia, ja ne voivat haista jo hyvin pieninä pitoisuuksina. Esimerkiksi 6-nonenaalin (**30**, kuvio 3) voi haistaa jopa 0,005 ppm:n pitoisuutena ja maistaa 0,0003 ppm:n pitoisuutena. (Frankel 1983.)



Kuvio 3. Sekundääristen hapettumistuotteiden muodostuminen ja mahdollisia hajua ja makua aiheuttavia sekundäärisiä hapettumistuotteita.

Rasvahappojen hapettuminen on monivaiheinen prosessi, johon vaikuttaa samanaikaisesti useat eri tekijät. Ensisijaisesti aineen hapettumisherkkyden määrää sen kemiallinen rakenne. Öljyjen, rasvojen ja vahojen hapettumiseen vaikuttaa siis niiden rasvahappokoostumus. Rasvoissa herkimmin hapettuvia ovat ne, joissa on suurin tyydyttymättömyysaste eli eniten kaksoissidoksia. Kaksoissidosten lukumäärän lisäksi bisallyylisten hiilten (kahden kaksoissidoksen välissä oleva metyleeniyksikkö, kuva 1c) lukumäärä vaikuttaa aineen hapettumisherkkyteen. Esimerkiksi jos verrataan oleiinihapon, linolihapon ja alfa-linoleenihapon suhteellisia hapettumisnopeuksia steariinihapon hapettumisnopeuteen, ovat hapettumisnopeudet sata- tai tuhatkertaisia (taulukko 1). Kaksoissidosten ja bisallyylisten hiilien lukumäärän korreloi hapettumisnopeuden kanssa. (Fereidoo & Ying 2010; deMan 1999, 58.)

Taulukko 1. Rasva-happojen tyydyttymättömyysasteen vaikutus hapettumisreaktion nopeuteen. Reaktionopeudet on verrattu steariinihapon reaktionopeuteen. (Fereidoo & Ying 2010.)

Rasvahappo	Tyydyttymättömyysaste	Allyyliset hiilet	Bisallyyliset hiilet	Reaktionopeus
Steariinihappo	0	0	0	1
Oleiinihappo	1	2	0	100
Linolihappo	2	2	1	1200
Alfa-linoleenihappo	3	2	2	2500

Luonnosta saatavat öljyt ovat aineiden seoksia, joten mitä suurempi määrä öljyn rasvahapoista on tyydyttyneitä ja monityydyttyneitä, sitä nopeammin öljy hapettuu. Esimerkiksi soija-, auringonkukka-, rypsi- ja rapsiöljyissä monityydyttymättömien rasvahappojen osuudet ovat jopa 11-74 % (kaksi kaksoissidosta) tai 5-15 % (kolme kaksoissidosta). Lisäksi nämä öljyt sisältävät suuren määrän kertatyydyttymättömiä rasvahappoja (esim. oleiinihappo), eli ne ovat kaikista hapettumisherkimpiä öljyjä. Sen sijaan kasvipohjaisista öljyistä palmuöljy, palmunydinöljy sekä kookosöljy sisältävät pääasiassa tyydyttyneitä rasvahappoja, eivätkä ne tämän takia ole niin herkkiä hapettumaan. (Kenar ym. 2017.)

3.2 Hapettumiseen vaikuttavat tekijät ja hapettumisen ehkäisy

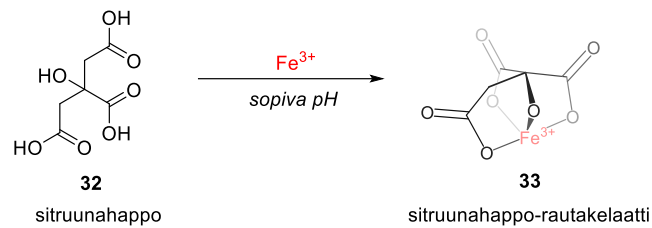
Radikaalireaktioissa hapettumisen ratkaiseva vaihe on initiaatio, eli reaktion käynnistyminen ja ensimmäisen radikaalin muodostuminen. Toisin sanoen, jos ketjureaktion alkaminen voidaan estää tai sitä voidaan hidastaa, raaka-aineet kuten öljyt säilyvät pidempään muuttumattomina. Haasteena on kuitenkin kaikkialla läsnä oleva happi sekä tyydyttymättömien rasvahappojen reaktiivisuus.

3.2.1 Metallionit ja kelaattorit

Luonnosta peräisin olevat öljyt ja vahat ovat usein seoksia, joissa on mukana pieniä määriä metalli-ioneja. Öljyt voivat saastua metalleilla myös niiden käsittelyn aikana, mikäli niitä esimerkiksi säilötään metallisissa astioissa. Metallionit (yleensä Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) voivat luovuttaa yhden elektronin eli toimia radikaalireaktion initiaattorina. Yleensä raakakasviöljyjen metallipitoisuudet vaihtelevat välillä 2-15 mg/kg kasviöljyä, ja jalostetuissa kasviöljyissä metalleja on alle 1 mg/kg kasviöljyä. Kuitenkin jopa näin pieni määrä metalli-ioneja voi riittää hapettumisreaktion käynnistämiseen ja öljyn hapettumisnopeuden kiihtymiseen. (Chen & Sun 2023.)

Redox-aktiiviset metallit ovat yksi merkittävimmistä tekijöistä, jotka voivat käynnistää lipidien hapettumisen. Metallionit katalysoivat hydroperoksidien hajoamista ($\text{Fe}^{2+} + \text{ROOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$). Tätä reaktiota kutsutaan Fenton-reaktioksi. (Schaich 1992; Waynick 2001.) Fenton-reaktio on hyvin olosuhderiippuvainen, ja esimerkiksi pH vaikuttaa merkittävästi reaktion tapahtumiseen: lipidien Fenton-reaktioita käsittelevässä tutkimuksessa havaittiin, että hapetusreaktiot vapaisissa rasvahapoissa (COOH-ryhmiä, happamat olosuhteet) eroavat selvästi rasvahappojen estereissä tapahtuvista reaktioista. Vapaita rasvahappoja sisältävissä seoksissa havaittiin hydroksyyliiradikaaliaddukteja, kun taas estereitä sisältävissä seoksissa vastaavaa havaintoa ei tehty. Lipidiestereissä voitiin havaita ainoastaan sekundäärisiä hapettumistuotteita (Schaich & Borg 1988). Tämä johtuu siitä, että rasvahapot ovat proottisia eli ne pystyvät luovuttamaan ja vastaanottamaan protoneja (Brønsted-Lowry-happoluonne), kun taas rasvahappojen esterit ovat aproottisia. Tämän perusteella on siis merkityksellistä, esiintyvätkö kosmeetikatuotteissa olevat rasva-aineet vapaina rasvahappoina vai triglyserideinä.

Metalli-ioneiden katalysoimaa auto-oksidaation initiovaihetta voidaan hidastaa tai estää tapahtumasta poistamalla metalli-ioneita. Metallioneita voidaan deaktivoida muodostamalla niistä kelaatteja, joissa metalli-ioni on vangittuna kompleksirakenteeseen. Tällöin se ei pääse toimimaan pro-oksianttina eli hapettumisen käynnistäjänä. Kelaattori on molekyyli, joka pystyy sitomaan toisen molekyylin tai ionin kaksi- tai monihampaisesti. Kelaattoreina voivat toimia esimerkiksi orgaaniset hapot kuten sitruunahappo (32) tai oksaalihappo, joissa karboksylaattiryhmät muodostavat vuorovaikutuksia metallin kanssa (kuvio 4). Kelatoitumiskykyyn vaikuttaa pH sekä metalli-ionin ja kelaattimolekyylin yhteensopivuus. (Mozuraityte, Kristinova, Rustad & Storrø 2016; Waynick 2001.)



Kuvio 4. Ferriraudan (Fe^{3+}) kelatoituminen sitruunahapon kanssa.

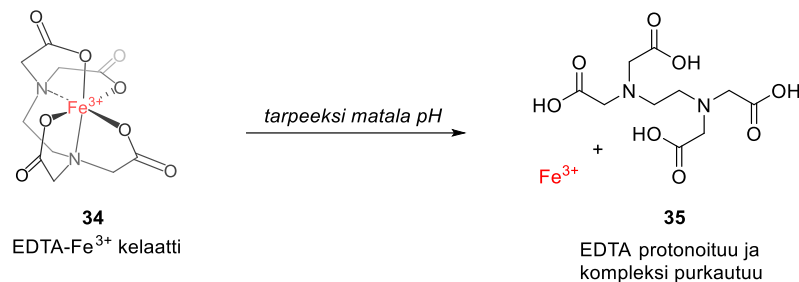
3.2.2 pH ja vesiliuokset

Seoksen happamuus (pH) on merkittävä tekijä kemiallisissa ja biologisissa reaktioissa. On huomioitava, että pH-arvo voidaan määrittää vain vesiliuoksille, koska se perustuu vetyionien aktiivisuuteen. Ei-vesiliuoksilla, kuten öljyllä, ei ole mitattavaa pH-arvoa. Tämän vuoksi kosmetiikkatuotteissa, kuten emulsioissa, pH on merkittävämpi tekijä kuin puhtaissa öljyissä. Emulsioissa (o/w) vesikerros voi suojata lipidejä hapettumiselta estämällä suoran kontaktin hapen kanssa, mutta joidenkin tutkimusten mukaan veden läsnäolon voi myös kiihdyttää lipidien hapettumista. pH:n vaikutus hapettumisstabiilisuuteen o/w -emulsioissa vaihtelee suuresti myös emulgaattorimolekyylien tyyppin mukaan (esim. anioninen vs. kationinen). Tutkimukset ovat tuottaneet ristiriitaisia tuloksia, eikä pH:n vaikutuksesta ole yksiselitteistä käsitystä. pH:n vaikutus öljyjen hapettumiseen riippuu monista eri tekijöistä, kuten emulgaattorien varauksesta ja emulsioiden muodostamisolosuhteista ja läsnä olevien siirtymämetallien määrästä. (Kim ym. 2016.)

Puskuriliuokset ovat happo-emässeoksia, joiden avulla liuoksen pH pysyy samassa arvossa pienistä happo- tai emäslisäyksistä huolimatta. Kimin ym. tutkimuksen (2016) mukaan puskuriliuoksilla voitiin vaikuttaa merkittävästi lipidien hapettumiseen öljy-vesiseoksissa. Puskuriliuoksessa lipidien hapettumista tapahtui vähintään pH 4:ssä ja pH 7:ssä ja hapettuminen oli suurinta pH 10:ssä, kun taas ei-puskuriliuoksessa hapettumisstabiilisuus oli järjestyksessä pH 10 > 7 > 4.

pH vaikuttaa rasvahappojen auto-oksidaatioon myös säädellen hapettumisen estämiseksi käytettävien lisäaineiden toimintamekanismia. Esimerkiksi Mozuraityte ym. (2016) tutkivat pH:n ja kelaattorien vaikutusta vapaiden rautaionien (Fe^{2+} ja Fe^{3+}) katalysoimaan auto-oksidaatioon. Tutkimuksessa seurattiin liuoksen hapen kulutusta, josta voitiin arvioida rasva-aineiden hapettumisaste. Fe^{2+} -ionit ovat voimakkaampia pro-oksiantteja kuin Fe^{3+} -ionit. Lisäksi Fe^{2+} -ionit liukenevat paremmin vesiliuoksiin kuin Fe^{3+} -ionit, jonka vuoksi ne ovat paremmin saatavilla hapetusreaktioissa. Fe^{2+} -ionien liukoisuus kasvaa happamassa pH:ssa (pH 4-5), ja tutkimuksessa havaittiin, että tällä pH-alueella hapen kulutus systeemissä oli suurinta. Korkeamman pH:n (pH > 5,7) havaittiin lisäävän Fe^{2+} :n hapettumista Fe^{3+} :ksi. Fe^{3+} -ionit ovat sekä niukkaliukoisempia että heikompia pro-oksiantteja kuin Fe^{2+} -ionit eli pH:n nostamisella voidaan vähentää lipidien hapettumista. (Mozuraityte ym. 2016.)

Metalli-ionien kompleksointiin käytettävät kelaattorimolekyylit sisältävät usein karboksyylihaporyhmiä, jotka sitovat metalli-ionin karboksylaattimuodossa (COO^-) (kuvio 5). Karboksyylihapon happovakion arvosta eli pK_a :sta riippuen happoryhmät ovat joko protonoituneessa happomuodossa (COOH) tai deprotonoituneessa karboksylaattimuodossa (COO^-). Jos liuoksen pH laskee alle hapon pK_a -arvon, happoryhmät protonoituvat, jolloin metalli-kelaattorikompleksi hajoaa (kuvio 5). Mozuraityten ym. tutkimuksen mukaan pH 5,5:ssä EDTA ja kaseiini olivat tehokkaimpia Fe^{2+} -kelaattoreja.



Kuvio 5. pH:n vaikutus kelaatin pysyvyyteen.

pH:n vaikutus auto-oksidaatioon on siis monen asian summa: metalli-ionien, kelaattorien ja pH:n vaikutusta hapettumiseen ei voida käsitellä erillisinä, vaan kaikki kolme tekijää vaikuttavat toisiinsa. Kuitenkin voidaan todeta, että pH:n muutoksilla pystytään vaikuttamaan metalli-ionien hapetuslukuun (Fe^{3+} tai Fe^{2+}), ja tätä kautta niiden liukoisuuteen ja toimintaan initiaattoreina. Lisäksi jos metalli-ioneita pyritään kelatoimaan ja minimoimaan initiaatiovaihetta tätä kautta, on otettava huomioon kelaattorin pK_a -arvo. Karboksyylihapojen lisäksi amiinit voivat kelatoida eri metalli-ioneja. Amiinien pK_a -arvot poikkeavat huomattavasti karboksyylihapojen pK_a -arvoista, joten niiden avulla voidaan säätää kelatoitumista eri pH-alueilla silloin, kun karboksyylihapot eivät ole optimaalisia.

3.2.3 Lämpötila ja valo

Koska monet kemialliset reaktiot tarvitsevat energiaa tapahtuakseen, on tuotteen altistuminen lämpö- tai valoenergialle usein haitallista. Valoenergia voi aiheuttaa normaalin triplettihapen virittymisen noin 1 500 kertaa reaktiivisemmaksi singlettihapeksi, kun seoksessa on mukana valoherkistinmolekyylejä, kuten klorofylliä tai metalli-ioneja (kuvio 2) (Fereidoon & Ying 2010). Tämä johtaa radikaalireaktion käynnistymiseen ja rasvahappojen hapettumiseen ja hajoamiseen. Rasvahappojen auto-oksidaatio etenee suhteellisen hitaasti matalissa lämpötiloissa, mutta reaktion nopeus kiihtyy, kun lämpötila nousee. Erityisesti monitydyttymättömät rasvahapot, joiden hapettumisen aktivaatioenergia on matala, ovat herkkiä pienillekin lämpötilan nousuille. (Lee, Lee & Choe 2007.) Lisäksi peroksidien hajoaminen ($\mathbf{18} \rightarrow \mathbf{19}$, kuvio 2) reaktiiviksi tuotteiksi kiihtyy lämpötilan noustessa (Helberg & Pratt 2021).

3.2.4 Tuotteiden pakkaus ja käsittely

Kosmetiikkatuotteiden hapettumista pyritään ehkäisemään muun muassa tuotteen pakkauksella, lisäaineilla sekä optimoimalla tuotteen formula mahdollisimman stabiiliksi (Branco, Soares, Delerue-Matos, Ramalhosa & Domingues 2024). Joskus tuotteeseen tarvittaville aktiivisille on olemassa stabiilimpi vaihtoehto, jolloin formuloinnin muokkauksella onnistutaan parantamaan tuotteen stabiiliutta, mutta saavuttamaan silti toivottu lopputulos. Esimerkki tällaisesta voisi olla tyydyttymättömän rasva-aineen korvaaminen tyydyttyneellä rasva-aineella. Toisinaan korvaavia ainesosia ei ole, jolloin ulkopuoliset elementit kuten pakkaus ja lisäaineet nousevat merkittävimiksi tekijöiksi tuotteen säilyvyyden kannalta.

Tuotteen primääripakkaukseksi kutsutaan purkkia, tuubia tai pulloa, jonka sisällä tuote on. Primääripakkauksella voidaan vaikuttaa siihen, kuinka paljon pakkauksen sisällä oleva tuote on kosketuksissa ilman hapen kanssa. Tavalliset korkilliset tai kannelliset pakkaukset mahdollistavat tuotteen altistumisen hapelle joka kerta kun tuotepakkaus avataan. Sen lisäksi pakkauksen sisään jää sulkemisenkin jälkeen happea, joka voi hiljalleen reagoida tuotteen kanssa. Erilaisilla pumppupakkauksilla voidaan minimoida hapen pääsy pakkaukseen. Myös pakkauksen materiaalilla voidaan vaikuttaa sen sisällä olevan tuotteen säilyvyyteen (Huyan, Ding, Mao, Wu & Yu 2019) ja jopa pakkauksen muodon on havaittu vaikuttavan tuotteen säilyvyyteen (Talbot 2016). Tuotteita voidaan myös käsitellä inertillä kaasulla kuten typellä tai argonilla, joiden tarkoitus on syrjäyttää tuotteessa oleva happi ja täten minimoida hapettumista. (Branco ym. 2024). Lisäksi hapettumiselle herkkiä ainesosia voidaan kapsuloida mikro- tai nanokokoisten kantajien sisään. Tällä tavalla ne voivat säilyä hapettomassa ympäristössä mahdollisimman pitkään ja vapautua vasta esimerkiksi iholla, jossa niiden toivotaan vaikuttavan. (Costa & Santos 2017.)

Kosmetiikka- tai elintarviketuotteiden valmistusvaiheessa tuotteen sekaan voidaan lisätä erilaisia lisäaineita, joilla hapettumista voidaan ehkäistä. Kosmeettisissa valmisteissa nämä lisäaineet ovat todennäköisesti merkittävin tekijä tuotteen säilyvyyden kannalta. Näitä hapettumisen estäjiä kutsutaan antioksidanteiksi, ja niitä käsitellään tarkemmin luvussa 4.

3.3 Öljyjen hapettumisen mittaaminen

Öljyjen hapettumista voidaan havainnoida mittaamalla seuraavia asioita: 1) hapen absorboiminen/kuluttaminen, 2) alkuperäisten raaka-aineiden häviäminen, 3) vapaiden radikaalien muodostuminen, 4) primääristen hapetustuotteiden muodostuminen, 5) sekundääristen hapetustuotteiden muodostuminen ja 6) energiavaihtelu lämmönvirtauksena. Menetelmä valintaan kuhunkin tuotteeseen ja käyttötarkoitukseen sopivaksi, eikä yhtä standardoitua menetelmää ole. (Shahidi & Zhong 2020.) Menetelmän valinta perustuu myös siihen, mitä hapettumisesta halutaan selvittää. Esimerkiksi peroksidiluku-menetelmällä saadaan selville raaka-aineen sen hetkinen hapettumisen tila, kun taas hapen absorboimisella voidaan arvioida, miten nopeasti tuote

tulee hapettumaan. Tässä luvussa esitellään lyhyesti kosmetiikkatuotteille ja niiden raaka-aineille keskeiset menetelmät.

Peroksidilukumenetelmässä (PV) mitataan öljyssä olevien primääristen hapetustuotteiden osuus. Peroksidiluvun määrittämiseen voidaan käyttää esimerkiksi jodometristä titrausta, jossa alkuainejodi reagoi peroksidien kanssa, ja kulutetusta jodin määrästä voidaan laskea öljyn sisältämien peroksidien määrä. Tämä luku kertoo öljyn sen hetkisestä hapettumisen tilasta ja yleensä sillä tarkkaillaan hapettumisen alkuvaihetta. Toistamalla mittauksia ajan kuluessa voidaan arvioida, onko hapettuminen alku-, kiihtymis- vai hajoamisvaiheessa. Peroksidilukumenetelmän heikkous on se, ettei sillä voida havaita jo edenneen hapettumisreaktion tuottamia sekundäärisiä tuotteita kuten aldehydejä tai karboksyylihappoja. (Shahidi & Zhong 2020.)

Peroksidilukumenetelmää voidaan täydentää *p*-anisidiiniluvulla (*p*-AnV), joka mittaa peroksidien hajoamisessa syntyviä sekundäärisiä hapettumistuotteita eli aldehydejä. Menetelmä perustuu värillisten yhdisteiden havaitsemiseen, joita muodostuu, kun aldehydit reagoivat anisidiinin kanssa. Tällä menetelmällä voidaan havaita erityisesti tyydyttymättömät aldehydit, sillä niiden muodostamat värilliset tuotteet voidaan havaita erityisen hyvin. Yhdistämällä peroksidiluku ja anisidiiniluku, saadaan TOTOX-arvo, joka kertoo öljyn kokonaishapetusarvon. (Shahidi & Zhong 2020.)

Rancimat-menetelmä on nopeutettu hapettamismenetelmä (engl. *accelerated oxidation test*), jonka avulla voidaan arvioida öljyn säilyvyysaikaa ja hapettumisen sietokykyä. Menetelmällä saadaan selvitettyä öljyn hapettumisindeksiluku (OSI, engl. *oxidation stability index*). Menetelmä perustuu hapettumisen sekundäärituotteina muodostuvien karboksyylihappojen määrän määrittämiseen. Mittauksessa öljy altistetaan korkealle lämpötilalle (esim. 100 °C) ja sen läpi johdetaan happikaasua. Rasvahappojen hapettumisen seurauksena muodostuneet karboksyylihapot johdetaan puhtaaseen ionivaihdettuun veteen. Karboksyylihapot dissosioituvat vesiliuoksessa, mikä nostaa veden konduktiivisuutta eli sähkönjohtokykyä. Konduktiivisuuden muutoksesta ajan funktiona voidaan arvioida öljyn hapettumisen sietokykyä ja säilyvyysaikaa. (Shahidi & Zhong 2020.) Tämän opinnäytetyön kehittämistyön tutkimusosassa esitellyn RapidOxy-menetelmän toimintaperiaate perustuu vastaavaan öljyn hapettumisen nopeuttamiseen. Menetelmässä hapettumista arvioidaan mittaamalla hapen kulutusta, ei syntyvien hapetustuotteiden määrää.

4 Antioksidantit

Edellisissä kappaleissa käsiteltiin tapoja, joilla tyydyttymättömien öljyjen tai valmiiden kosmetiikkatuotteiden hapettumista voitaisiin ehkäistä mahdollisimman tehokkaasti. Esimerkiksi pakkaussuunnittelu, pH:n asettaminen sopivaksi sekä mahdolliset metallikelaattorit voivat auttaa

tuotteen säilymisessä. Tuotteen formuloinnissa tyydyttymättömien rasvahappojen välttäminen ja niiden korvaaminen tyydyttyneillä rasvahapolla voi ehkäistä tuotteen hapettumista. Tämä muutos vaikuttaa kuitenkin merkittävästi rasvahappojen kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin ominaisuuksiin ja täten koko tuotteen toimintaan. Tämän vuoksi useinkaan raaka-aineita ei haluta korvata toisilla. Ratkaisu herkkien raaka-aineiden säilyvyyden parantamiseksi on antioksidanttien käyttö. Antioksidantit estävät hapettumisreaktioita, jolloin raaka-aineet saadaan säilymään muuttumattomina pitkiäkin aikoja.

4.1 Antioksidanttien merkitys kosmetiikassa

Antioksidantti eli hapettumisenestoaine on määritelmän mukaan ”aine, joka pieninä pitoisuuksina verrattuna hapetusallttiiseen substraattiin viivästyttää tai estää kyseisen substraatin hapettumisen” ja myöhemmän määritelmän mukaan myös ”poistaa oksidatiivisen vaurion kohdemolekyylissä”. Rasva-aineiden hapettuminen aiheuttaa haittaa niin kosmetiikkatuotteissa kuin elintarvikkeissa. Tämän vuoksi tuotteisiin lisätään antioksidantteja, jotka ehkäisevät tai hidastavat hapettumisreaktioita ja auttavat tuotteita säilymään pidempään käyttökelpoisina ja turvallisin. Kosmetiikkatuotteissa antioksidantit ehkäisevät myös iholla tapahtuvia solutasoisia hapetusreaktioita. Vastaavasti elintarvikkeista saatuna antioksidantit ehkäisevät oksidatiivisen stressin aikaansaamia haitallisia reaktioita muualla elimistössä. (Fereidoon & Ying 2010; Draelos 2010, 641.)

Elimistössä antioksidantit voivat ehkäistä muun muassa ihon ikääntymistä ja syöpää, jotka usein syntyvät soluvaurioiden seurauksena. Solujen vaurioitumista tapahtuu, kun reaktiiviset happiyhdisteet (ROS, engl. *reactive oxygen species*) reagoivat esimerkiksi proteiinien, DNA:n, RNA:n tai lipidien kanssa. Reaktioiden seurauksena solut voivat kuolla tai ne voivat alkaa kasvaa ja jakautua hallitsemattomasti. Happiradikaalit ovat erittäin reaktiivisia ja ei-selektiivisiä, minkä takia ne ovat vaarallisia kaikentyyppisille yhdisteille. Reaktiiviset happiyhdisteet vaikuttavat myös soluviestintään ja oksidatiivisen stressin myötä kehon tulehdustilaan. Elimistö voi suojautua reaktiivisilta happiyhdisteiltä erilaisin puolustusmekanismein (esim. entsyymit), mutta mikäli kehossa on ylimäärä oksidatiivista stressiä, alkaa soluvaurioita syntyä. (Draelos 2010, 641.) Antioksidantit estävät hapettumisreaktioiden tapahtumisen reagoimalla radikaalien kanssa. Tällöin radikaalit eivät voi reagoida solujen rakenneosasten kanssa, koska radikaalireaktioketju katkeaa. Tätä prosessia kutsutaan toisinaan radikaalien sammuttamiseksi ja antioksidantteja radikaalisiappareiksi (engl. *radical scavenger*). (Gulcin 2020.)

Ihon kudosten lisäksi antioksidantteja tarvitaan suojelemaan kosmetiikan raaka-aineita. Erityisesti emollientteina käytetyt tyydyttymättömät rasvahapot ovat allttiita reagoimaan vapaiden happiradikaalien kanssa. Mikäli hapettumisreaktio käynnistyy, saattaa kosmetiikkatuote pilaantua nopeasti eli sinne muodostuu pahanhajuisia yhdisteitä tai silloittuneita rasvahappoverkostoja, jotka vaikuttavat tuotteen ulkonäköön. Hapettuneet rasvahapot eivät voi enää toimia

niille toivotulla tavalla eli esimerkiksi emollientteina. (Rähse 2020, 163.) Antioksidantit voivat toimia kosmetiikkatuotteessa siis kahdella tapaa: ensin suojella tuotteen raaka-aineita hapettumiselta ja tämän jälkeen ehkäistä iholla tapahtuvia vaurioita tai toimia esimerkiksi tulehdusta ehkäisevinä aineina (Halla ym. 2018).

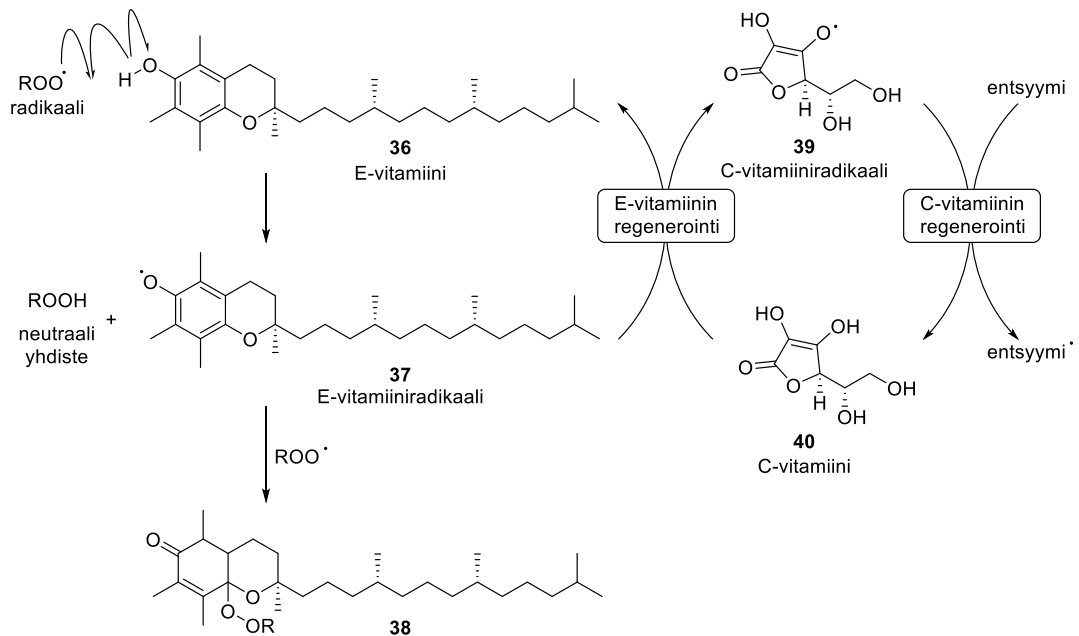
4.2 Antioksidanttien toimintamekanismi

Antioksidantit voidaan jakaa primäärisiin ja sekundäärisiin antioksidantteihin niiden toimintamekanismin perusteella. Primääriset antioksidantit toimivat vapaiden radikaalien sieppaajina eli ne reagoivat radikaaliryhdisteiden kanssa katkaisten radikaalireaktioketjun propagaatiovaiheessa. Sekundääriset antioksidantit ehkäisevät hapettumista epäsuoralla tavalla. Sekundäärisiin antioksidantteihin kuuluvat muun muassa metallikelaattorit, UV-valoa absorboivat molekyylit ja happisiepparit. Esimerkiksi edellisessä luvussa (3.2.1) esiteltyt metallikelaattorit eivät poista jo syntyneitä radikaaliryhdisteitä, mutta ne vaikeuttavat radikaalireaktion tapahtumista sitomalla radikaali-initiaattoreina toimivia metalleja. Vastaavasti UV-valoa absorboivat molekyylit hidastavat reaktion alkamista sitomalla itseensä UV-säteilyä tulevan energian. (Tian, Decker & Goddard 2013.) Hapettumisen ehkäisijöitä (sekundääriset antioksidantit) on esitetty luvussa 3.2. Tämä luku käsittelee primääristen antioksidanttien toimintaa.

Primäärisen antioksidantin tehokkuuden tarkastelu voidaan jakaa neljään ominaisuuteen: 1) nopea reaktio radikaalin kanssa, 2) sen reaktiotuotteet eivät jatka radikaalireaktioketjua, 3) se ei reagoi hapen kanssa muodostaen radikaaleja ja 4) yksi molekyyli pystyy terminoimaan useita radikaaleja. Useimpien primääristen antioksidanttien toiminta perustuu vetyatomien luovuttamiseen radikaalille. Antioksidantti voi toimia tehokkaasti, jos sen sisältämä X-H-sidos on tarpeeksi heikko. Tällöin se pystyy helposti luovuttamaan vetyatomien peroksyyliradikaalille (ROO^{\bullet}). Pelkkä sidosennergian heikkous ei kuitenkaan takaa antioksidantin tehokkuutta, sillä reaktion nopeus sekä syntyvän radikaalin vakaus ja reagoimattomuus ratkaisevat, pysähtyykö hapettumisketju. Myös liuottimella ja lisäaineilla on merkitystä antioksidantin toimintaan: ne voivat joko parantaa tai heikentää antioksidantin kykyä luovuttaa vetyatomi. (Helberg & Pratt 2021.)

Vetyatomeita luovuttavan antioksidantin yleinen toimintamekanismi on esitetty käyttäen esimerkkinä E-vitamiinia (36) (kuvio 6). Reaktion aluksi E-vitamiini (alfatokoferoli) luovuttaa radikaalille (ROO^{\bullet}) vetyatomien, jolloin radikaalista tulee vakaa neutraali yhdiste ROOH . Neutraali yhdiste ei voi enää jatkaa reagoimista radikaalimekanismilla, joten ketjureaktio katkeaa. Vedyn luovuttaessaan E-vitamiinista tulee radikaali (37), mutta E-vitamiiniradikaali on huomattavasti stabiilimpi kuin esimerkiksi peroksyyliradikaalit. Stabiilius johtuu E-vitamiinin rakenteesta: elektronitiheys (reaktiivinen radikaali) voi jakautua ympäri aromaattista rengasrakennetta. Elektronitiheyden jakautumisen ansiosta radikaalin energia laskee ja sen reaktiivisuus vähenee. Tämän vuoksi E-vitamiiniradikaali ei yleensä reagoi lipidien kanssa. (Gulcin 2020.)

Radikaalimuotoinen E-vitamiini ei reagoi lipidien kanssa, mutta enää se ei myöskään voi toimia antioksidanttina. Joissain tapauksissa E-vitamiiniradikaali reagoi toisen radikaalisen yhdisteen kanssa (esim. ROO^\bullet), ja radikaaliketju terminoituu (**37**→**38**, kuvio 6) (Gulcin 2020). E-vitamiini voi regeneroitua eli palautua takaisin antioksidanttiaktiiviseksi E-vitamiinimuodoksi. Regeneroitumista voi tapahtua esimerkiksi C-vitamiinin läsnä ollessa: C-vitamiini (**40**) luovuttaa E-vitamiinille vetyatomin ja hapettuu itse C-vitamiiniradikaaliksi (**39**) (kuvio 6). Regenerointi voi tapahtua useita kertoja. Tämän vuoksi C-vitamiinin ja E-vitamiinin käyttö yhdessä on suotavaa. C-vitamiini on tehokas antioksidantti vesiliuksissa, mutta sen kyky sammuttaa peroksyyliradikaaleja lipidifaasissa on rajallinen. Se kykenee kuitenkin regeneroimaan E-vitamiinia, mikä tehostaa antioksidanttivaikutusta. Biologisissa järjestelmissä myös C-vitamiini itse voi regeneroitua, esimerkiksi entsyymien avustuksella. (Doba, Burton & Ingold 1985.)



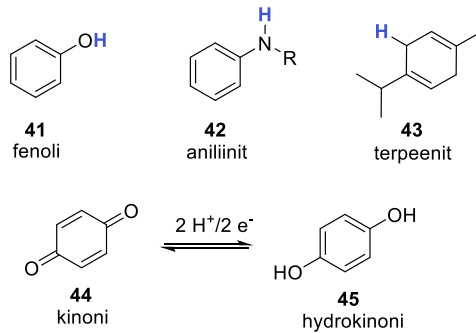
Kuvio 6. E-vitamiinin reaktio radikaalin kanssa, ja E-vitamiinin ja C-vitamiinin regeneroitumisyklit.

4.3 Kosmetiikassa käytetyt antioksidantit

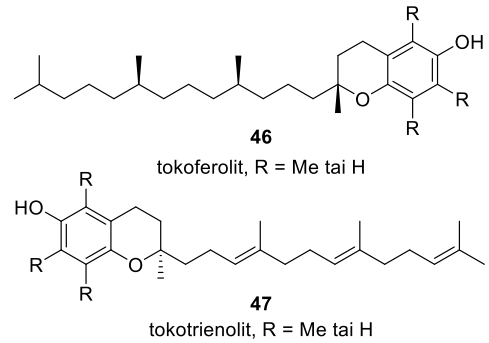
Primääristen antioksidanttien toiminta perustuu yleensä vetyatomien luovuttamiseen. Lisäksi antioksidanttimolekyylin tulee olla rakenteeltaan sellainen, että se pystyy stabiloimaan muodostuneen radikaalin. Fenoliyksikön (**41**, kuva 4a) sisältämällä yhdisteillä on sekä kyky luovuttaa vetyatomi (OH-ryhmä) että stabiloida muodostunut radikaali (bentseenirengas). (Helberg & Pratt 2021.) Tämän vuoksi esimerkiksi luonnosta saatavat antioksidantit sisältävät lähes poikkeuksetta fenoliyksikön rakenteessaan. Fenolirakenne mahdollistaa kasveille tehokkaan tavan puolustautua oksidatiiviselta stressiltä sekä mikrobeja että kasvinsyöjiä vastaan. (Pratyusha 2022.) Fenolin sisältämät molekyylit toimivat antioksidantteina myös kosmetiikassa niin raaka-

aineiden kuin ihon suojaamisessa. Fenolin lisäksi myös aniliinijohdannaiset (**42**) ja jotkin terpeenit (**43**) voivat toimia vastaavalla tavalla. (Helberg & Pratt 2021.)

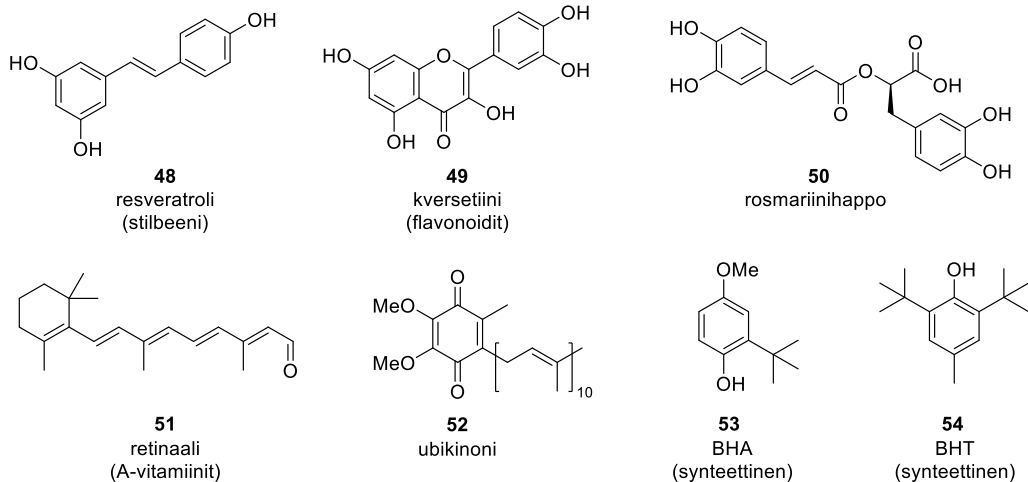
a. Antioksidanttien perusrakenteita



b. E-vitamiinin eli tokoferolien ja tokotrienolien rakenne



c. Esimerkkejä kosmetiikassa käytetyistä antioksidanteista



Kuva 4. a. Antioksidanteille ominaisia rakenneyksiköitä b. E-vitamiinin rakenteet c. Erilaisia kosmetiikassa käytettyjä antioksidanteja.

Radikaaleja sieppaavista antioksidanteista merkittävin on E-vitamiini (Helberg & Pratt 2021). E-vitamiini tarkoittaa molekyyliyhdistelmää, johon kuuluu tokoferoli- (**46**) ja tokotrienolijohdannaisia (**47**) (kuva 4b). Rakenteellisesti ne eroavat toisistaan bentseenirenkaan substituution suhteen (metyyliyhdistelmien määrä ja paikka). Ne koostuvat kromanoliyksiköstä ja pitkästä hiiliketjusta, joka tekee niistä rasvaliukoisia. Tokotrienoleissa (**47**) hiiliketju on tyydyttymätön. Yleensä tähän ryhmään luetaan kaikki ne johdannaiset, joilla on sama biologinen aktiivisuus kuin alfatokoferolilla (**36**, kuvio 6). E-vitamiinia esiintyy monissa luonnollisissa lähteissä kuten kasviöljyissä ja pähkinöissä. (Evans 2000.) E-vitamiinia voidaan valmistaa myös synteettisesti. Synteettinen E-vitamiini on raseeminen seos alfatokoferoleja. Synteettisten ja luonnollisten E-vitamiinien antioksidanttiominaisuudet ovat hyvin samankaltaisia, mutta elimistön tapa hyödyntää ja käsitellä näitä muotoja vaihtelee. (Traber & Atkinson 2007) Kosmetiikkatuotteissa käytetään sekä synteettistä että luonnollista E-vitamiinia. INCI-listassa E-vitamiini tai sen

johdannaiset on merkitty joko ”TOCOPHEROL” tai ”TOCOPHERYL ACETATE”. Nämä merkinnät voivat tarkoittaa joko synteettistä tai luonnollista alkuperää olevaa E-vitamiinia tai E-vitamiiniasetaattia. (Cosmile Europe 2025.) Kosmetiikkatuotteissa voidaan käyttää myös erilaisia tokofolipolymeerejä (CosIng 2025).

Muita kosmetiikassa käytettyjä antioksidantteja ovat erilaiset fenolit, polyfenolit ja fenolihapot, joita saadaan kasviuutteista ja öljyistä. Esimerkiksi stilbeeneihin kuuluva resveratrol (48) ja flavonoideihin kuuluva kversetiini (49) ovat yleisiä kosmetiikan antioksidantteja. Kosmetiikkatuotteiden ainesosaluettelossa antioksidantit esiintyvät usein kasviuutteina, esimerkiksi rosmariinihappo (50) on yksi rosmariinilehtiutteen antioksidanteista, ja teelehtiutteen sisältävät paljon flavonoideja kuten kversetiiniä (Costa & Santos 2017). Myös A-vitamiinin eri muodot eli retinoidit (esim. retinaali 51) ja koentsyymi Q10 eli ubikinoni (52) ovat kosmetiikassa käytettyjä antioksidantteja.

BHA (butyylihydroksianisoli 53) ja BHT (butyylihydroksitolueeni 54) ovat ei-luonnollisia ja synteettisiä antioksidantteja, joita käytetään kosmetiikan lisäksi farmaseuttisten tuotteiden ja elintarvikkeiden säilyvyyden parantamisessa. Erilaisia synteettisiä fenolisia antioksidantteja on lukuisia (esim. *t*-butyyli-, metyyli- tai OMe-substituoidut fenolit), joista tutkituimmat ovat BHA ja BHT. Synteettisille fenoliantioksidanteille on havaittu antioksidanttiominaisuuksien lisäksi joitain positiivisia terveysvaikutuksia, mutta myös joitain terveydelle haitallisia ominaisuuksia. (Liu & Mabury 2020.)

4.4 Antioksidanttien valinta ja tuotteen säilyvyys

Antioksidantin valintaan kosmetiikkatuotteessa vaikuttaa sen turvallisuus, tehokkuus, hinta sekä yhteensopivuus muiden raaka-aineiden kanssa. Antioksidantin valinnassa voidaan huomioida myös ympäristö, eettisyys ja kiertotaloudelliset näkökulmat. Lisäksi jos kyse on luonnokosmetiikasta, tulee raaka-aineen täyttää tietyt luonnokosmetiikalle asetetut kriteerit ja esimerkiksi BHA:a ja BHT:a ei voida käyttää niiden synteettisen alkuperän vuoksi. Toisaalta antioksidantteja sisältävät kasviuutteet voivat sisältää kymmeniä tai jopa satoja muita yhdisteitä, minkä vuoksi ne eivät välttämättä sovellu allergioista kärsiville tai herkkäihoisille henkilöille. Myös liian suuret määrät antioksidanttia tuotteessa saattavat aiheuttaa ihoärsytystä. Tämän vuoksi antioksidantin määrä kannattaa optimoida tuotteelle sopivaksi.

Yllä mainittujen antioksidantin valintaan vaikuttavien tekijöiden lisäksi tulisi Rähseä (2020) mukailten kosmetiikkatuotteen säilyvyyttä parannettaessa ottaa huomioon myös seuraavat asiat:

- Tuoreiden ja peroksidittomien raaka-aineiden käyttö
- Hapettomien olosuhteiden käyttö raaka-aineiden säilytyksessä, tuotannossa ja lopputuotteessa

- Tuotteen säilytys viileässä, kuivassa ja pimeässä
- Metallionien kompleksointi tai poistaminen tuotteesta
- UV-säteilyn poissulkeminen
- Riittävä säilyvyyden turvaaminen säilöntäainein

5 Kehittämisasetelma

Tämän tutkimuksellisen kehittämistyön tarkoituksena oli selvittää pohjoismaisten kasvipohjaisten öljyjen sekä kasviöljyjä sisältävän kosmeettisen tuotteen hapettumiskestävyyttä. Lisäksi työssä tarkasteltiin antioksidantin määrän vaikutusta tuotteen säilyvyyteen. Työ pohjautuu Lumene Oy:n tarpeeseen kehittää menetelmiä raaka-aineiden ja valmiiden tuotteiden säilyvyyden arviointiin. Työn tavoitteena oli tuottaa tietoa ja arviointimenetelmiä, joita voidaan hyödyntää Lumene Oy:n tutkimuksessa ja tuotekehityksessä. Kehittämistyön konkreettiset tavoitteet olivat:

1. tutkia nopeutetun hapettamismenetelmän (RapidOxy) soveltuvuutta kasviöljyjen säilyvyyden mittaamiseen.
2. selvittää erilaisten pohjoisten kasviöljyjen hapettumisalttiutta ja säilyvyysaikaa, sekä
3. arvioida valmiin kosmeettisen tuotteen (kasvoöljyn) säilyvyysaikaa eri antioksidanttipitoisuuksilla.

Nopeutetulla hapetusmenetelmällä tehtyjen mittausten ensimmäisen osan tavoitteena oli selvittää, miten eri kasviöljyjen hapettumisherkkyydet vertautuvat keskenään. Näillä mittauksilla haluttiin saada selville, onko eri öljyjen hapettumisherkkyydessä suuria eroja ja mitkä öljyt mahdollisesti ovat kaikista herkimpiä hapettumiselle. Lisäksi haluttiin selvittää, onko rinnakkaismittauksissa saadut tulokset keskenään vertailukelpoisia eli onko menetelmän toistettavuus hyvä. Näissä mittauksissa käytettiin hapettumisen induktioaikamittausta (OIT, engl. *oxidation induction time*). Hapettumisen induktioaikoja voidaan vertailla keskenään, mutta saadusta induktioajasta ei voida suoraan sanoa, miten öljy käyttäytyy normaali-ilmanpaineessa ja lämpötilassa.

Mittausten toisessa osassa tutkittiin kauraöljyn ja lakansiemenöljyn säilyvyysaikaa (engl. *self life*), sellaisina kuin ne saapuvat valmistajalta. Tämän avulla voidaan arvioida, kuinka kauan öljyjä voisi varastoida siten, että ne säilyvät muuttumattomina ja ovat turvallisia käyttää tuotteissa. Työn kolmantena tavoitteena oli tutkia, kuinka antioksidantin määrä vaikuttaa kasvoöljyn säilyvyysaikaan. Tutkitussa kasvoöljyssä on käytetty raaka-aineina sekä kauraöljyä että lakansiemenöljyä ja muita pohjoisia kasviöljyjä. Kasvoöljyn säilyvyysaika haluttiin tutkia ilman lisättyä antioksidanttia sekä kolmella eri lisätyllä antioksidanttipitoisuudella. Näiden

mittausten tavoitteena oli selvittää, kuinka antioksidanttipitoisuus vaikuttaa säilyvyysaikaan, ja millä antioksidanttipitoisuudella saavutetaan kolmen vuoden säilyvyysaika.

Kehittämistyö on tehty toimeksiantona Lumene Oy:lle. Lumene on suomalainen kosmetiikka-alan yritys, joka on perustettu Orion-yhtymän alaisuuteen vuonna 1970 Lumene-tuotemerkkinä. Sittemmin Lumene Oy on eriytynyt omaksi yritykseksi ja on nykyisin osa Lumene Groupia, jonka alla toimii myös muutama muu kosmetiikka-alan brändi, kuten Cutrin. Lumenen brändi ja tuotteet ovat alusta saakka inspiroituneet pohjoisen luonnosta ja sen raaka-aineista. (Lumene Group 2025.)

Lumenen käyttämistä raaka-aineista suuri osa on peräisin elintarviketeollisuuden sivuvirroista, kuten marjojen siemenistä ja niistä puristetuista öljyistä. Raaka-aineiden alkuperässä korostuu vastuullisuus: Lumene pyrkii hyödyntämään ainesosia, jotka ovat kestäviä ja uusiokäyttöön soveltuvia. Pohjoiset marjat, kuten esimerkiksi lakka, puolukka, mustikka ja karpalo, ovat Lumenen keskeisiä raaka-aineita uutteina, siemenöljyinä ja marjavesinä. Marjojen lisäksi esimerkiksi suomalainen kaura sekä koivunmahla ovat Lumenen hyödyntämiä raaka-aineita. (Lumene 2025.)

Marjoista ja kasveista saatavat öljyt ja uutteet sisältävät aktiiviaineita kuten antioksidantteja, vitamiineja ja rasvahappoja. Jotkut aktiiviaineet hapettuvat, hydrolysoituvat, fotodegratoituvat tai esimerkiksi polymerisoituvat herkästi jo ihan tavallisissa säilytysolosuhteissa. Näistä merkittävin hajoamisreaktio on hapettuminen. Lisäksi aktiiviaineet ovat usein kemialliselta rakenteeltaan sellaisia, että ne voivat reagoida hapen kanssa. Tämä kehittämistyö tutkii Lumenen keskeisten raaka-aineiden hapettumiskestävyyttä eli sitä, kuinka herkkä aine on reagoimaan hapen kanssa. Aineen hapettumiskestävyydestä voidaan arvioida aineen säilyvyysaika. Säilyvyysajalla tarkoitetaan sitä aikaa, jonka kuluessa aine säilyttää tietyt ominaisuutensa ja on edelleen käyttökelpoinen.

Kun raaka-aineiden ja niistä valmistettujen tuotteiden keskeiset ominaisuudet tunnetaan, voidaan raaka-aineita hyödyntää mahdollisimman tehokkaasti. Esimerkiksi tietämällä raaka-aineiden hapettumisherkyys ja arvio säilyvyysajasta osataan tuotteisiin lisätä oikea määrä antioksidanttia tai muilla tavoin varmistaa lopputuotteen säilyvyys. Tämä mahdollistaa tuotteille mahdollisimman pitkän säilyvyysajan kauppojen hyllyillä sekä kuluttajakäytössä, mikä vähentää hävikkiä sekä kasvattaa tuoteturvallisuutta.

5.1 Kehittämistyön teoreettinen viitekehys ja näkökulma

Euroopan parlamentin ja neuvoston kosmetiikkatuotteita koskevan asetuksen (EY) N:o 1223/2009 mukaan jokaiselle kosmeettiselle tuotteelle on laadittava turvallisuusselvitys (Cosmetic product safety report) ennen markkinoille pääsyä. Arvioinnin voi tehdä kosmetiikkaturvallisuuteen perehtynyt asiantuntija. Turvallisuusarvioinnissa tulee huomioida tuotteen mikrobiologinen laatu, fysikaaliskemialliset ominaisuudet, stabiilisuus ja säilyvyys sekä

käyttötarkoitus ja käyttöolosuhteet. Asetuksessa vaaditaan siis selvitys tuotteen säilyvyydestä, mutta se ei kuitenkaan määrittele, kuinka selvitys tulisi tehdä. Säilyvyys voidaan testata esimerkiksi altistamalla tuote lämmönvaihteluille ja UV-säteilylle. Tämä tarkoittaa, että testauksessa käytetään kiihdytettyjä testausmenetelmiä, joissa kohotetulla lämpötilalla nopeutetaan tuotteessa tapahtuvia haitallisia reaktioita (Fingredient 2025). Tällaisissa testeissä tuotteen säilyvyysaika normaaliolosuhteissa arvioidaan mittaustuloksista ekstrapoloimalla. Tässä kehitystyössä käytetty säilyvyytestausmenetelmä on juuri tällainen nopeutettu menetelmä.

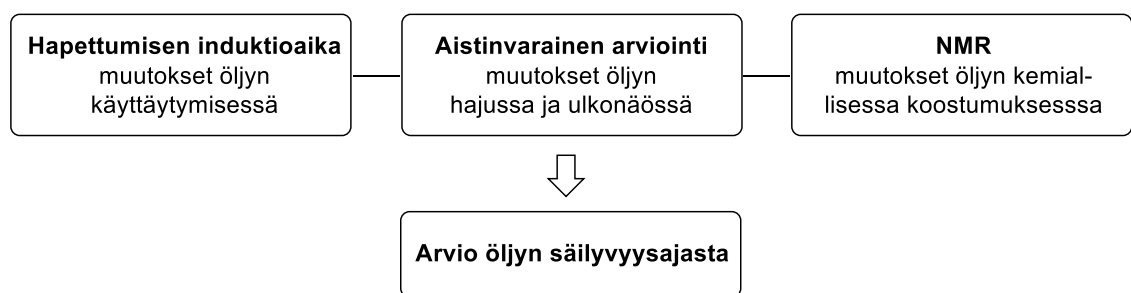
EU:n kosmetiikka-asetuksessa (1223/2009) kosmetiikkatuotteen säilyvyysaika on määritelty siten, että ”kosmeettinen valmiste edelleen täyttää alkuperäisen tarkoituksensa ja on turvallinen”. Tuotteesta riippuen säilyvyysaika voidaan ilmoittaa joko tietyllä päivämäärällä (parasta ennen) tai avatun tuotteen käytettäväksi asetettavalla aikarajalla (PAO, engl. *period after opening*, pienen purkin kuva ja kuukausimäärä), joka ilmaisee, kuinka kauan tuote säilyttää normaalin toimintakykynsä avaamisen jälkeen. Tuotteen säilyvyyteen vaikuttaa tuotteen raaka-aineet ja siinä käytetyt lisäaineet, säilytysolosuhteet sekä tuotteen käyttötapa. Ihokosketuksessa olevat tuotteet (ripsiväri, voidepuikko, sormin purkista annosteltava tuote) säilyvät usein lyhyemmän aikaa kuin tuotteet, joita annostellaan esimerkiksi pumppupullostaa. Tämä johtuu siitä, että avonaiset tai ihokosketuksessa olevat tuotteet ovat alttiimpia mikrobiologiselle saastumiselle eli bakteerien kasvulle, hiivoille ja homeille. (Kosmetiikka ja hygieniateollisuus 2025; Campana, Scesa, Patrone, Vittoria & Baffone 2006.)

Ilmalle altistuminen voi aiheuttaa tuotteen hapettumista eli härskiintymistä. Härskiintymisessä rasvahapot hajoavat ja muodostavat epämiellyttävän hajuisia tai makuisia aldehydejä ja ketoneja (Fereidoon & Ying 2010). Tämä voi vaikuttaa tuotteen fysikaaliseen koostumukseen ja aistikokemukseen. Vaikka tuotteeseen muodostuu hajua aiheuttavia yhdisteitä, se ei välttämättä kuitenkaan tarkoita, että tuotteen käyttäminen olisi vaarallista. Tällaisessa tilanteessa tuote ei enää kuitenkaan toimi sille tarkoitettulla tavalla, ja esimerkiksi emulsion kerrokset saattavat erottua tai väri muuttua. (Ghelichi ym. 2023.)

Kosmetiikka-asetuksen mukaan säilyvyysaikaa voidaan tarkastella siis sekä turvallisuuden että käyttötavan näkökulmasta. Tässä työssä tarkastellaan ensisijaisesti käyttötapaan liittyvää säilyvyyttä, sillä öljyjen hapettuminen vaikuttaa pääasiassa tuotteen koostumukseen, ulkonäköön ja hajuun. Tarkastellut raaka-aineet ja tuotteet eivät myöskään ole bakteerien kasvulle alttiita vesiliuoksia. Tässä tutkimuksessa tehdyt mittaukset ja niiden perusteella määritetty säilyvyysaika ilmaistaan päivän tarkkuudella, mutta se on silti vain suuntaa antava arvio, joka perustuu poikkeaviin, normaaliolosuhteita ankarampiin ympäristöolosuhteisiin. Tuloksia tulkittaessa on tärkeää olla huolellinen, sillä säilyvyysajan määrittäminen on monivaiheinen prosessi, johon vaikuttavat monet tekijät hapettumisreaktion lisäksi. Tämä kehitystyö toimi Lumene Oy:lle alustavana tiedonkeruuna sekä uutena menetelmäkokeiluna. Mittauksissa saatuja tuloksia ei voida yksinään soveltaa tuotteen lopulliseen säilyvyyteen. Kuitenkin niiden avulla saadaan

uutta ja arvokasta tietoa pohjoisten öljyjen säilyvyydestä ja antioksidantin vaikutuksesta säilyvyyteen.

Tässä kehittämistyössä käytetyllä nopeutetulla hapettamismenetelmällä saatiin arvio tuotteen hapettumisherkkyydestä ja säilyvysajasta. Hapetusstabiilisuusmittauksia täydennettiin NMR-analyysillä, jonka avulla selvitettiin, kuinka suuri osa rasvahapoista on hapettunut testin aikana. NMR-mittauksen avulla pyrittiin selvittämään, onko öljyn molekyylikoostumuksessa tapahtunut jotain merkittävää muutosta. Lisäksi arvioitiin aistinvaraisesti tuotteen hajun ja ulkonäön muutoksia ennen hapetusta ja sen jälkeen, jotta saatiin kokonaisvaltaisempi käsitys hapettumisen vaikutuksista tuotteen laatuun (kuvio 7).



Kuvio 7. Öljyn säilyvyyden arvioinnin viitekehys tässä työssä.

Tutkimuksissa valittiin käyttää RapidOxy-menetelmää, koska se mahdollistaa hapettumisstabiilisuuden arvioinnin nopeasti, helposti ja pienellä näytemäärällä. RapidOxyn toimintaperiaate vastaa yleisesti käytössä olevaa Rancid-menetelmää, mutta se on helppokäyttöisempi. NMR-analyysi puolestaan valittiin täydentämään mittausta, sillä sen avulla saadaan tarkempaa tietoa siitä, kuinka suuri osa rasvahapoista todella hapettuu testin aikana. Näin saadaan kokonaisvaltaisempi kuva hapettumisprosessista. Tutkimuksen tuloksia voidaan hyödyntää sekä tuotekehityksen tukena että osana säilyvyysarviointia.

5.2 Kehittämistyön lähestymistapa

Tässä tutkimuksellisessa kehittämistyössä on lähestytty tutkimusongelmaa konstruktiiviselle tutkimukselle ominaisin piirtein. Konstruktiivisessa tutkimuksessa pyritään kehittämään käytännön ratkaisu tutkimusongelmaan (Lehtiranta, Junnonen, Kärnä & Pekuri 2016). Konstruktiiviselle tutkimukselle tyypilliset vaiheet ovat: 1) tutkimusongelman määrittäminen, 2) teoreettinen tausta ja tiedonhankinta, 3) ratkaisumallin kehittäminen, 4) valitun ratkaisumallin testaus käytännössä, 5) tulosten analyysi ja ratkaisun yhteys teoriaan 6) ratkaisun soveltaminen. (Virtanen 2022; Lehtiranta ym. 2016.) Konstruktiivisen tutkimuksen vaiheisiin saattaa kuulua myös ratkaisun täydentäminen, tulosten julkaisu ja jatkotutkimukset. Tässä tutkimuksellisessa kehittämistyössä pyrittiin ratkaisemaan Lumenen tutkimusongelma kasviöljyjen säilyvyyden arvioinnissa. Ongelman ratkaisemiseksi tutustuttiin ensin kirjallisuuden avulla kasviöljyjen

ominaisuuksiin ja niiden säilyvyyttä parantaviin tekijöihin kuten antioksidanttien toimintaan. Lisäksi tehtiin katsaus käytössä oleviin säilyvyysaika mittaaviin menetelmiin. Tämän perusteella suunniteltiin erilaista kokeita, joilla öljyjen hapettumisherkkyydestä saataisiin mahdollisimman monipuolista tietoa. Ratkaisumalleja eli erilaisia mittaussarjoja testattiin käytännössä ja mallien toimivuutta pyrittiin varmentamaan lähestymällä tutkimusongelmaa monelta eri kantilta. Työn tuloksia analysoitiin tietoperustan pohjalta. Tulokseksi saatiin, että tutkittu malli on sopiva tämän tutkimusongelman ratkaisemiseksi, mutta se vaatii vielä lisätutkimuksia, jotta sen tuottamat tulokset olisivat täysin luotettavia ja käyttökelpoisia.

5.3 Materiaalit

Lumenen tuotteille tyypilliset pohjoisten marjojen, kuten lakan-, puolukan- ja karpalonsiemenöljyt, ovat kosmetiikkatuotteiden raaka-aineina maailmanlaajuisesti melko harvinaisia. Tämän vuoksi niiden hapettumiskestävyyttä ei ole tutkittu yhtä laajasti kuin esimerkiksi auringonkukka-, rypsi- tai avokadoöljyn, jotka ovat hyvin yleisiä raaka-aineita sekä kosmetiikka- että elintarviketeollisuudessa. Näiden öljyjen ominaisuudet tunnetaan laajasti pitkän tutkimus- ja käyttöhistorian ansiosta, mikä mahdollistaa muun muassa niiden säilyvyyden tarkan arvioinnin kosmetiikkatuotteissa. Sen sijaan esimerkiksi lakansiemenöljystä ei ole julkaistu vastaavia tutkimuksia. On tärkeää tutkia pohjoismaisten öljyjen ominaisuuksia, jotta niiden soveltuvuutta ja säilyvyyttä kosmetiikkatuotteissa voidaan arvioida luotettavasti.

Tässä työssä tutkittiin kahdenlaisia näytteitä: kosmetiikkatuotteiden raaka-aineina käytettyjä kasviöljyjä sekä näitä öljyjä sisältävää kasvoöljyä eri antioksidanttipitoisuuksilla. Kaikista näytteistä mitattiin hapettumisen induktioaika (OIT). Lisäksi kahdelle kasviöljylle ja kasvoöljynäytteille mitattiin hapettumisen induktioaika eri lämpötiloilla, minkä avulla saadaan arvio säilyvyysajasta. Induktioaikamittauksissa tutkitut kasviöljyt olivat karpalonsiemenöljy, kauravoi, kauraöljy A, kauraöljy B, lakansiemenöljy, mustaherukansiemenöljy, mustikansiemenöljy, puolukansiemenöljy, ruistankionsiemenöljy (camelinansiemenöljy), tyrniöljy A ja tyrniöljy B. Kasviöljyjen tyydyttymättömien rasvahappojen osuus on esitetty taulukossa 2. Tiedot perustuvat joko valmistajan ilmoittamiin arvoihin tai kirjallisuuslähteissä esitettyihin arvoihin. Säilyvyysaikamittaukset suoritettiin kauraöljy A:lle ja lakansiemenöljylle.

Säilyvyysaikamittauksissa tutkitun kasvoöljyn formulassa on käytetty taulukossa 2 esitetystä kasviöljyistä kauraöljy A:ta, tyrniöljy A:ta sekä puolukan- ja lakansiemenöljyjä. Kasvoöljystä valmistettiin neljä eri versiota, joissa antioksidanttipitoisuudet olivat 0 %, 0,1 %, 0,5 % ja 1 %. Valmiissa kaupallisessa tuotteessa antioksidanttilisää on käytetty 1 %.

Taulukko 2. Mittauksissa tutkitut kasviöljyt ja tyydyttymättömien rasvahappojen osuus.

Öljy	Öljyn INCI-nimi	Tyydyttymättömien rasvahappojen osuus (%) ^a
Karpalonsiemenöljy ^b	OXYCOCCUS PALUSTRIS (CRANBERRY) SEED OIL, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL, ROSMARINUS OFFICINALIS (ROSEMARY) LEAF EXTRACT	70-100
Kauravoi ^b	AVENA SATIVA (OAT) KERNEL OIL, HYDROGENATED OAT KERNEL OIL, TOCOPHEROL	45-70
Kauraöljy A	AVENA SATIVA (OAT) KERNEL OIL	83
Kauraöljy B	AVENA SATIVA (OAT) KERNEL OIL	83
Lakansiemienöljy ^b	RUBUS CHAMAEMORUS (CLOUDBERRY) SEED OIL, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL, ROSMARINUS OFFICINALIS (ROSEMARY) LEAF EXTRACT	80-100 ^c
Mustaherukan-siemenöljy ^b	RIBES NIGRUM (BLACK CURRANT) SEED OIL, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL, ROSMARINUS OFFICINALIS (ROSEMARY) LEAF EXTRACT	80-99
Mustikansiemienöljy ^b	VACCINIUM MYRTILLUS (BILBERRY) SEED OIL, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL, ROSMARINUS OFFICINALIS (ROSEMARY) LEAF EXTRACT	75-95
Puolukansiemienöljy ^b	VACCINIUM VITIS-IDAEA (LINGONBERRY) SEED OIL, ROSMARINUS OFFICINALIS (ROSEMARY) LEAF EXTRACT, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL	97 ^c
Ruistankionsiemienöljy ^b	CAMELINA SEED OIL, REFINED, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL, TOCOPHEROL	72-97 ^d
Tyrniöljy A	HIPPOPHAE RHAMNOIDES (SEA BUCKTHORN) OIL	68-84
Tyrniöljy B ^b	HIPPOPHAE RHAMNOIDES (SEA BUCKTHORN) OIL, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL, ROSMARINUS OFFICINALIS (ROSEMARY) LEAF EXTRACT	52-68

^aTiedot perustuvat valmistajan antamiin tietoihin. ^bÖljyyn on lisätty antioksidanttia. ^cOsuus arvioitu kirjallisuuslähteestä (Lampi & Heinonen 2009) ^dOsuus arvioitu kirjallisuuslähteestä (Budin, Breene & Putnam 1995).

Luonnosta peräisin olevat öljyt ovat monimutkaisia seoksia, ja niiden koostumus voi vaihdella tuotantoerästä toiseen. Esimerkiksi öljyn rasvahappopitoisuudet saattavat poiketa jopa muutamilla prosenttiyksiköillä. Myös öljyjen luonnollisesti sisältämien antioksidanttien pitoisuudet voivat vaihdella erien välillä. Tästä syystä tutkimustulokset eivät ole absoluuttisia, vaan suuntaa antavia. Tässä tutkimuksessa öljyerien välisiä eroja hapettumissäilyvyyden suhteen ei tarkasteltu. Kuitenkin tulosten tarkkuus on riittävä kosmetiikkatuotteiden säilyvyyden arviointiin, sillä tämänkaltaisilta tuotteilta ei edellytetä äärimmäisen tarkkaa säilyvyysaikaa, vaan suuntaa antava arvio riittää tuoteturvallisuuden ja laadun varmistamiseen. Tyydyttyneiden ja tyydyttymättömien rasvahappojen suhteella voi olla vaikutusta öljyn hapettumiskestävyyteen,

mutta koska näiden rasvahappojen suhteet eroavat yleensä vain hieman, vaikutus säilyvyyteen on todennäköisesti vähäinen.

5.3.1 Näytteiden käsittely ja lisäaineet

Mittauksissa käytetyt kasviöljyt analysoitiin sellaisina, kuin ne oli valmistajalta toimitettu. Öljyjä ei puhdistettu eikä öljyjen luonnostaan sisältämiä antioksidantteja poistettu, sillä tutkimuksessa ei ollut tarkoitus tarkastella puhtaiden rasvahappojen hapettumista, vaan Lumenen tuotteissa käytettävien öljyjen todellista hapettumisstabiilisuutta. Osaan öljyistä on lisätty antioksidanttia valmistajan toimesta. Mikäli öljyssä oli antioksidanttilisä, se on ilmoitettu taulukossa 2.

Luonnolliset antioksidanttipitoisuudet voivat vaihdella öljyjen tuotantoerien välillä, mutta tällä ei katsota olevan merkittävää vaikutusta tuotteiden säilyvyyteen. Vastaavaa vaihtelua esiintyy siis väistämättä valmiissa kosmetiikkatuotteissa. Raaka-ainetoimittajat tekevät öljyille puhkaus- ja laadunvalvontatestejä, kuten peroksidi- ja happotestejä, joilla arvioidaan öljyn senhetkistä hapettumisen astetta. Näin varmistetaan, että Lumenen vastaanottamat öljyt täyttävät tietyt laatuksiteerit myös hapettumisen osalta. Kasviöljyjen sisältämät luonnolliset antioksidantit tai niihin lisätty antioksidantti helpottivat näytteiden käsittelyä: öljyjen voitiin olettaa säilyvän muuttumattomina tai lähes muuttumattomina käsittelyn ajan, eikä säilytyksen (noin 6 kuukautta) aikana odotettu tapahtuvan merkittävää hapettumista. Kauraöljy A:lle tehtiin OIT:n uusintamittaus kuuden kuukauden säilytyksen jälkeen, ja tulosten perusteella OIT-aika oli säilynyt muuttumattomana. Tutkimuksen ajan öljyjä säilytettiin jääkaapissa.

Mittausta varten jääkaappikylmää öljyä punnittiin ± 2 %:n tarkkuudella 4,000 g. Punnitustulosten vaihteluvälin ei katsottu vaikuttavan merkittävästi mittaustuloksiin, eikä vaihtelua ole huomioitu tulosten tarkastelussa. Näytteen homogeneisuuden varmistamiseksi öljyä sekoitettiin ennen punnitusta kevyesti käänneillen.

5.4 Kokeelliset menetelmät

5.4.1 RapidOxy hapettumisstabiilisuusmittari

Hapetusmittauksiin käytettiin RapidOxy 100 (Anton Paar) hapettumisstabiilisuutta mittaavaa laitetta (kuva 5a). Tulokset analysoitiin OxyLogger 100 -ohjelmalla, joka on osa RapidOxy 100 -laitteen ohjelmistoa. RapidOxy-menetelmä mahdollistaa raaka-aineiden nopeutetut hapetusstabiilisuusmittaukset. Laitteella voidaan mitata esimerkiksi ruuan, kosmetiikan ja farmaseutisten tuotteiden hapettumisstabiilisuutta eli sitä, kuinka nopeasti tuote alkaa reagoida hapen kanssa. Tästä tuloksesta voidaan arvioida tuotteen säilyvyysaikaa. Tyypillisesti yksi mittaus kestää näytteestä ja käytetystä lämpötilasta riippuen muutaman tunnin ajan. Hapettumisstabiilisuusmittauksessa tunnettu määrä näytettä laitetaan testikammioon (kuva 5b). Kammioon

syötetään puhdasta happikaasua. Laite mittaa ajan, jonka kuluessa paine laskee ennalta määritellyn prosenttiosuuden kammion maksimipaineesta. Tämä aika kuvastaa näytteen hapettumiskestävyyttä: mitä pidempi aika, sitä stabiilimpi näyte on hapettumista vastaan. Erilaisten mittausten tai mittaussarjojen avulla voidaan arvioida näytteiden varastoinninkestävyyss aikaa eli säilyvyysaikaa tai esimerkiksi optimoida antioksidanttien tai muiden lisäaineiden käyttöä. (Anton Paar 2022.)

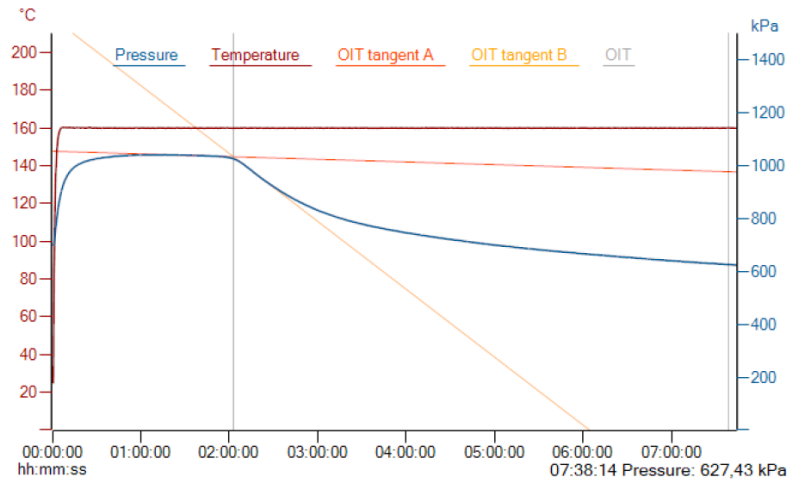
Mittauksia varten näytteitä ei tarvitse esikäsitellä, vaan mittaukset voidaan suorittaa suoraan raaka-aineesta kuten kasviöljystä, kosteusvoiteesta tai margariinista. Tyypillisessä mittauksessa näyte laitetaan lasiseen näyteastiaan (kuva 5c). Laitteella voidaan mitata sekä nestemäisiä että kiinteitä aineita. Tarvittava näytemäärä on noin 5 g tai 5 ml mitattavaa ainetta. Näyte asetetaan lasiastiassa mittauskammioon, johon syötetään puhdasta happikaasua. Kammion paine nostetaan happikaasun avulla tyypillisesti 500-700 kPa:iin. Mittauksen aloituslämpötila on 15 °C tai 25 °C. Aloituspaineen saavuttamisen jälkeen kammion lämpötila nostetaan tavoitelämpötilaan (100-180 °C), joka riippuu tuotteen laadusta: kosmetiikkatuotteille ja kasviöljyille sopiva mittauslämpötila on 120-140 °C. Tavoitelämpötilan saavuttamisen jälkeen mittaus jatkuu, kunnes ennalta määritelty paineenlasku (10 %) on saavutettu. Paineen laskua verrataan maksimipaineeseen (p_{max}), joka saavutetaan lämmityksen aikana. Jos mittauksessa aloituspaineksi on asetettu 700 kPa, lämmityksen aikana paine nousee tyypillisesti noin 900 kPa:iin. Mittauksessa induktioaika, jota käytetään hapettumiskestävyyden mittarina, määritetään ajanjaksona maksimipaineen (noin 900 kPa) saavuttamisesta siihen hetkeen, kun paine on laskenut 10 % maksimipaineesta ($p_{max} - 10\%$). (Anton Paar 2022.)



Kuva 5. a) Anton Paar RapidOxy 100 hapettumisstabiilisuusmittalaite b) laitteen näytekammio c) näyteastia (Anton Paar 2022).

Hapettumisen induktioaikaa tarkasteltaessa on oleellista tarkastella painekäyrää ja siinä tapahtuvia äkillisiä muutoksia (kuva 6). Nopea paineenlasku tarkoittaa sitä, että näytteessä tapahtui jokin merkittävä muutos. Tyypillisesti kosmetiikkatuotteita tai luonnollisia öljyjä mitattaessa tämä tarkoittaa sitä, että näytteessä oleva antioksidantti on kulunut loppuun, ja näytteen tietty ainesosa, esimerkiksi tyydyttymätön rasvahappo, alkaa hapettua. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että näytteen ominaisuudet kuten koostumus, ulkonäkö tai haju alkavat muuttua tässä

pisteessä. Kuvassa 6 on esitetty tyypillinen OIT-mittaus, josta voidaan havaita merkittävä paineenlasku ajanhetkellä noin 02:00:00.



Kuva 6. Mittaus tuottaa lämpötila- ja painekäyrän, josta voidaan seurata näytteen käyttäytymistä tietyllä ajanhetkellä. Painekäyrälle piirrettyjen tangenttien avulla voidaan havaita, milloin näyte on alkanut kuluttaa happea voimakkaasti (vrt. oranssi ja keltainen tangentti). (Anton Paar 2022.)

Näytteen hapenkulutus (mol) tietyssä mittauksen ajankohtana voidaan laskea hyödyntämällä ideaalikaasun yleistä tilanyhtälöä $pV = nRT$. Hapenkulutus saadaan paineen ja kammion tilavuuden sekä vakioarvojen avulla yhtälön (1) mukaisesti:

$$\Delta[O_2]_t = \frac{(p_{max} - p_t) \cdot V_{tot} - V_{liq}}{RT} \quad (1)$$

missä $\Delta[O_2]_t$ = hapenkulutus tietyllä ajanhetkellä, p_{max} = maksimipaine mittauksen aikana, p_t = paine tietyllä ajanhetkellä, R = moolinen kaasuvakio ($8,314 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T = lämpötila (K), V_{tot} = mittauskammion kokonaistilavuus (28,5 ml) ja V_{liq} = näytteen tilavuus.

Näytteen hapenkulutus ja hapettumisen induktioaika ovat kaksi tapaa tarkastella näytteen käyttäytymistä ja hapettumista. Molempia tapoja voidaan hyödyntää näytteen hapettumisstabiilisuuden arvioinnissa. Nämä suureet voivat korreloida keskenään, mutta korrelaatio ei välttämättä ole täysin lineaarista. Induktioaikaa voidaan pitää näytteen hapettumiskestävyyden mittarina ja hapenkulutus puolestaan kuvaa, kuinka paljon happea näyte kuluttaa. Mikäli näytteen reaktiopolkua tiedetään, voidaan kulutetun hapen moolimäärästä arvioida näytteessä tapahtuneita reaktioita. Tämän työn kannalta kuitenkin merkityksellisempää on hapettumisen induktioaika, sillä tässä työssä haluttiin selvittää öljyjen säilyvyysaikaa.

Kolmelle ensimmäiselle näytteelle (karpalonsiemenöljy, kauraöljy A ja puolukansiemenöljy) suoritettiin kaksi rinnakkaismittausta laitteen toistettavuuden arvioimiseksi. Rinnakkaismittausten tulokset olivat keskenään yhteneviä ja tulokset samaa suuruusluokkaa: karpalonsiemenöljyn mittaustulokset olivat 01:11:41 ja 01:05:21 (ero 6 min 20 s), kauraöljyn 02:05:54 ja 01:53:04 (ero 12 min 50 s) sekä puolukansiemenöljyn 01:07:44 ja 01:11:04 (ero 3 min 20 s). Mittausaikojen väliset erot olivat varsin pieniä suhteessa kokonaisaikoihin (4,8-10,7 %). Tämän tuloksen perusteella katsottiin, että yksittäinen mittausta riittää loppujen näytteiden osalta, sillä hapettumisen induktioaika on suhteellinen mittari, eikä se itsessään tarjoa absoluuttista tietoa. Koska kyseessä on vain hapettumisen alkuvaiheen mittausta eikä lopullinen arvio öljyn säilyvyydestä, tämä mittaustarkkuus todettiin riittäväksi arvioitaessa näytteiden hapettumista.

Hapettumisen induktioaikamittauksissa käytettiin RapidOxyn valmista mittaushjelmaa (Vegetable oil), joka on tarkoitettu kasviöljyille. Vegetable oil -ohjelman mittaustparametrit on esitetty taulukossa 3. Kun tutkittiin öljyjen säilyvyysaikoja, käytettiin mittausten pohjana Vegetable oil -ohjelmaa, mutta mittausta tehtiin lisäksi eri tavoitelämpötiloissa: 100 °C, 140 °C ja 160 °C.

Taulukko 3. Anton Paar RapidOxy 100 "Vegetable oil" -ohjelman mittaustparametrit.

Aloitustlämpötila	Paine	Tavoitelämpötila ^a	Puhdistus (purge)	Lopetuskriteeri
25,0 °C	700 kPa	120,0 °C	standardi, 1 x	10 % paineen lasku

^aSäilyvyysaikamittauksissa tavoitelämpötilana käytettiin 100 °C, 120 °C, 140 °C ja 160 °C.

Arvio näytteen säilyvyysajasta saadaan tekemällä mittausta kolmessa eri lämpötilassa. Kemiallisen reaktion nopeusvakio (k) riippuu lämpötilasta (T), ja tätä riippuvuussuhdetta voidaan kuvata Arrheniuksen yhtälöllä (2). Kemiallisen reaktion nopeuteen vaikuttaa reaktion aktivaatioenergia E_a eli se vähimmäisenergia, joka vaaditaan lähtöaineen muuttamiseksi tuotteeksi. Mitä korkeampi lämpötila on, sitä useampi molekyyli voi ylittää aktivaatioenergian ja reagoida tuotteeksi. (Peleg, Mark D. & and Corradini 2012.)

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

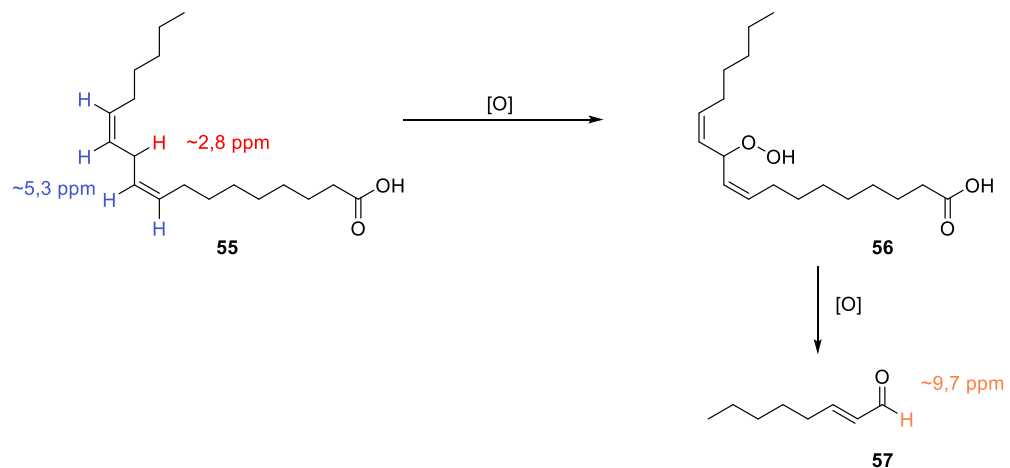
missä k = reaktion nopeusvakio, A = frekvenssitekijä ja E_a = aktivaatioenergia.

Arrheniuksen yhtälön logaritmisuuden mukaan reaktionopeuden luonnollinen logaritmi $\ln(k)$ riippuu lineaarisesti lämpötilan käänteisarvosta ($1/T$). Mittaamalla reaktion nopeusvakio kolmessa eri lämpötilassa voidaan lineaarisen regression avulla määrittää suora. Suoralta voidaan tarkastella reaktion aktivaatioenergiaa eri lämpötiloissa ja tätä kautta ekstrapoloida säilyvyysaikaa eri lämpötiloissa. (Calligaris, Manzocco, Conte & Nicoli 2004.)

5.4.2 NMR

NMR-spektroskopia (engl. *nuclear magnetic resonance*) on orgaanisen kemian tärkein menetelmä aineiden kemiallisen rakenteen selvittämiseksi. NMR perustuu erilaisissa kemiallisissa ympäristöissä olevien atomiydinten erilaiseen käyttäytymiseen ulkoisessa magneettikentässä. Mittauksessa ytimeen kohdistetaan radiotaajuista sähkömagneettista säteilyä, jonka se absorboi. Tämän jälkeen atomiydin emittoi säteilyä, joka voidaan havaita, tallentaa ja muuntaa helposti tarkasteltaviksi signaaleiksi. Atomin kemiallisesta ympäristöstä riippuen säteilyllä on tietty taajuus, jonka avulla voidaan tunnistaa, millaisesta ytimestä on kyse. Useiden signaalien perusteella voidaan selvittää molekyylin kemiallinen rakenne. (Rule & Hitchens 2006.)

NMR-mittaus tuottaa spektrin, jossa signaalit eli piikit vastaavat molekyylin atomiytimiä. ^1H -NMR-mittauksessa spektrissä näkyvät piikit edustavat molekyylin erilaisia vety-ytimiä. Esimerkiksi tyydyttyneen rasvahappomolekyylin tapauksessa kaksoissidokseen liittyneet vety-ytimet sijaitsevat hyvin erilaisessa kemiallisessa ympäristössä kuin lineaarisen hiiliketjun tai karboksyylihapporyhmän vety-ytimet. Näiden vety-ytimien signaalit näkyvät NMR-spektrissä eri kemiallisilla siirtymillä: kaksoissidoksen vetyatomien signaalit esiintyvät tyypillisesti noin kohdassa 5 ppm, tyydyttyneen hiilivetyketjun signaalit alueella 1-4 ppm ja karboksyylihapon protoni noin kohdassa 10 ppm, verrattuna tetrametyylisilaanireferenssiin (kuvio 8). (Rule & Hitchens 2006.)



Kuvio 8. Tyydyttymättömän rasvahapon hapettumisen havaitseminen NMR-signaalien avulla.

Rasvahapon hapettuminen voidaan havaita ^1H -NMR-signaalien häviämisestä tai uusien signaalien muodostumisesta. Esimerkiksi bisallyylinen vetyatomi (punainen vety 2,8 ppm, kuvio 8) häviää rasvahapon reagoidessa happimolekyylin kanssa (55→56), ja tämä muutos voidaan havaita NMR-spektrissä. Vaikka hapettuminen ei olisi täydellistä (vain osa molekyyleistä reagoi), voidaan signaalien integraaleista arvioida, kuinka paljon hapettumista on tapahtunut. Mikäli hapettuminen etenee ja reaktiossa muodostuu sekundäärisiä hapettumistuotteita, voidaan nämä

havaita uusina signaaleina spektrissä. Esimerkiksi hapettumistuotteena syntyneet aldehydit voidaan havaita noin ppm 9-10. Näistä muutoksista voidaan arvioida aineen hapettumista. (Liu, Vermillion, Jin, Wang & Zhao 2021.)

Tässä tutkimuksessa verrattiin hapettamattoman öljyn ¹H-spektriä hapetetun öljyn ¹H-spektriin. Spektreissä verrattiin erityisesti allyylisten, bisallyylisten ja olefiinisten vetyjen integraalien muutosta, joka indikoi rasvahapon hapettumisen tapahtumista. ¹H-NMR spektrit mitattiin Bruker Avance NEO 400 MHz -spektrometrillä. Kemialliset siirtymät on ilmoitettu ppm:inä suhteessa liuottimen jäännösprotoniin (CDCl₃ (δ_H = 7,26). Tulokset analysoitiin MestReNova NMR-ohjelmistolla.

5.5 Tutkimuksen luotettavuusarviointi

Tämä tutkimuksellinen kehittämistyö yhdistelee sekä laadullisen että määrällisen tutkimuksen menetelmiä. Tutkimuksessa käytetyt analyysimenetelmät edustavat määrällisen tutkimuksen menetelmiä ja aistinvarainen analyysi laadullisia menetelmiä. Yhdistelemällä eri tutkimusmenetelmiä eli käyttämällä menetelmätriangulaatiota voidaan asiaa tai ilmiötä tarkastella useasta eri näkökulmasta, usealla eri tavalla. Näin parannetaan tutkimuksen tulosten ja niiden analysoinnin luotettavuutta. (Saaranen-Kauppinen & Puusniekka 2009.)

Määrällisen tutkimuksen tavoitteena on mitata asioita tai ilmiöitä, testata hypoteeseja tai yleistää tuloksia. Määrällisen tutkimuksen luotettavuutta arvioidaan tutkimuksen reliabiliteetin ja validiteetin perusteella. Tutkimuksen reliabiliteetti eli toistettavuus arvioi tulosten yhtenevyyttä mittauksesta toiseen. Tutkimus on luotettava, kun mittauksesta saadaan sama tulos riippumatta mittauksen suorittaneesta henkilöstä tai muusta mittaukseen liittymättömästä tekijästä. (Vilkkä 2007.) Tässä kehittämistyössä tutkimuksen reliabiliteettia pyrittiin parantamaan suorittamalla hapetuskestävyyden toistomittauksia, ja analysoimalla tulosten yhtenevyyttä. Toistomittauksissa havaittiin hieman eroavaisuuksia. Tulevaisuudessa mittauksia kannattaisi toistaa useita ja testata esimerkiksi kuinka suuri hajonta viiden tai kymmenen mittauksen sarjalla saadaan. Toisaalta on vaikea arvioida, onko toistomittauksissa saatu 5-11 %:n ero pieni, suuri vai tavanomainen, sillä kirjallisuudessa ei löytynyt vastaavaa tutkimusta tai vertailua rinnakkaismittauksille. Mittausten reliabiliteettia pyrittiin parantamaan myös standardoimalla mittausolosuhteet: kaikki näytteet mitattiin samalla tavalla ja mittauksessa käytettiin aina sama määrä näytettä. Näytteestä pyrittiin valmistamaan sekoittamalla mahdollisimman homogeeninen, jotta se edustaisi tutkittavaa materiaalia mahdollisimman tarkasti. Tällä tavoin pyrittiin vähentämään mittaustulosten sisäistä vaihtelua sekä parantamaan analyysin toistettavuutta ja vertailtavuutta.

Tutkimuksen validius tarkoittaa, että tutkimus mittaa sitä, mitä tutkimuksessa oli tarkoituskin mitata (Vilkkä 2007). Tämän tutkimuksen validiteettia arvioitaessa heräsi kysymys siitä, kuinka nopeutetut hapetusolosuhteet vastaavat normaaliolosuhteita, ja voidaanko näistä

mittaustuloksista luotettavasti ekstrapoloida normaaliolosuhteita vastaava säilyvyysaika. Ekstrapoloinnin ongelmaksi Arrheniuksen yhtälöllä muodostuu reaktiokinetiikka: korkeassa paineessa ja lämpötilassa tapahtuvat reaktiomekanismit ja -polut, sivureaktiot tai reaktioiden aktivoitumisenergiat saattavat olla erilaiset kuin matalammassa lämpötilassa. Tämä saattaa johtaa tulosten vääristymiseen ja mahdollisesti odotettua lyhyempään säilyvyysaikaan. (Peleg ym. 2012; Gillen, Celina & Clough 1998.) Tämän vuoksi tulosten analysoinnissa tulee olla kriittinen. Toisaalta vastaavat nopeutetut hapetusmenetelmät ovat laajasti käytössä erilaisten kosmetiikkatuotteiden säilyvyysarvioinnissa, minkä vuoksi mittausmenetelmää voidaan pitää validina, varsinkin jos tulokset vertautuvat aiemmin saatuihin tuloksiin.

Aistinvaraisessa analyysissä arvioidaan tuotteen makua, hajua tai ulkonäköä. Analyysin kohteena voi olla joko tuotteen ominaisuudet tai koehenkilön mieltymykset tuotetta kohtaan. (Tuorila & Appelbye 2016, 18.) Tämän kehittämistyön aistinvaraisessa analyysissä pyrittiin määrittämään tuotteelle tapahtuvia muutoksia analyttisesti tarkastellen tuotteen ulkonäköä ja hajua. Osittain kokemus öljyjen hajusta tai hajuttomuudesta on subjektiivinen, varsinkin kun analyysiin käytetään kokematon analysoijaa. Tarkemmassa tuotetestauksessa aistinvaraiseen analyysiin olisi suositeltavaa ottaa useampi arvioija. Tällä tavalla tulokset olisivat luotettavampia ja edustaisivat laajemmin käyttäjäkokemuksia.

6 Tulokset

Hapettumisstabiilisuusmittauksissa yksittäinen mittaus tuottaa graafin, josta voidaan määrittää hapettumisen induktioaika, näytteen hapenkulutus (mol) sekä seurata paineen ja lämpötilan muutoksia ajan funktiona. Tässä luvussa esitetyt hapettumisen induktioajat on esitetty 10 %:n paineenlaskun induktioaikoina.

6.1 Kasviöljyjen hapettumisen induktioaika

Hapettumisen induktioaikamittauksissa (OIT) vertailtiin Lumenen tuotteissa käytettyjen pohjoisten öljyjen stabiilisuutta. OIT-mittauksiin käytettiin taulukossa 3 esitettyjä mittausparametreja. Öljyjen OIT-arvoja vertailemalla voidaan arvioida öljyjen keskinäistä stabiilisuutta, mutta yksittäisestä induktioajasta ei voida suoraan päätellä esimerkiksi öljyn säilyvyysaikaa normaalilämpötilassa ja -paineessa. OIT-mittausten tulokset on esitetty taulukossa 4.

Kuvassa 7 on esitetty OIT-mittausten painekäyrät taulukon 4 näytteille. Kuvassa on esitetty mittauksen paine ajan funktiona. Mittausten alussa havaitaan paineen nousu noin 900 kPa:in (9 bar), mikä johtuu siitä, että näytekammion alkuperäinen paine on 700 kPa, ja näytteen lämmitäminen tavoitelämpötilaan (120 °C) aiheuttaa paineen nousun. Lämpötilan nousu johtaa kamion maksimipaineen saavuttamiseen (noin 900 kPa), minkä jälkeen laite seuraa paineen laskea. Kun paine laskee 10 % maksimipaineesta, mittaus päättyy. Paineikäyrästä voidaan havaita,

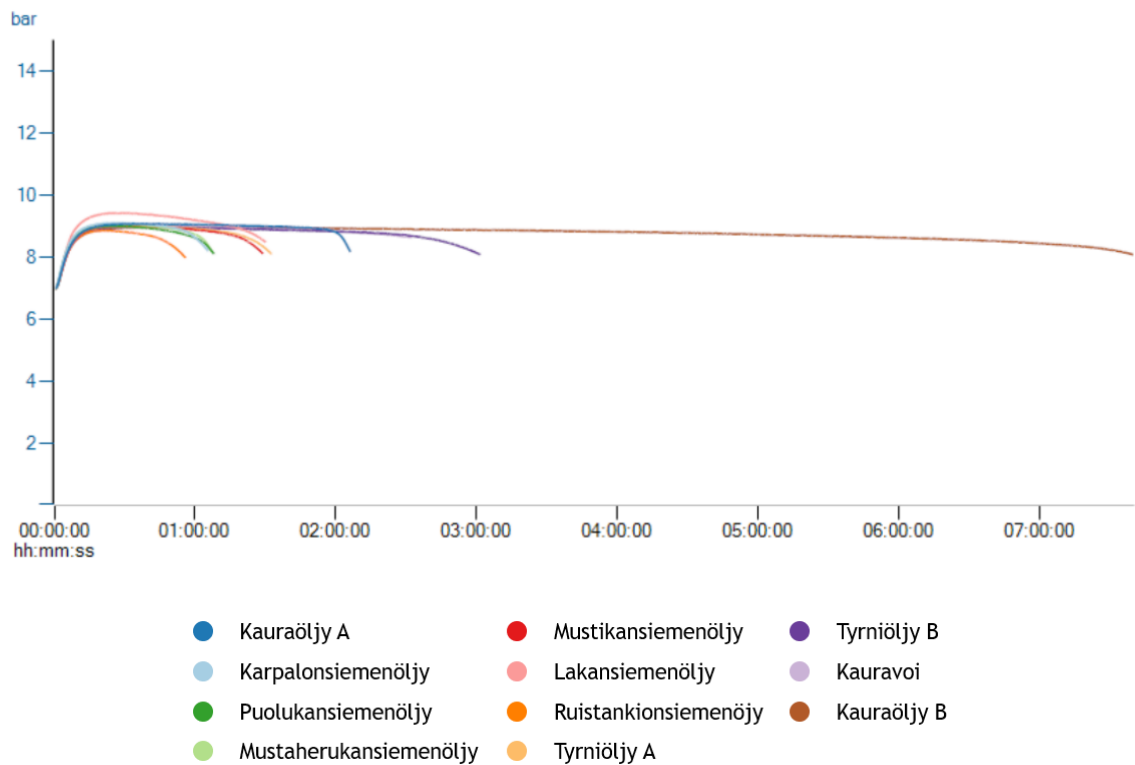
että näytekammion paine ei laske tasaisesti koko mittauksen ajan, vaan jossain kohtaa saavutetaan piste, jonka jälkeen paine laskee nopeasti. Hapetusreaktion käynnistymiseen kuluu hetken aikaa, ja antioksidanttien vaikutuksesta näyte kestää alussa hapettumattomana. Kun hapetusreaktio käynnistyy tai antioksidantti on kulunut loppuun, reaktio alkaa edetä nopeasti, mikä näkyy korkeana hapenkulutuksena eli nopeana paineen laskuna.

Taulukko 4. OIT-mittausten tulokset eri öljyille.

Öljy	OIT (hh:mm:ss) ^a
Karpalonsiemenöljy, mittaus 1	01:11:41
Karpalonsiemenöljy, mittaus 2	01:05:21
Kauravoi	02:31:42 ^b
Kauraöljy A, mittaus 1	01:53:04
Kauraöljy A, mittaus 2	02:05:54
Kauraöljy A, mittaus 3 ^c	02:00:18
Kauraöljy B	07:39:44
Lakansiemenöljy	01:29:47
Mustaherukansiemenöljy	01:07:01
Mustikansiemenöljy	01:28:39
Puolukansiemenöljy, mittaus 1	01:07:44
Puolukansiemenöljy, mittaus 2	01:11:04
Ruistankionsiemenöljy	00:55:42
Tyrniöljy A	01:32:09
Tyrniöljy B	03:01:06

^aMittauksessa käytettiin taulukossa 3 esitettyjä mittausolosuhteita, jotka ovat Anton Paarin oletusolosuhteet kasviöljyille. ^bMittaus keskeytettiin. Keskeytettäessä paineenlasku oli 4,2 %. ^cMittaus suoritettiin noin 6 kk kuluttua mittauksista 1 ja 2.

Kuvasta 7 voidaan havaita, että suurin osa tutkituista öljyistä alkaa hapettua merkittävästi noin tunnin jälkeen lämpötilassa 120 °C. Mittauksissa lyhin hapettumisen induktioaika (OIT) mitattiin ruistankionsiemenöljylle, jonka OIT-arvo oli 00:55:42. Seuraavaksi lyhimät induktioajat havaittiin mustaherukan- (01:07:01), puolukan- (01:07:44) ja karpalonsiemenöljy- (01:11:41) näytteille. Mustikansiemen- (01:28:39), lakansiemen- (01:29:47) ja tyrniöljyn (01:32:09) OIT-arvot olivat keskenään samankaltaisia. Tyrniöljyt A ja B oli valmistettu koko marjasta, kun taas muiden öljyjen näytteet oli valmistettu siemenistä. Tyrniöljy B:n induktioaika oli tyrniöljy A:n induktioaikaa huomattavasti pidempi (03:01:06 ja 01:32:09). Tyrniöljy B:ssä on lisättyä antioksidanttia, mikä todennäköisesti selittää merkittävän eron näiden kahden öljyn välillä.



Kuva 7. Kasviöljyjen hapettumisen induktioaikakäyrät.

Kauraperäisiä näytteitä olivat kauraöljy A, kauraöljy B ja kauravoi. Kauraöljy A:lle tehtiin kolme mittausta, joista kaksi tehtiin kehittämistyön aluksi, kun vertailtiin rinnakkaismittauksissa saatavia tuloksia. Näiden mittausten induktioajoiksi saatiin 01:53:04 ja 02:05:54. Kolmas mittaus suoritettiin 6 kuukauden päästä ensimmäisistä mittauksista, ja mittauksen induktioajaksi saatiin 02:00:18. Kauraöljy B:n induktioaika oli kaikista kasviöljyistä pisin, 07:39:44. Kauraöljy A ja B eroavat toisistaan siten, että ne tulevat eri valmistajilta. Kumpikaan kauraöljyistä ei sisällä lisättyä antioksidanttia. Kauravoin induktioaika 02:31:42. Kuitenkin tämä induktioaika vastaa vain 4,2 %:n maksimipaineenlaskua, koska mittaus jouduttiin keskeyttämään. Kauraöljy B:n paineenlasku ajassa 02:31:42 oli 0,7 %, minkä perusteella kauravoin lopullinen induktioaika (mittauksen lopetuskriteerillä $p_{\max} - 10\%$) olisi ollut todennäköisesti kauraöljy B:tä lyhyempi.

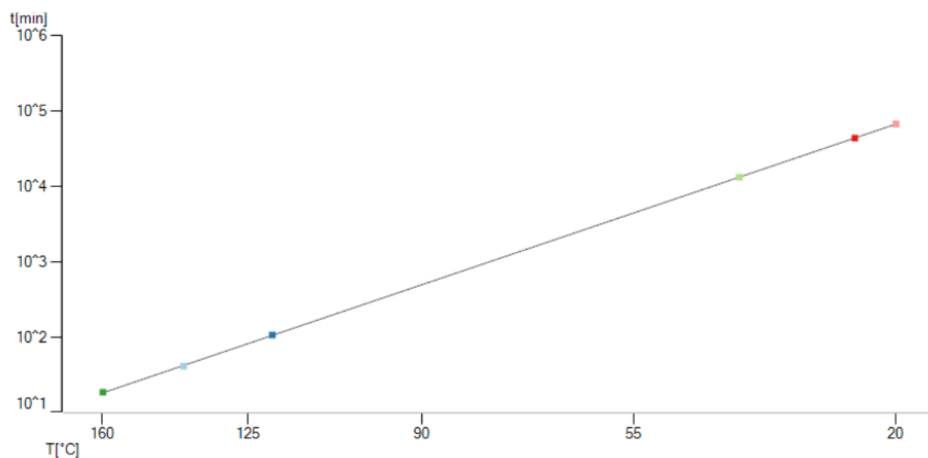
6.2 Kauraöljyn ja lakansiemenöljyn säilyvyysajat

Kauraöljy A:lle ja lakansiemenöljylle mitattiin hapettumisen induktioajat kolmella eri lämpötilalla (120 °C, 140 °C ja 160 °C) käyttäen RapidOxy Vegetable oil -ohjelmaa (taulukko 3). Hapettumisen induktioajat molemmille öljyille on esitetty taulukossa 5. Eri lämpötiloissa tehdyistä mittauksista voitiin arvioida öljyn säilyvyysaikaa Arrheniuksen yhtälön avulla. Sovitetut Arrheniuksen käyrät näille öljyille on esitetty kuvissa 8 ja 9.

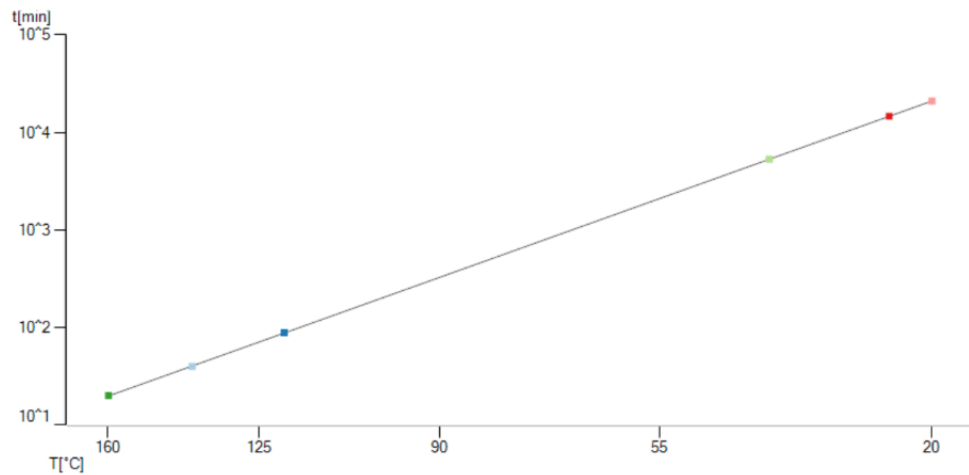
Taulukko 5. Kauraöljyn ja lakansiemenöljyn hapettumisen induktioaikamittausten tulokset (p_{\max} - 10 %, hh:mm:ss) ja näistä lasketut säilyvyysaika-arviot 20 °C:ssa.

Näyte	OIT 120 °C	OIT 140 °C	OIT 160 °C	Säilyvyysaika (120-140-160 °C)
Kauraöljy A	01:53:04	00:44:56	00:20:46	40 päivää
Lakansiemenöljy	01:29:47	00:40:26	00:20:25	14 päivää

Kauraöljyn säilyvyysajaksi 20 °C:ssa saatiin 40 päivää ja lakansiemenöljyn säilyvyysajaksi 14 päivää. Molempien öljyjen sovitettujen käyrien R^2 -arvot olivat korkeat (molemmille $R^2 = 1$), mikä viittaa mittaustulosten lineaarisuuteen. 120 °C:n lämpötilassa havaittiin eroa hapettumisen induktioajoissa kauraöljyn (1:53:04) ja lakansiemenöljyn (1:29:47) välillä, mutta 160 °C:n lämpötilassa ero ei ollut merkittävä. Tämä viittaa siihen, että korkeat lämpötilat voivat vaikuttaa reaktioiden kulkuun siten, että ne poikkeavat normaalilämpötiloista saadusta käyttäytymisestä, ja nämä mittaustilapötilat ovat näille näytteille liian korkeita.



Kuva 8. Kauraöljy A:n arvioitu säilyvyysaika (shelf life) normaalilämpötilassa (20 °C), laskettuna Arrheniuksen yhtälön avulla. OIT-mittaukset on suoritettu kiihdytetyissä olosuhteissa lämpötiloissa 120 °C, 140 °C ja 160 °C.



Kuva 9. Lakansiemenöljyn arvioitu säilyvyysaika (shelf life) normaalilämpötilassa (20 °C), laskettuna Arrheniuksen yhtälön avulla. OIT-mittaukset on suoritettu kiihdytetyissä olosuhteissa lämpötiloissa 120 °C, 140 °C ja 160 °C.

6.3 Antioksidantin määrän optimointi kasvoöljyssä säilyvyysaikamittausten avulla

Kasvoöljytuotteen optimaalinen antioksidanttimäärä haluttiin selvittää säilyvyysaikamittausten avulla. Tällä hetkellä kasvoöljyn formulassa käytetään 1 %:n antioksidanttilisää, joka on tyypillinen määrä antioksidanttia kosmetiikkatuotteessa (Rähse 2020, 137). Tutkimuksissa haluttiin selvittää, voisiko lisätyn antioksidantin määrä olla vähäisempi. Kasvoöljy koostuu useista kasvoöljyistä, jotka sisältävät luonnostaan tai lisättynä antioksidanttia eli todellisuudessa lopputuotteen antioksidanttimäärä on suurempi kuin 1 %. Tutkimalla eri säilyvyysaikoja tuotteelle voitaisiin varmistaa riittävä säilyvyysaika ja optimoida antioksidantin käyttömäärä.

Kasvoöljystä valmistettiin neljä näytettä, joissa oli eri pitoisuuksia antioksidanttia: 0 %, 0,1 %, 0,5 % ja 1 %. Kullekin näytteelle suoritettiin OIT-mittaukset lämpötiloissa 120 °C, 140 °C ja 160 °C. Lisäksi 0,1 % ja 0,5 % antioksidanttia sisältäville näytteille tehtiin mittaus 100 °C:ssa. Hapettumisen induktioajat ja niiden perusteella lasketut säilyvyysajat on esitetty taulukossa 6. Mittauksissa havaittiin, että hapettumisen induktioaika lyheni kaikilla näytteillä lämpötilan noustessa (taulukko 6). Tarkasteltaessa tiettyä lämpötilaa, havaittiin, että induktioaika piteni antioksidantin määrän kasvaessa. Poikkeuksena oli 160 °C:n mittaus, jossa 0,5 % ja 1 % antioksidanttipitoisuuden sisältävien näytteiden induktioajat olivat yhtenevät. Myös 140 °C:ssa näiden kahden näytteen induktioajat olivat lähes samat. Kaikilla näytteillä 160 °C:n lämpötilassa saadut induktioajat olivat lyhyitä ja erosivat vain vähän toisistaan. 120 °C:n lämpötilassa puolestaan voidaan havaita selkeää eroa induktioajoissa näytteiden välillä.

Eri antioksidanttipitoisuuksilla saadut säilyvyysajat korreloivat keskenään, ja tuloksista voidaan havaita, että suurempi antioksidantin määrä on yhteydessä pidempään säilyvyysaikaan. Ero 0 %

antioksidanttia sisältävän näytteen ja 1 % antioksidanttia sisältävän näytteen säilyvyysajassa on vain noin 100 päivää.

Taulukko 6. Hapettumisen induktioaikamittausten tulokset (p_{\max} - 10 %, hh:mm:ss) eri antioksidanttipitoisuuden sisältämille kasvoöljynäytteille ja säilyvyysaika-arviot 20 °C:ssa.

Näyte	OIT 100 °C	OIT 120 °C	OIT 140 °C	OIT 160 °C	Säilyvyysaika (100-120-140 °C)	Säilyvyysaika (120-140-160 °C)
0 %	-	01:24:47	00:35:43	00:17:51	-	18 päivää
0,1 %	08:52:16	02:10:40	00:41:53	00:23:41	1 vuosi 100 päivää	46 päivää
0,5 %	10:35:52 ^a	02:53:50	01:00:34	00:28:49	326 päivää	88 päivää
1	-	03:01:14	01:05:26	00:28:43	-	110 päivää

^aMittaus tehty noin 6 kk muiden mittausten jälkeen.

Kun 0,1 % antioksidanttia sisältävälle näytteelle käytettiin korkeampia mittauslämpötiloja (120-140-160 °C), arvioiduksi säilyvyysajaksi saatiin 46 päivää. Kun mittaukset suoritettiin matalammilla lämpötiloilla (100-120-140 °C), samalle näytteelle arvioitiin säilyvyysajaksi 1 vuosi ja 100 päivää. Vastaavasti, kun 0,5 %:a antioksidanttia sisältävälle näytteelle käytettiin matalampia lämpötiloja, muuttui säilyvyysaika moninkertaisesti pidemmäksi, 88 päivästä 326 päivään. Tälle näytteelle matalimman lämpötilan mittaus (100 °C) suoritettiin noin kuusi kuukautta muiden mittausten jälkeen, joka on saattanut vaikuttaa tuloksiin. Kasvoöljylle ilman antioksidanttilisää (0 %) mitattiin säilyvyysajaksi 18 päivää, joka korreloi pelkkien kasvoöljyjen (kauraöljy A ja lakansiemenöljy) säilyvyysaikojen kanssa (taulukko 5).

6.4 Aistinvarainen analyysi

Kosmetiikkatuotteissa tärkeitä ominaisuuksia ovat koostumus, levittyvyys, miellyttävä ihotuntuma, ulkonäkö ja tuoksu. Nämä ominaisuudet voivat muuttua ajan kuluessa erityisesti silloin, kun tuote altistuu esimerkiksi lämmölle, valolle tai hapelle. Hapetusmittausten yhteydessä arvioitiin sitä, miten öljyjen ulkonäkö ja haju muuttuu hapetuksen aikana. Arvio tehtiin kirjaimella tuotteen ulkonäkö ja tuoksu ennen mittausta ja sen jälkeen. Aistinvarainen analyysi on tehty 120 °C lämpötilassa tehdyistä mittauksista. Muita ominaisuuksia kuten öljyn levittyvyyttä tai imeytymistä iholle ei arvioitu. Koonti aistinvaraisen arvioinnin tuloksista on esitetty taulukossa 7.

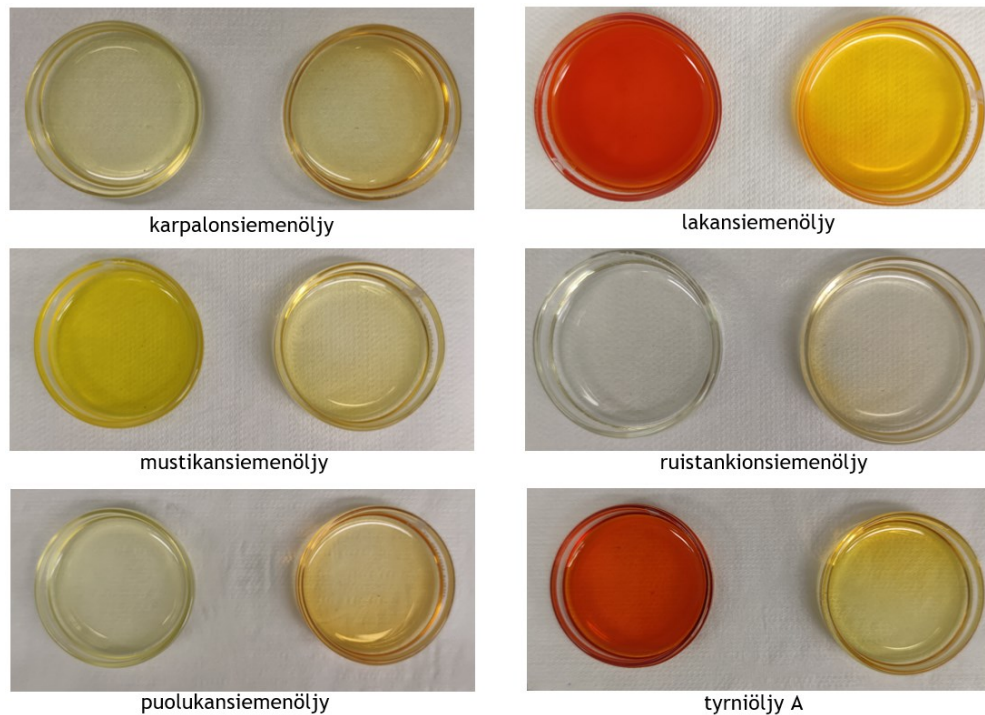
Lähes poikkeuksetta öljyn värissä havaittiin muutoksia. Muutokset värissä saattoivat olla pieniä tai hyvinkin merkittäviä. Esimerkiksi karpalonsiemenöljyn ja puolukansiemenöljyn väri ei muuttunut kovin paljoa hapetuksen aikana, mutta muutos on silti helposti havaittavissa (kuva 10). Sen sijaan alun perin voimakkaamman väriset öljyt kuten lakansiemenöljy ja tyrniöljy A

muuttuivat merkittävästi hapetuksen aikana: öljyjen karakteristinen oranssi väri on haalistunut keltaiseksi. Ruistankionsiemenöljy oli hapettamattomana lähes väritöntä, mutta hapettumisen seurauksen siitä tuli kellertävä. Mustikansiemenöljyssä värin intensiteetti laski kirrkaankeltaisesta haaleankeltaiseksi. Lisäksi mustikansiemenöljy oli hieman sameaa, mutta sameus hävisi hapetuksen seurauksena.

Taulukko 7. Kasviöljyjen aistinvarainen analyysi ennen ja jälkeen hapetuksen.

Öljy	Aistinvarainen analyysi, ennen hapetusta	Aistinvarainen analyysi, hapetuksen jälkeen
Karpalonsiemenöljy	vaalea keltainen väri, mieto tuoksu	väri tummempi keltainen, tuoksu ei ole muuttunut
Kauravoi	kiinteä voimainen koostumus	koostumus muuttunut nestemäiseksi, tuoksu mieto eikä ole muuttunut
Kauraöljy A	kirkas keltainen väri, kauramainen ja puuromainen tuoksu	värin intensiteetti haalistunut, kauran tuoksu hävinnyt, tuoksu ei kuitenkaan ole epämiellyttävä tai pilaantunut
Lakansiemenöljy	kirkas oranssi väri, hieman samea, kirpeä marjamainen tuoksu	väri on muuttunut keltaiseksi ja koostumus muuttunut puolikiinteäksi, tuoksu on haalistunut muttei hävinnyt kokonaan, sameus on hävinnyt
Mustaherukansiemenöljy	vaalea keltainen väri, mieto tuoksu	väri tummempi keltainen, tuoksu ei ole muuttunut
Mustikansiemenöljy	kirrkaankeltainen väri, hieman samea	väri vaaleampi keltainen, sameus on hävinnyt, mieto tuoksu ei ole muuttunut
Puolukansiemenöljy	vaalea keltainen väri, mieto tuoksu	väri tummempi keltainen, mieto tuoksu ei ole muuttunut
Ruistankionsiemenöljy	lähes väritön öljy, ei tuoksua	väri on tummentunut, mieto tuoksu mutta ei kuitenkaan epämiellyttävä
Tyrniöljy A	kirkas oranssi väri, mieto tuoksu	väri on muuttunut keltaiseksi, tuoksu on muuttunut hieman epämiellyttäväksi, tuoksu on ”teollinen”
Tyrniöljy B	kirkas oranssi väri, jääkaappikylmänä kiinteää, kirpeä tuoksu	väri on muuttunut keltaiseksi, koostumus muuttunut nestemäiseksi, tuoksu ei muutu merkittävästi

Hapetuksen aikana joidenkin öljyjen tuoksu muuttui. Esimerkiksi kauraöljy A:n kaurainen ja puuromainen tuoksu hävisi hapetuksen aikana (taulukko 7). Ruistankionsiemenöljy oli tuoksutonta, mutta hapettumisen seurauksena siihen muodostui mieto tuoksu. Tyrniöljy A:n mieto tuoksu muuttui hapetuksen aikana hieman epämiellyttäväksi, ”teollisen tuoksuiseksi”. Suurin osa öljyistä oli lähtökohtaisesti tuoksuttomia tai niissä oli hyvin mieto tuoksu, joka ei muuttunut hapetuksen aikana. Mikään öljyistä ei haissut hapetuksen jälkeen pilaantuneelta.



Kuva 10. Joidenkin öljyjen värinmuutos hapetuksen aikana. Vasemmanpuoleinen näyte on hapettamatonta öljyä ja oikeanpuoleinen näyte on öljy hapettamisen jälkeen.

Kasvoöljyn säilyvyysmittauksissa havaittiin selkeitä värinmuutoksia kolmella eri lämpötilalla tehdyissä mittauksissa. Hapettamaton kasvoöljy oli väriltään keltaista. Kasvoöljyn väri tummeni hieman 120 °C mittauksessa. Sen sijaan väri haalistui merkittävästi 140 °C mittauksessa ja hävisi lähes kokonaan 160 °C mittauksessa (kuva 11). Kasvoöljyn tuoksu ei muuttunut merkittävästi mittausten aikana.



Kuva 11. Kasvoöljy (0,5 % antioksidanttilisä) hapetusten jälkeen. Mittauksissa käytetyt lämpötilat vasemmalta oikealle: 120 °C, 140 °C, 160 °C.

6.5 NMR

Hapettumisen aikana tapahtuvia muutoksia öljyn rasvahappokoostumuksessa ja molekyyliarakenteissa tarkasteltiin ¹H-NMR-mittausten avulla. Mittaamalla hapettamattoman öljyn NMR-spektri ja vertaamalla sitä hapetetun öljyn spektriin voidaan havainnoida öljyssä tapahtuvia muutoksia. Vertaamalla spektrejä voidaan arvioida, kuinka suuri osa öljyistä on hapettunut. (Liu ym. 2021.) Vertailu tehtiin kauraöljy A -näytteelle.

Vetyjen integraalien (kertoa vetyjen lukumäärän) intensiteettien vertailu tehtiin allyylisille, bisallyylisille ja olefiinisille vedyille, sillä hapetusreaktiot vaikuttavat näihin vetyihin. Kuva 12 on esitetty hapettamattoman ja hapetetun kauraöljyn $^1\text{H-NMR}$ -spektrit. Spektreissä integraalien arvot on esitetty sinisellä numerolla. Glycerolin (rasvahapon triolefiinirakenteessa) CH_2 -signaalia käytettiin referenssinä (2 protonia), sillä sen ei pitäisi muuttua hapetusreaktion aikana ja sen pitäisi täten pysyä vakiona. (Liu ym. 2021.)

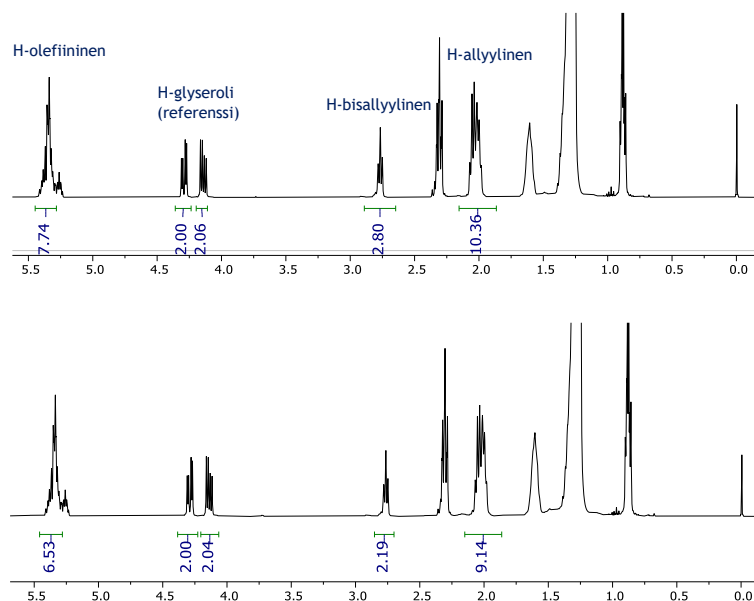
Allyylisten, bisallyylisten ja olefiinisten vetyjen integraalia verrattiin referenssisignaalin integraaliin. Vetyjen intensiteettien muutos laskettiin yhtälön (3) mukaisesti:

$$H_{\text{muutos}} = \frac{H_a - H_b}{H_a} \times 100 \% \quad (3)$$

missä H_{muutos} kuvaa vetyjen muutoksen määrää (%), H_a hapettamattoman öljyn integraalin arvoa (tietyille vedyille) ja H_b hapetetun öljyn integraalin arvoa (tietyille vedyille). Esimerkiksi olefiinisten vetyjen muutos voidaan laskea yhtälön 3 mukaisesti:

$$H_{\text{muutos}} = \frac{7,74 - 6,53}{7,74} \times 100 \% = 16 \%$$

Olefiinisten (kaksoissidoksen) vetyjen muutos oli 16 %. Allyylisten ja bisallyylisten vetyjen muutos laskettiin samalla tavalla. Allyylisten vetyjen muutos oli 12 % ja bisallyylisten vetyjen muutos oli 22 %. Kaikille vedyille muutos oli intensiteetin vähenemistä, mikä vastaa hapettumisreaktiossa tapahtuvaa muutosta.



Kuva 12. Kauraöljyn $^1\text{H-NMR}$ ennen hapetusta (yllä) ja hapetuksen jälkeen (alla) mitattuna CDCl_3 :ssa. Glycerolin CH_2 -signaalin integraali on asetettu vastaamaan kahta vetyä.

6.6 Kehittämistyön tutkimustulosten analysointi

Pohjoisten öljyjen hapettumisen induktiokestomittausten perusteella heikoin hapettumisen sietokyky oli ruistankionsiemenöljyllä (00:55:42). Mittauksessa käytetyille ruistankionsiemenöljyille ei ole valmistajan toimittamaa tietoa sen rasvahappokoostumuksesta. Valmistajan mukaan ruistankionsiemenöljyyn oli lisätty antioksidanttia. Kirjallisuuslähteen mukaan ruistankionsiemenöljy sisältää suhteellisen paljon tyydyttymättömiä rasvahappoja (72-97 %). Budinin ym. tutkimuksen (1995) perusteella ruistankionsiemenöljyssä on runsaasti monitydyttymättömiä rasvahappoja: linolihappoa on noin 22 % ja alfa-linoleenihappoa 33 %, mikä saattaa selittää lyhyen OIT-ajan. Koska mitatun öljyn oikeaa rasvahappokoostumusta ei ole tiedossa, on hankalaa sanoa, johtuuko nopea hapettuminen yksinomaan rasvahappokoostumuksesta vai onko taustalla joku muu syy. Usein kirjallisuudessa esitetyissä tutkimuksissa öljyt on uutettu siemenistä esimerkiksi ylikriittisellä hiilidioksiduutolla. Lisäksi uuttoon on voitu käyttää erilaisia orgaanisia liuotinyhdistelmiä, ja jo tämä vaikuttaa uutuvien yhdisteiden pitoisuuksiin (Johansson, Laine & Kallio 1999, 350). Lumenen öljyt ovat pääosin peräisin elintarviketeollisuuden sivuvirroista, joten öljyt on voitu saada siemenistä puristamalla, mikä saattaa vaikuttaa niiden rasvahappokoostumukseen. Jos tarkastellaan kokonaisuutta ja rinnakkaismittauksissa induktioaikojen välillä havaittua eroa (11 %), ei ruistankionsiemenöljyn hapettumisen induktioaika ole kovin merkittävästi alempi kuin marjansiemenöljyjen hapettumisen induktioaika.

Mustaherukan- (01:07:01), puolukan- (01:07:44) ja karpalonsiemenöljyjen (01:11:41) induktioajat olivat seuraavaksi lyhimät ja keskenään lähes samanmittaiset. Kaikki nämä öljyt sisältävät merkittävän osuuden tyydyttymättömiä rasvahappoja, mutta myös antioksidanttilisän. Vastaavasti mustikan- (01:28:39) ja lakansiemenöljyn (01:29:47) sekä tyrniöljyn (01:32:09) induktioajat olivat keskenään lähes samanmittaisia. Näistä sekä mustikan- että lakansiemenöljyt sisälsivät antioksidanttilisän, mutta tyrniöljyssä ei ollut lisättyä antioksidanttia. Näiden öljyjen rasvahappokoostumukset olivat keskenään jonkin verran erilaisia: mustikansiemenöljyssä tyydyttymättömien rasvahappojen osuus oli 75-95 %, lakansiemenöljyssä 80-100 % ja tyrniöljyssä 68-84 % (taulukko 2). Tyrniöljyt poikkeavat muista tämän tutkimuksen öljyistä siten, että tyrniöljyöljy on peräisin koko marjasta eikä ainoastaan siemenistä. Mahdollisesti marjan kuori ja malto sisältävät runsaasti antioksidantteja, jonka vuoksi tyrniöljyn hapettumisstabiilisuus oli sama tai korkeampi kuin useilla marjansiemenöljyillä, joissa oli antioksidanttilisä. Lisäksi tyrniöljyn tyydyttymättömien rasvahappojen osuus on hieman matalampi, jonka vuoksi se ei ole niin altis hapettumiselle. Tyrniöljy B:n pitkä OIT-aika selittyy luontaisten ja lisätyn antioksidantin avulla.

Kaurasta peräisin olevissa öljyissä havaittiin selkeä ero hapettumisen induktioaikojen välillä. Ero kauraöljy A:n (01:53:04) ja kauraöljy B:n (07:39:44) välillä saattaa selittyä niissä luontaisesti olevien antioksidanttien eri määrällä. Kuitenkin on yllättävää, että kauraöljy B:n induktioaika poikkesi niin merkittävästi kauraöljy A:n induktioajasta, vaikka niiden

tydyttymättömien rasvahappojen osuudet ovat valmistajien mukaan samat. Kumpaankaan kauraöljyyn ei valmistajan mukaan ole lisätty antioksidanttia. Öljyjen väliseen merkittävään eroon ei keksitty muuta selitystä kuin että kauraöljy B:n luontaisen antioksidantin määrä on huomattavasti suurempi. Kauravoin kemiallinen koostumus on erilainen kuin kauraöljyjen: se sisältää paljon tyydyttyneitä rasvahappoja. Tämän vuoksi se ei ole niin altis hapettumiselle (arvioiden keskeytetystä mittauksesta) kuin kauraöljy A tai marjansiemenöljyt.

Kauraöljy A:n säilyvyysajaksi 20 °C:ssa saatiin 40 päivää ja lakansiemenöljyn säilyvyysajaksi 14 päivää. Säilyvyysajat ovat samaa suuruusluokkaa, mutta kuten induktioaikamittauksissa havaittiin, kauraöljyt sietävät hapettumista paremmin kuin muut öljyt. Antioksidanttilisän sisältävälle lakansiemenöljyille säilyvyysaika suhteellisen lyhyt verrattuna muihin samantyyppisen rasvahappokoostumuksen sisältämiin öljyihin: esimerkiksi soija- ja rypsiöljyille säilyvyysajoiksi on arvioitu vähintään 9-12 kuukautta (Syed 2016). Tuloksista havaitaan, että kauraöljylle ja lakansiemenöljylle 120 °C:n mittauksessa hapettumisen induktioajassa on eroa (1:53:04 ja 1:29:47), mutta 140 °C:n lämpötilassa ero on vähäinen (00:44:56 ja 00:40:26) ja 160 °C:n lämpötilassa eroa ei ole ollenkaan (00:20:46 ja 00:20:25).

Erittäin lyhyet säilyvyysajat herättävät kysymyksiä valitun menetelmän validiteetista ja Arrheniuksen yhtälön soveltuvuudesta tämän tyyppisissä mittauksissa. Arrheniuksen yhtälössä (2) esiintyvä aktivaatioenergiatermi E_a kuvaa sitä energiamäärää, jonka kemiallinen reaktio vaatii tapahtuakseen. Kun mittaukset tehdään huomattavasti normaaliolosuhteita (20 °C) korkeammassa lämpötilassa, voi öljyssä alkaa tapahtua reaktioita, joita huoneenlämpötilassa ei normaalisti tapahtuisi (esim. peroksidin katkeaminen, kuvio 2). Tämä johtuu siitä, että jotkin reaktiot tarvitsevat käynnistyäkseen paljon energiaa, eikä huoneenlämpötila tai heikko valoenergia riitä aktivoimaan niitä. Koska öljyt ovat monien aineiden seoksia, ei aktivaatiotermi kuvaa ainoastaan yhtä reaktiota, vaan useiden eri reaktioiden yhteenlaskettua vaikutusta. Tämä monimutkaistaa tilannetta huomattavasti. Tämän vuoksi säilyvyysaikamittauksissa tulisi käyttää mahdollisimman alhaisia lämpötiloja, jolloin saadut tulokset vastaisivat normaaliolosuhteita parhaalla mahdollisella tavalla. (Peleg ym. 2012; Gillen ym. 1998) Tämän opinnäytetyön aikana mittauksiin käytettävissä oleva aika oli rajallinen, minkä vuoksi uusia mittauksia matalammissa lämpötiloissa ei ehditty tehdä. Tulevaisuudessa olisi hyödyllistä suorittaa mittauksia esimerkiksi 80 °C, 100 °C ja 120 °C lämpötiloissa ja tarkastella, saadaanko säilyvyysajoista pidempiä.

Kasvoöljylle tehdyissä mittauksissa selvitettiin, miten antioksidantin määrä vaikuttaa tuotteen säilyvyysaikaan. Säilyvyysaika mitattiin 0 %, 0,1 %, 0,5 % ja 1 % antioksidanttia sisältäville kasvoöljyille, ja säilyvyysajoiksi saatiin 18, 46, 88 ja 110 päivää, tässä järjestyksessä. Mittaukset suoritettiin lämpötiloilla 120 °C, 140 °C ja 160 °C. Lisäksi 0,1 % ja 0,5 % antioksidanttia sisältäville kasvoöljyille mitattiin säilyvyysaika matalammilla lämpötilaväleillä (lämpötiloilla 100-120-140 °C). Tällöin 0,1-prosenttisen kasvoöljyn säilyvyysajaksi saatiin 1 vuosi 100 päivää ja

0,5-prosenttisen kasvoöljyn säilyvyysajaksi 326 päivää. Kasvoöljylle ilman antioksidanttilisää säilyvyysajaksi saatiin 18 päivää (taulukko 5), joka vastaa melko hyvin kaura- ja lakansiemenöljyjen säilyvyysaikaisten tulosten suuruusluokkaa (taulukko 4).

Kasvoöljyille mitatuista hapettumisen induktioajoista voidaan havaita, että induktioaika lyhenee kaikilla näytteillä lämpötilan kasvaessa (taulukko 6). Jos tarkastellaan tietyssä lämpötilassa tehtyjä mittauksia eri antioksidanttipitoisuuksilla, voidaan havaita, että induktioaika pitenee antioksidantin määrän kasvaessa. Tulokset noudattivat ennakoitua kaavaa. Poiketen muista tuloksista, 160 °C:n lämpötilassa 0,5 % ja 1 % antioksidanttipitoisuuden sisältävien näytteiden induktioajat olivat samoja (00:28:49 ja 00:28:43). Myös 140 °C:ssa näiden kahden näytteen induktioajat olivat yhtenevät (01:00:34 ja 01:05:26). Lisäksi kaikille neljälle näytteelle saatiin 160 °C:n lämpötilassa melko lyhyitä induktioaikoja, jotka eivät poikkea toisistaan merkittävästi. Tämän perusteella voisi arvioida, että korkeissa lämpötiloissa (140 °C ja 160 °C) mittaus ei ole luotettava: näytteiden välillä ei voida nähdä eroa, vaikka antioksidanttipitoisuuden kasvaessa myös näytteen hapettumiskestävyyden pitäisi kasvaa. Tämä todennäköisesti johtuu siitä, että korkeassa lämpötilassa voi tapahtua lukuisia eri reaktiopolkua, ja normaaliolosuhteissa epätodennäköisten reaktioiden aktivaatioenergia ylittyä. Tämä ei siten kuvaa normaalia tilannetta eikä tämän tuloksen perusteella voi luotettavasti päätellä tuotteen säilyvyysaika.

Eri antioksidanttipitoisuuksilla saadut säilyvyysajat (lämpötiloilla 120-140-160 °C) korreloivat keskenään, ja tuloksista voidaan havaita, että antioksidantin määrän kasvu on yhteydessä pidempään säilyvyysaikaan. Antioksidantin määrän viisinkertaistaminen (0,1 % → 0,5 %) ja kaksinkertaistaminen (0,5 % → 1 %) ei kuitenkaan viisinkertaistanut tai kaksinkertaistanut arvioitua säilyvyysaika. Tulosten perusteella antioksidantin määrän lisääminen tietyn tason yli ei välttämättä paranna säilyvyyttä merkittävästi: 0,5 %:n antioksidanttipitoisuudella säilyvyysaika oli 88 päivää ja 1 %:n antioksidanttipitoisuudella säilyvyysaika oli 110 päivää. Tämän perusteella antioksidantin optimaalisen pitoisuuden määrittäminen voisi olla hyödyllistä.

Vertailemalla säilyvyysaikoja, jotka saadaan kahdella eri lämpötilavälillä (120-140-160 °C ja 100-120-140 °C), havaitaan merkittävä ero säilyvyysajoissa saman antioksidanttipitoisuuden sisältävillä näytteillä (taulukko 6). Kun 0,1 % antioksidanttia sisältävän näytteen mittauksissa käytettiin korkeampia lämpötiloja, saatiin öljyn säilyvyysajaksi 46 päivää. Kun mittauksissa käytettiin matalampia lämpötiloja, saatiin samalle näytteelle säilyvyysajaksi 1 vuosi ja 100 päivää. Tulos indikoi, että korkeammassa lämpötiloissa tehdyissä mittauksissa tapahtuu lukuisia eri reaktioita, jotka eivät tapahdu matalammassa lämpötiloissa eivätkä täten tapahtuisi huoneenlämpötilassakaan. Matalampi lämpötilaväli vastaa paremmin normaaliolosuhteita, minkä vuoksi 1 vuosi 100 päivää säilyvyysajan voidaan arvioida olevan lähempänä todellista säilyvyysaika kuin

44 päivää. Tästä yksittäisestä tuloksesta on kuitenkin vaikea sanoa, onko 1 vuosi 100 päivää tuon antioksidanttipitoisuuden sisältämän öljyn ”oikea” säilyvyysaika.

Myös 0,5 %:a antioksidanttia sisältävälle näytteelle tehtiin mittaus lämpötilavälillä 100-120-140 °C. Myös tämän kasvoöljyn säilyvyysaika piteni matalampia mittaustilapötiloita käytettäessä (88 päivästä 326 päivään). Näissä mittaustilapötiloissa saadut tulokset eivät kuitenkaan vastaa oletusta siitä, että korkeampi antioksidanttipitoisuus pidentäisi säilyvyysaikaa (0,1 % kasvoöljylle saatiin korkeampi säilyvyysaika kuin 0,5-prosenttiselle näytteelle). Tämä saattaa johtua siitä, että 0,5-prosenttisen näytteen matalimman lämpötilan mittaus suoritettiin vasta noin puoli vuotta muiden mittausten jälkeen. Tämän kasvoöljyn ominaisuudet ovat siis saattaneet muuttua säilytyksen aikana. Näyte säilytettiin jääkaapissa. Tuloksista voidaan päätellä, että matalampi lämpötilaväli antaa pidempiä, mahdollisesti realistisempia säilyvyysaikoja. Nämä mitaustulokset ovat ristiriidassa antioksidantin määrä korreloinnin ja säilyvyysajan kanssa ja ne tulisi toistaa kokonaan uusista, vasta valmistetuista kasvoöljynäytteistä.

Arrheniuksen yhtälön hyödyntäminen edellyttää sitä, että näytteelle validi lämpötila-alue tunnetaan. Vasta lämpötila-alueen määrittämisen jälkeen on mahdollista valita suurin sallittu lämpötila, jossa testi voidaan suorittaa luotettavasti. Lisäksi, jotta malli toimii täysin oikein, on tiedettävä, tapahtuuko hapettumisen ohella muita reaktioita. Sivureaktiot epävarmentavat tulosta, jonka Arrheniuksen yhtälö tuottaa. (Manzocco, Calligaris, Anese & Nicoli 2016) Jotta öljyjen säilyvyysaikamittaukset ja antioksidanttipitoisuuden määritykset olisivat mahdollisimman luotettavia, kaikille näytteille kannattaisi tulevaisuudessa tehdä mittaukset matalammalla lämpötila-alueella (100-120-140 °C). Mittauksissa voisi harkita jopa 80-100-120 °C mittaussarjaa, jonka vastaisi entistä paremmin normaaliolosuhteita tai hajauttaa lämpötilaväliä pidemmäksi. Nyt saatujen tulosten perusteella voisi varovaisesti arvioida, että kolmen vuoden säilyvyysaika tälle tuotteelle saatettaisiin saavuttaa 0,5 %:n antioksidanttilisällä, tai jopa vähemmällä määrällä antioksidanttia.

Kokonaisuudessaan aistinvaraisesta arviosta voidaan todeta, että öljyjen hapettaminen ei vaikuttanut merkittävästi öljyjen hajuun, mutta vaikutti merkittävästi joidenkin öljyjen ulkonäköön. Tyypillisesti öljyihin muodostuu hapettumisen seurauksena epämiellyttävä pilaantunut tuoksu, mutta ainakaan tällä menetelmällä sitä ei hapetuksen jälkeen voitu havaita. Hajuttomuus saattaa johtua siitä, että muodostuneiden sekundääristen hapettumistuotteiden määrä on hyvin pieni. Toisaalta syntyvät aldehydituotteet pitäisi olla ihmisen havoittavissa jo erittäin pieninä pitoisuuksina (0,005 ppm) (Frankel 1983). Hajuttomuus voi johtua siitä, että pienimolekyyliset yhdisteet ovat helposti haihtuvia ja haihtuvat öljystä mittauksen päättymisen jälkeen.

Ne öljyt, jotka olivat lähtökohtaisesti kirkkaan värisiä, muuttuivat hapetuksen aikana eniten. Öljyn värin muodostaa usein karoteenit, klorofyllit ja lykopeenit (Chen & Sun 2023). Nämä

molekyylit voivat hapettua ja hapettumisen seurauksena niiden väri häviää. Vastaavasti ne öljyt, joissa oli karakteristinen ja voimakas tuoksu, muuttuivat hapetuksen aikana merkittävimmin. Esimerkiksi kauraöljylle ominainen puuromainen tuoksu hävisi hapettumisen seurauksena. Tästä voidaan päätellä, että kauraisen tuoksun aikaan saavat molekyylit ovat hapettumisherkkiä.

NMR-analyysin perusteella olefiinisten vetyjen määrä oli vähentynyt hapetuksen seurauksena 11 % (mooliosuus). Allyylisten ja bisallyylisten vetyjen määrät olivat vähentyneet 16 % ja 22 %, tässä järjestyksessä. Hapetetussa kauraöljyssä monityydyttymättömien rasvahappojen osuus oli noin 43 % ja monityydyttymättömien rasvahappojen osuus 40 %. Näistä kaikki rasvahapot sisältävät olefiinisiä vetyjä sekä allyylisiä vetyjä. Sen sijaan vain monityydyttymättömissä rasvahapoissa on bisallyylisiä vetyjä. Vaikka bisallyylisiä vetyjä on seoksessa vähiten, niiden mooliosuus on hapetuksen aikana vähentynyt eniten (22 %). Tämä havainto tukee käsitystä siitä, että mitä korkeampi rasvahapon tyydyttymättömyysaste on, sitä reaktiivisempi se on. Prosenttiosuuksista voidaan arvioida, että nopeutetulla hapetusmenetelmällä mittauksen lopetuskriteeri $p_{\max} - 10\%$ tarkoittaa molekyylitasolla sitä, että noin 10-20 % rasvahapoista on hapettunut. Siispä RapidOxy-menetelmän säilyvyysaikamittauksissa noin 10-20 %:n muutos rasvahappokoostumuksessa toimii kriteerinä, jonka perusteella säilyvyysaika määritetään. Kuitenkin tämä on vain arvio, joka perustuu yhteen kasviöljyyn ja yhteen mittaukseen. Tulosten varmistamiseksi NMR-mittauksia tulisi tehdä useampi ja käyttää esimerkiksi sisäistä standardia integraalien varmistamiseksi. NMR-spektrejä analysoitaessa spektreissä ei havaittu aldehydeille (9-10 ppm) tai karboksyylihapoille (11-12 ppm) karakteristisia signaaleja. Tämän perusteella sekundääristä hapettumista ei ole vielä tapahtunut tai herkästi haihtuvat yhdisteet ovat haihtuneet näyteastasta korkean lämpötilan vuoksi. Tämä havaittiin myös aistinvaraisessa arvioinnissa: mikään hapetetuista öljyistä ei haissut pahalle tai pilaantuneelle.

7 Johtopäätökset

Samaan aikaan, kun luonnon raaka-ainevarannot hupenevat, kosmetiikkateollisuus – kuten monet muunkin alat – on jatkuvassa kasvussa (Statista 2025). Tämä kehitys edellyttää uusien ratkaisujen ja kestävien toimintatapojen kehittämistä. Kosmetiikan raaka-aineiden ja niistä valmistettujen tuotteiden säilyvyyden arviointi on merkittävässä roolissa raaka-aineiden kestävä käytön, tuoteturvallisuuden ja laadun varmistamisessa. Kestävä kehityksen näkökulmasta on olennaista pidentää tuotteiden käyttöikää sekä minimoida hävikkiä ja resurssien ylikulutusta. Raaka-aineiden ominaisuuksien tutkiminen ja tutkimustiedon hyödyntäminen säilyvyyden parantamiseksi auttaa etenemään kohti näitä tavoitteita.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää Lumene Oy:n käyttämien pohjoisten kasviöljyjen ja niistä valmistetun kosmeettisen tuotteen hapettumiskestävyyttä sekä tarkastella

antioksidantin määrän vaikutusta tuotteiden säilyvyyteen. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön nopeutettu hapettumismenetelmä (RapidOxy) ja arvioida sen soveltuvuutta raaka-aineiden ja valmiiden tuotteiden säilyvyyden mittaamiseen osana Lumenen tutkimus- ja tuotekehitystoimintaa. Hapettumiskestävyyttä tutkittiin hapettumisen induktioaikamittausten avulla. Tutkimuksissa havaittiin, että Lumenen käyttämien marjansiemenöljyjen hapettumisen induktioajat vastasivat toisiaan. Näissä öljyissä tyydyttymättömien rasvahappojen määrät olivat keskimäärin samanlaisia, mikä saattaa selittää yhtenevät tulokset. Öljyn hapettumisessa merkittävimmissä roolissa on sekä antioksidantti (luonnollinen tai lisätty), sekä tyydyttymättömien rasvahappojen osuus. Poikkeuksen marjansiemenöljyihin muodostivat kaurapohjaiset öljyt ja tyrniöljyt: kauraöljy A:n induktioaika oli marjansiemenöljyjä korkeampi, vaikka siinä ei ollut lisättyä antioksidanttia. Kauravoi ja kauraöljy B osoittautuivat hapettumista hyvin vastustaviksi. Kauravoissa tyydyttymättömien rasvahappojen osuus on pieni. Kauraöljy B:n hapettumisenkestävyys on poikkeuksellisen korkea, vaikka siihen ei valmistajan mukaan ole lisätty antioksidanttia. Todennäköisesti kauraöljy B:n luontaisesti sisältämien antioksidanttien määrä on erityisen suuri. Tyrniöljy A:n induktioaika oli suhteellisen pitkä, vaikkei siinä ollut lisättyä antioksidanttia. Tyrniöljy sisältää luonnostaan merkittäviä määriä A- (200 mg/100 g), C- (695 mg/100 g), ja E-vitamiineja (200-600 mg/100 g) sekä fenolisia yhdisteitä (Zielińska & Nowak 2017), mikä saattaa selittää sen hyvän hapettumisenkestävyyden. Tyrniöljy B:ssä oli lisättyä antioksidanttia, mikä johti pitkään induktioaikaan.

Hapettumisen induktioajoista ei voida suoraan päätellä öljyn säilyvyysaikaa normaaliolosuhteissa. Lisäksi saatujen hapettumisen induktioaikojen ja säilyvyysaikojen suhteuttaminen on hankalaa, sillä tarpeeksi vastaavia RapidOxy-menetelmällä tehtyjä tutkimuksia ei löydetty kirjallisuudesta. Laitevalmistajan ohjeen mukaan kosmeettisen öljyn tai bioöljyn OIT-ajaksi saadaan keskimäärin 190 minuuttia (7 ml näytettä/140 °C lämpötila) ja chiansiemenöljyn OIT-ajaksi 20 minuuttia (4 ml näytettä/80-120 °C lämpötila) (Anton Paar 2022). Näihin verrattaessa tässä tutkimuksessa saadut tulokset ovat järkevissä mittakaavassa. Tulevaisuudessa OIT-mittauksia voitaisiin hyödyntää helppona ja nopeana menetelmänä esimerkiksi uusien raaka-aineiden hapettumiskestävyyden arvioinnissa, mikäli menetelmälle kehitetään vertailukelpoinen standardi. Standardina voisi toimia vertailutaulukko, jossa OIT-aika vertautuisi todelliseen säilyvyyteen normaaliolosuhteissa. Tällainen standardi voitaisiin kehittää säilyvyysaikamittausten avulla ja tutkimalla monenlaisia raaka-aineita.

Sekä kasvi- että kasvoöljyjen säilyvyysaikamittauksista voidaan todeta, että tässä työssä käytetty menetelmä ei ole validi. Tarkemmin sanottuna, mittauksissa käytetyt lämpötilat olivat liian korkeita. RapidOxy-menetelmä itsessään voi toimia säilyvyysaikamittauksissa toimivana menetelmänä sopivammilla lämpötilaväleillä. Tutkimuksen aluksi säilyvyysaikamittaukset suoritettiin lämpötiloissa 120 °C, 140 °C ja 160 °C. Lämpötilat valittiin laitevalmistajan suositusten mukaan. Käytetyllä lämpötilavälillä kasvoöljyjen säilyvyysajat pitenevät antioksidanttipitoisuuksien kasvaessa (kuten kuuluukin), mutta esimerkiksi antioksidanttia 1 %:n sisältämälle

kasvoöljylle säilyvyysaika oli vain 110 päivää, joka vastaa noin kolmea kuukautta. 1-prosenttinen kasvoöljy on kaupallinen tuote ja sen tämänhetkiseksi säilyvyysajaksi on määritelty 12 kuukautta tuotteen avaamisesta. Tulosten realistisuutta epäiltiin, sillä Arrheniuksen yhtälön käyttöön liittyy epävarmuustekijöitä, eikä se ota huomioon reaktiokinetiikan monimutkaisuutta (Gillen ym. 1998; Peleg ym. 2012). Hypoteesia alkuperäisen mallin epärealistisuudesta tuki 0,1 %-kasvoöljynäytteelle tehdyt säilyvyysaikamittaukset matalammilla lämpötiloilla (100-120-140 °C): tuotteen säilyvyysaika piteni 46 päivästä 465 päivään. Mitä lähempänä todellisia säilytyslämpötiloja mittaukset suoritetaan, sitä realistisempia ja luotettavampia tuloksia Arrheniuksen malli tuottaa (Peleg ym. 2012). Matalammilla mittaustemperatuureilla tehdyissä säilyvyysaikakokeissa saatiin sittemmin ristiriitainen tulos: 0,5-prosenttisen kasvoöljyn säilyvyysaika oli lyhyempi kuin 0,1-prosenttisen kasvoöljyn. Tämä saattaa johtua siitä, että kaikkia mittauksia ei suoritettu ajallisesti lähellä, vaan yksi mittauksista on tehty puoli vuotta muiden jälkeen. Näyte on siis mahdollisesti muuttanut ominaisuuksiaan tänä aikana.

Näiden kokeiden perusteella RapidOxy-menetelmä on käyttökelpoinen työkalu antamaan arvioita tuotteen säilyvyydestä. Mitattaessa tulee kuitenkin huomioida Arrheniuksen mallin asettamat rajoitteet: reaktion, tai tässä tapauksessa reaktioiden, aktivaatioenergia tulee huomioida mallia käytettäessä, ja mittauksissa ei saa käyttää liian korkeita lämpötiloja. Tulevaisuudessa mittauksia kannattaisi käyttää matalampaa lämpötilaväliä, jolla tuotteen säilyvyysajasta saataisiin mahdollisimman realistinen arvio. Toki voi olla, että 0,1 %:lle näytteelle 465 päivää on jo realistinen säilyvyysaika, ja mittauksissa käytetyt lämpötilat 100 °C, 120 °C ja 140 °C antavat oikeanlaisen tuloksen. Vuoden säilyvyysaika on normaali monille kosmetiikkatuotteille.

Säilyvyysaikoja määriteltäessä tulee ottaa huomioon, mitä säilyvyysaika tarkoittaa molekyyli-tasolla. Jotta tähän kysymykseen voitaisiin vastata ainakin jossain määrin, tutkittiin hapetettuja öljyjä aistinvaraisesti sekä niiden molekyylikoostumusta arvioitiin NMR-analyysin avulla. EU:n kosmetiikka-asetuksen mukaan kosmetiikkatuotteen säilyvyysaika määritellään siten, että tuote ”säilyttää alkuperäiset ominaisuutensa” ja ”on turvallinen käytössä koko ilmoitetun ajanjakson”. Tuotteen ominaisuuksia ovat ulkonäkö, koostumus, tuoksu. Turvallisuudella tarkoitetaan tuotteen mikrobiologista laatua ja raaka-aineiden säilyvyyttä muuttumattomina. Aistinvaraisen analyysin koottuna johtopäätöksenä voidaan sanoa, että öljyissä merkittävin muutos tapahtui öljyn värin suhteen. Värinmuutoksesta pystyi havaitsemaan, että tuotteessa on tapahtunut muutoksia, jotka voivat olla merkki tuotteen pilaantumisesta. Sen sijaan kasvoöljyjen hajusta ei voitu suuressa osassa tapauksista päätellä merkkejä pilaantumisesta. Öljyt olivat lähtökohtaisesti aika hajuttomia, eikä mikään öljyistä haissut pilaantuneelta hapetuksen jälkeen.

NMR-analyysin perusteella öljyn rasvahapoista noin 10-20 % oli hapettunut mittauksen aikana. Tämän perusteella suuri osa rasvahapoista on säilynyt koskemattomana ja toimintakelpoisena. Hapetusmittauksen aikana antioksidantti reagoi ensin ja kuluu loppuun, minkä jälkeen

rasvahappojen hapettuminen käynnistyy. Mittaus päättyy usein nopeaan paineen laskuun, mikä viittaa antioksidantin loppumiseen. Varsinainen rasvahappojen hapettuminen alkaa vasta tämän jälkeen. Varovaisena arviona, yhteen NMR-mittaukseen perustuen, säilyvyysaika kuvaavat tulokset vastaavat tilannetta, jossa antioksidantti on kulunut loppuun ja noin 10-20 % rasvapoista on ehtinyt hapettua.

Kun raaka-aineiden ja tuotteiden ominaisuudet tunnetaan, voidaan niitä suojella pilaantumiselta mahdollisimman tehokkaasti. Näin voidaan estää hävikin muodostumista ja minimoida taloudellisia tappioita. Tuotteiden hyvä säilyvyys on myös kuluttajan turvallisuuden ja talouden etu: tuotteet pysyvät käyttökelpoisina ja laadukkaina pitkään. Hyvin säilyvät tuotteet vähentävät hävikkiä, mikä on myös ympäristön etu. Kosmetiikkateollisuus on siirtymässä yhä enenevässä määrin kohti kiertotalousmallia, jossa tuotteiden raaka-aineita saadaan esimerkiksi elintarviketeollisuuden sivuvirtoina (Mondello ym. 2024). Tämä on erinomainen tapa hyödyntää raaka-aineet kokonaisuudessaan. Kiertotalousmalli ei kuitenkaan ole aivan ongelmaton. Kosmetiikkateollisuuden suurin haaste on kehittää tuotteita, jotka ovat aidosti kestäviä eli uudelleenkäytettäviä, pitkäikäisiä ja korjattavissa olevia (reusable, durable, repairable), kuten EU:n kiertotaloutta koskeva toimintasuunnitelma (Circular Economy Action Plan) edellyttää (Mondello ym. 2024). Pitkäikäisyys kosmetiikkatuotteissa voisi viitata siihen, että tuotteet säilyttävät toimintakykynsä ja laadukkuutensa pitkään.

Kiertotaloutta koskeva toimintasuunnitelma on kunnianhimoinen, mutta se vie kehitystä oikeaan suuntaan. Tavoitteiden saavuttaminen vaatii innovaatioita esimerkiksi kosmetiikkatuotteiden koostumuksessa ja tuotantoprosesseissa, mutta myös uusien raaka-aineiden ominaisuuksien tuntemuksessa. Mitä paremmin aineiden reaktiivisuutta ja molekyylien välisiä vuorovaikutuksia tunnetaan, sitä parempia ratkaisuja voidaan kehittää. Tämän vuoksi raaka-aineiden tutkimus, kuten niiden hapettumisstabiilisuuden tunteminen, on erittäin tärkeää.

8 Pohdinta

Kun siirrytään kohti kiertotalousmallia ja sivuvirtojen hyödyntämistä, on odotettavissa uudenlaisia raaka-aineita. Niiden hyödyntämismahdollisuudet ja ominaisuudet saattavat poiketa jo käytössä olevista raaka-aineista, jonka vuoksi uusia menetelmiä on kehitettävä ja raaka-aineiden ominaisuuksia tutkittava esimerkiksi säilyvyyden suhteen. Myös kosmetiikan kuluttajatrendit ohjaavat tuotteissa käytettyjen raaka-aineiden valintaa. Viimevuosien luonnonkosmetiikkatrendi ja ylipäänsä raaka-aineiden alkuperän ja ympäristöystävällisyyden kyseenalaistaminen ovat lisänneet paineita kehittää aidosti kestäviä ja läpinäkyviä ratkaisuja kosmetiikkateollisuudessa. Valitettavasti samanaikaisesti raaka-aineista ja tuotteista leviää kuitenkin virheellistä tietoa esimerkiksi viherpesun muodossa (Tauriala-Rajala 2019).

Tässä opinnäytetyössä esitetyt säilyvyysaikatulokset ovat alustavia, ja luotettavien tulosten saamiseksi tarvittaisiin vielä lisää mittauksia. Tulevaisuudessa raaka-aineiden ja kasvoöljyn säilyvyyttä kannattaisi tutkia käyttäen erilaisia antioksidantteja, lisäaineita tai kelaattoreja. Tässä tutkimuksessa jätettiin huomioimatta esimerkiksi metalli-ionien vaikutus öljyn hapettumisstabiilisuuteen, mikä saattaa vaikuttaa suurestikin hapetusreaktion käynnistymiseen. Vaikka lisämittaukset ja esimerkiksi rinnakkaisen säilyvyyskokeen tekeminen olisivat tarpeellisia luotettavuuden varmistamiseksi, nyt saavutetuilla tuloksilla pystyttiin kuitenkin vastamaan työn alussa esitettyihin tutkimuskysymyksiin.

Säilyvyytulosten realistisuutta yritettiin arvioida vertaamalla tuloksia aiempaan kirjallisuuteen, mutta tällaisia tuloksia on saatavilla hyvin rajoitetusti. Prosessissa pyrittiin myös ottamaan huomioon mittaustulosten mahdollinen vaihtelu mittausajankohdan ja näytteiden säilytyksen mukaan. Luotettavuutta pyrittiin lisäämään tarkastelemalla raaka-aineiden hapettumista useasta näkökulmasta: induktioajan, säilyvyysaikamittausten, aistinvaraisen analyysin ja NMR-tulosten avulla. Monimenetelmällinen lähestymistapa mahdollisti paremman ymmärryksen öljyjen käyttäytymisestä hapetuskokeen aikana. Tulosten epätarkkuus ja menetelmän rajallisuus pyrittiin tuomaan esiin mahdollisimman läpinäkyvästi.

Tässä opinnäytetyössä tehty tutkimus tukee kestävän kehityksen tavoitteita, kuten resurssien tehokasta käyttöä ja hävikin minimointia. Tällainen arvolähtöinen lähestymistapa lisää tutkimuksen merkityksellisyyttä ja perusteltavuutta myös laajemmassa yhteiskunnallisessa kontekstissa. Tämän kehittämistyön tuloksilla on merkittävä potentiaali kosmetiikka-alalla, erityisesti tuotekehityksen, laadunvarmistuksen ja kestävän tuotannon näkökulmista. Työn aikana tuotettu tieto kasviöljyjen hapettumiskestävyydestä sekä menetelmän hyödyllisyydestä tarjoaa konkreettisia ratkaisuja uusien, paremmin säilyvien ja turvallisempien kosmetiikkatuotteiden kehittämiseen. Tämä on erityisen tärkeää tilanteessa, jossa kuluttajat odottavat läpinäkyviä, tehokkaita ja pitkään säilyviä tuotteita. Vastaavasti kosmetiikkateollisuus etsii ratkaisuja kiertotalouden ja resurssitehokkuuden vaatimuksien täyttämiseksi.

Uusien mittausten kehittämiseksi ja standardoinnille on tarvetta, kun siirrytään kohti uudenlaista raaka-ainepohjaa. Raaka-aineiden ja tuotteiden laadun ja säilyvyyden varmistamiseksi tarvitaan uusia toimintamalleja ja ohjeistusta. Myös kuluttajaviestinnässä tutkimusten tulokset voivat auttaa rakentamaan perusteltua ja rehellistä markkinointia, joka välttää viherpesun ja edistää vastuullista toimintaa. Näin tämä opinnäytetyö tarjoaa monipuolista hyötyä koko alan kehittämisessä sekä vahvistaa tietoperustaista toimintaa työelämässä. Tämän tutkimuksen perusteella voidaan esimerkiksi arvioida, mitkä kasviöljyt soveltuvat parhaiten pitkäkestoisiin tuotteisiin. Tämä auttaa yrityksiä tekemään perusteltuja raaka-ainevalintoja sekä suunnittelemaan kestävämpiä tuotekeostumuksia. Tämän tiedon hyödyntäminen voi vähentää tuotetesteihin käytettyä aikaa ja kustannuksia, mikä on merkittävä etu tuotekehityksen aikataulujen ja resurssien hallinnassa.

Tämä opinnäytetyö pyrkii omalta osaltaan myös hälventämään kosmetiikatuotteisiin ja niiden käyttöön liittyviä harhaluuloja sekä tarjoamaan tieteellisiin faktoihin perustuvaa tietoa. Tavoitteena on herättää ajatuksia raaka-aineiden alkuperästä ja siitä, miten niitä voitaisiin hyödyntää luontoa kunnioittaen. Työssä on pyritty selittämään asiat riittävän tarkasti, mutta ymmärrettävästi mahdollisimman laajalle yleisölle. Viesti, jonka omalta osaltani haluaisin tämän opinnäytetyön yhteydessä välittää: meidän tulee tarkastella asioita kokonaisuutena, ja perustaa väitteet tutkittuun tieteelliseen tietoon.

Kosmetiikkateollisuus on siirtymävaiheessa kohti kestävämpää, läpinäkyvämpää ja tietoon perustuvaa tulevaisuutta. Tieteellisen tiedon tuottaminen raaka-aineiden ominaisuuksista, kuten hapettumiskestävydestä, tarjoaa työkaluja kehittää tuotteita, jotka ovat yhtä aikaa turvallisia, tehokkaita ja ympäristön kannalta vastuullisia. Kuluttajien kasvava tietoisuus haastaa kosmetiikka-alaa tarkastelemaan myös siihen liittyvää viestintää. Kestävä kehitys edellyttää yhteistyötä tutkimuksen ja teollisuuden välillä sekä rohkeutta kyseenalaistaa vanhat oletukset.

Lähteet

Anton Paar 2022. Reference Guide RapidOxy 100/RapidOxy 100 Fuel. <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/rapidoxy-100/>.

Appa, Y. 2010. Facial Moisturizers. In *Cosmetic Dermatology*. Draelos, Z. D. (Ed.). Oxford: Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9781444317657.CH16>.

Benson, H.A.E., Leite-Silva, V.R., Roberts, M.S. & Walters, K. 2019. *Cosmetic Formulation: Principles and Practice*. Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429190674>.

Berdick, M. 1972. The role of fats and oils in cosmetics. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 49 (7), 406-408. <https://doi.org/10.1007/BF02582522>.

Bom, S., Jorge, J., Ribeiro, H.M. & Marto, J. 2019. A step forward on sustainability in the cosmetics industry: A review. *Journal of Cleaner Production*, 225, 270-290. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.255>.

Branco, A., Soares, C., Delerue-Matos, C., Ramalhosa, M.J. & Domingues, V.F. 2024. Cosmetic degradation: A study on body lotions with botanical extracts. *South African Journal of Botany*, 170, 194-204. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2024.05.032>.

Budin, J.T., Breene, W.M. & Putnam, D.H. 1995. Some compositional properties of camelina (*camelina sativa* L. Crantz) seeds and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (3), 309-315. <https://doi.org/10.1007/BF02541088>.

Bukowski, M.R. & Goslee, S. 2024. Climate-based variability in the essential fatty acid composition of soybean oil. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 119 (1), 58-68. <https://doi.org/10.1016/j.ajcnut.2023.08.024>.

Calligaris, S., Manzocco, L., Conte, L.S. & Nicoli, M.C. 2004. Application of a Modified Arrhenius Equation for the Evaluation of Oxidation Rate of Sunflower Oil at Subzero Temperatures. *Journal of Food Science*, 69 (8), 361-366. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb09896.x>.

Campana, R., Scesa, C., Patrone, V., Vittoria, E. & Baffone, W. 2006. Microbiological study of cosmetic products during their use by consumers: health risk and efficacy of preservative systems. *Letters in Applied Microbiology*, 43 (3), 301-306. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2006.01952.x>.

Chen, X. & Sun, S. 2023. Color Reversion of Refined Vegetable Oils: A Review. *Molecules*, 28 (13), 5177. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28135177>.

CosIng 2025. Tulokset hakusanalla "tocopherol". Viitattu: 2.5.2025. <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/>.

Cosmetics Europe 2022. European Consumer Perception Study 2022. Viitattu: 2.5.2025. <https://cosmeticseurope.eu/cosmetic-products/european-consumer-perception-study-2022/>.

Cosmille Europe 2025. TOCOPHERYL ACETATE. Viitattu: 2.5.2025. <https://cosmilleeurope.eu/inci/detail/16237/tocopheryl-acetate/>.

Costa, R. & Santos, L. 2017. Delivery systems for cosmetics - From manufacturing to the skin of natural antioxidants. *Powder Technology*, 322, 402-416. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.086>.

Darlenski, R. & Fluhr, J.W. 2011. *Moisturizers and Emollients. Practical Aspects of Cosmetic Testing*. Berlin, Heidelberg: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05067-1_13.

deMan, J.M. 1999. *Principles of Food Chemistry*. New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0>.

Doba, T., Burton, G.W. & Ingold, K.U. 1985. Antioxidant and co-antioxidant activity of vitamin C. The effect of vitamin C, either alone or in the presence of vitamin E or a water-soluble vitamin E analogue, upon the peroxidation of aqueous multilamellar phospholipid liposomes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Lipids and Lipid Metabolism*, 835 (2), 298-303. [https://doi.org/10.1016/0005-2760\(85\)90285-1](https://doi.org/10.1016/0005-2760(85)90285-1).

Draelos, Z.D. 2010. *Cosmetic Dermatology: Products and Procedures*. Oxford: Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9781444317657>.

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1223/2009.

European Parliament 2023. Viitattu: 20.10.2024. <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>.

Evans, W.J. 2000. Vitamin E, vitamin C, and exercise. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 72 (2), 647S-652S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/72.2.647S>.

Fahy, E., Cotter, D., Sud, M. & Subramaniam, S. 2011. Lipid classification, structures and tools. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids*, 1811 (11), 637-647. <https://doi.org/10.1016/J.BBALIP.2011.06.009>.

Fereidoon, S. & Ying, Z. 2010. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chemical Society Reviews*, 39 (11), 4067-4079. <https://doi.org/10.1039/B922183M>.

- Fingredient 2025. Kosmetiikkatuotteiden laboratorioanalyysit. Viitattu: 17.4.2025.
<https://www.kosmetiikan-turvallisuusarviot.fi/testaus-ja-laboratoriopalvelut/>.
- Frankel, E.N. 2012. Free radical oxidation. *Lipid Oxidation*. Oxford: Oily Press.
<https://doi.org/10.1533/9780857097927.15>.
- Frankel, E.N. 1987. Secondary products of lipid oxidation. *Chemistry and Physics of Lipids*, 44 (2-4), 73-85. [https://doi.org/10.1016/0009-3084\(87\)90045-4](https://doi.org/10.1016/0009-3084(87)90045-4).
- Frankel, E.N. 1983. Volatile lipid oxidation products. *Progress in Lipid Research*, 22 (1), 1-33.
[https://doi.org/10.1016/0163-7827\(83\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0163-7827(83)90002-4).
- Garrison, M. & Dayan, N. 2011. *Formulating Cosmetics with Natural Oils, Fats, Butters, and Waxes. Formulating, Packaging, and Marketing of Natural Cosmetic Products*. Hoboken: John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118056806.CH12>.
- Ghelichi, S., Hajfathalian, M., Yesiltas, B., Sørensen, A.-D.M., García-Moreno, P.J. & Jacobsen, C. 2023. Oxidation and oxidative stability in emulsions. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 22 (3), 1864-1901. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13134>.
- Gillen, K.T., Celina, M. & Clough, R.L. 1998. Limitations of the Arrhenius methodology. U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information.
<https://www.osti.gov/servlets/purl/1535>.
- Godber, J.S. 2009. *Rice Bran Oil. Gourmet and Health-Promoting Specialty Oils*. Urbana: AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-97-4.50020-6>.
- Gulcin, İ. 2020. Antioxidants and antioxidant methods: an updated overview. *Archives of Toxicology*, 94 (3), 651-715. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02689-3>.
- Halla, N., Fernandes, I.P., Heleno, S.A., Costa, P., Boucherit-Otmani, Z., Boucherit, K., Rodrigues, A.E., Ferreira, I.C.F.R. & Barreiro, M.F. 2018. Cosmetics Preservation: A Review on Present Strategies. *Molecules*, 23 (7), 1571. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES23071571>.
- Helberg, J. & Pratt, D.A. 2021. Autoxidation vs. antioxidants - the fight for forever. *Chemical Society Reviews*, 50 (13), 7343-7358. <https://doi.org/10.1039/D1CS00265A>.
- Hibbott, H.W. 1963. *Handbook of Cosmetic Science: An Introduction to Principles and Applications*. Oxford: Pergamon Press.
- Huyan, Z., Ding, S., Mao, X., Wu, C. & Yu, X. 2019. Effects of packaging materials on oxidative product formation in vegetable oils: Hydroperoxides and volatiles. *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100328. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100328>.

IUPAC 2024. NOMENCLATURE. Viitattu: 7.10.2024. <https://iupac.org/what-we-do/nomenclature/>.

Janas, A., Mecklenburg, M.F., Fuster-López, L., Kozłowski, R., Kékicheff, P., Favier, D., Andersen, C.K., Scharff, M. & Bratasz, Ł. 2022. Shrinkage and mechanical properties of drying oil paints. *Heritage Science*, 10 (1), 1-10. <https://doi.org/10.1186/S40494-022-00814-2/FIGURES/8>.

Janesch, J., Armingier, B., Gindl-Altmutter, W. & Hansmann, C. 2020. Superhydrophobic coatings on wood made of plant oil and natural wax. *Progress in Organic Coatings*, 148, 105891. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2020.105891>.

Johansson, A., Laine, T. & Kallio, H. 1999. *Berry Seed Oils: New Potential Sources of Food Supplements and Health Products*. Agri-Food Quality II: Quality management in fruits and vegetables. Cambridge: Woodhead Publishing.

Kenar, J.A., Moser, B.R. & List, G.R. 2017. *Naturally Occurring Fatty Acids: Source, Chemistry, and Uses*. Fatty Acids. Oxford: AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809521-8.00002-7>.

Kim, J.Y., Yi, B., Lee, C., Gim, S.-Y., Kim, M.-J. & Lee, J. 2016. Effects of pH on the rates of lipid oxidation in oil-water system. *Applied Biological Chemistry*, 59 (2), 157-161. <https://doi.org/10.1007/s13765-015-0146-3>.

Koch, G. 2017. *Cost of corrosion*. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Kidlington: Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00001-2>.

Kosmetiikka ja hygieniateollisuus 2025. Kosmetiikan turvallisuusarvio. Viitattu: 2.5.2025. <https://www.kosmetiikkajahygienia.fi/kosmetiikka/kosmetiikan-lainsaadanto/kosmetiikan-turvallisuus/>.

Lampi, A.-M. & Heinonen, M. 2009. *Berry Seed and Grapeseed Oils. Gourmet and Health-Promoting Specialty Oils*. Urbana: AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-97-4.50012-7>.

Lee, J., Lee, Y. & Choe, E. 2007. Temperature dependence of the autoxidation and antioxidants of soybean, sunflower, and olive oil. *European Food Research and Technology*, 226 (1), 239-246. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0532-5>.

Lehtiranta, L., Junnonen, J.-M., Kärnä, S. & Pekuri, L. 2016. *The Constructive Research Approach: Problem Solving for Complex Projects*. Designs, Methods and Practices for Research of Project Management. New York: Taylor & Francis.

- Liu, R. & Mabury, S.A. 2020. Synthetic Phenolic Antioxidants: A Review of Environmental Occurrence, Fate, Human Exposure, and Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 54 (19), 11706-11719. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05077>.
- Liu, Z., Vermillion, K., Jin, C., Wang, X. & Zhao, W. 2021. NMR study on the oxidation of vegetable oils for assessing the antioxidant function of trehalose. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 36, 102134. <https://doi.org/10.1016/J.BCAB.2021.102134>.
- Lodén, M. 2003. Role of Topical Emollients and Moisturizers in the Treatment of Dry Skin Barrier Disorders. *American Journal of Clinical Dermatology*, 4 (11), 771-788. <https://doi.org/10.2165/00128071-200304110-00005>.
- Lumene 2025. Raaka-aineet. Viitattu: 15.4.2025. <https://fi.lumene.com/pages/ingredients>.
- Lumene Group 2025. The Heritage. Viitattu: 15.4.2025. <https://www.lumenegroup.com/history-heritage/>.
- Manzocco, L., Calligaris, S., Anese, M. & Nicoli, M.C. 2016. Determination and Prediction of Shelf Life of Oils/Fats and Oil/Fat-Based Foods. *Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats*. San Diego: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-63067-056-6.00002-1>.
- Marturano, V., Cerruti, P. & Ambrogi, V. 2017. Polymer additives. *Polymer Engineering*. Boston, Berlin: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110469745-005>.
- Matthäus, B., Özcan, M.M., Juhaimi, F. Al, Adiamo, O.Q., Alsawmahi, O.N., Ghafoor, K. & Babiker, E.E. 2018. Effect of the Harvest Time on Oil Yield, Fatty Acid, Tocopherol and Sterol Contents of Developing Almond and Walnut Kernels. *Journal of Oleo Science*, 67 (1), 39-45. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17162>.
- Mondello, A., Salomone, R. & Mondello, G. 2024. Exploring circular economy in the cosmetic industry: Insights from a literature review. *Environmental Impact Assessment Review*, 105, 107443. <https://doi.org/10.1016/J.EIAR.2024.107443>.
- Mozuraityte, R., Kristinova, V., Rustad, T. & Storrø, I. 2016. The role of iron in peroxidation of PUFA: Effect of pH and chelators. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118 (4), 658-668. <https://doi.org/10.1002/EJLT.201400590>.
- Mudge, S.M. 2005. Fatty Alcohols - a Review of Their Natural Synthesis and Environmental Distribution. *The Soap and Detergent Association & ERASM*. <https://www.researchgate.net/publication/267974492>.

Osório, V.M. & Cardeal, Z.L. 2013. Analytical Methods to Assess Carbonyl Compounds in Foods and Beverages. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24 (11), 1711-1718.

<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130236>.

Patterson, H.B.W. 2009. Basic Components and Procedures. *Purifying Fats and Oils: Theory and Practice*. Urbana: AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-91-2.50007-9>.

Peleg, M., Mark D., N. & Corradini, M.G. 2012. The Arrhenius Equation Revisited. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52 (9), 830-851.

<https://doi.org/10.1080/10408398.2012.667460>.

Pratyusha, S. 2022. Phenolic Compounds in the Plant Development and Defense: An Overview. *Plant Stress Physiology - Perspectives in Agriculture*. Lontoo: IntechOpen.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.102873>.

Rall, L.C. & Meydani, S.N. 1999. Vitamin E, Vitamin C, and Immune Response: Recent Advances. *Military Strategies for Sustainment of Nutrition and Immune Function in the Field*. Washington: National Academies Press (US).

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK230984/>.

Rossiter, K.J. 1996. Structure-odor relationships. *Chemical Reviews*, 96 (8), 3201-3240.

<https://doi.org/10.1021/CR950068A/ASSET/IMAGES/LARGE/CR950068AF00044.JPEG>.

Rule, G.S. & Hitchens, K.T. 2006. NMR Spectroscopy. *Fundamentals of Protein NMR Spectroscopy*. Dordrecht: Springer. https://doi.org/10.1007/1-4020-3500-4_1.

Rähse, W. 2020. *Cosmetic Creams. Development, Manufacture and Marketing of Effective Skin Care Products*. Weinheim: Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527812219.fmatter>.

Saaranen-Kauppinen, A. & Puusniekka, A. 2009. Menetelmäopetuksen tietovaranto Kvali-MOTV : kvalitatiivisten menetelmien verkko-oppikirja. Yhteiskuntatieteellinen tietoarkisto Tampere: Tampereen yliopisto. <http://www.fsd.uta.fi/menetelmaopetus/>.

Schaich, K.M. 1992. Metals and lipid oxidation. *Contemporary issues*. *Lipids*, 27 (3), 209-218.

<https://doi.org/10.1007/BF02536181>.

Schaich, K.M. & Borg, D.C. 1988. Fenton reactions in lipid phases. *Lipids*, 23 (6), 570-579.

<https://doi.org/10.1007/BF02535600>.

Shahidi, F. & Zhong, Hy.J. 2020. *Methods for Measuring Lipid Oxidation*. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Hoboken: John Wiley & Sons.

<https://doi.org/10.1002/047167849X.bio050.pub2>.

Silverstein, T.P. 2011. Oxidation and reduction: Too many definitions? *Journal of Chemical Education*, 88 (3), 279-281. https://doi.org/10.1021/ED100777Q/ASSET/IMAGES/ED-2010-00777Q_M010.GIF.

Statista 2025. Cosmetics industry - statistics & facts. Viitattu: 3.5.2025. <https://www.statista.com/topics/3137/cosmetics-industry/#topicOverview>.

Syed, A. 2016. Oxidative Stability and Shelf Life of Vegetable Oils. *Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats*. San Diego: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-63067-056-6.00004-5>.

Talbot, G. 2016. The Stability and Shelf Life of Fats and Oils. *The Stability and Shelf Life of Food*. Cambridge: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100435-7.00016-2>.

Tauriala-Rajala, T. 2019. Luonnonkosmetiikka – lupaus turvallisuudesta vai ympäristöteko? Tukes. Tukes. <https://tukes.fi/en/-/blogi-luonnonkosmetiikka-lupaus-turvallisuudesta-vai-ymparistoteko>.

Tian, F., Decker, E.A. & Goddard, J.M. 2013. Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies. *Food & Function*, 4 (5), 669-680. <https://doi.org/10.1039/C3FO30360H>.

Traber, M.G. & Atkinson, J. 2007. Vitamin E, antioxidant and nothing more. *Free Radical Biology and Medicine*, 43 (1), 4-15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2007.03.024>.

Tulloch, A.P. 1970. The composition of beeswax and other waxes secreted by insects. *Lipids*, 5 (2), 247-258. <https://doi.org/10.1007/BF02532476>.

Tuorila, H. & Appelbye, U. 2016. *Elintarvikkeiden aistinvaraiset tutkimusmenetelmät*. Helsinki: Gaudeamus. <https://www.elliblibrary.com/fi/hamk/9789523454910>.

Vilkkä, H. 2007. *Tutki ja mittaa : määrällisen tutkimuksen perusteet*. Helsinki: Tammi. https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/10024/98723/Tutki-ja-mittaa_2007.pdf.

Virtanen, A. 2022. Konstruktiivinen tutkimusote Miten koulutus ja elinkeinoelämän odotukset kohtaavat ammattikorkeakoulun opinnäytetöissä. *Ammattikasvatuksen aikakauskirja*, 8 (1), 46-52. <https://journal.fi/akakk/article/view/114874>.

Waynick, J.A. 2001. The development and use of metal deactivators in the petroleum industry: A review. *Energy and Fuels*, 15 (6), 1325-1340. <https://doi.org/10.1021/EF010113J/ASSET/IMAGES/LARGE/EF010113JF7.JPEG>.

Zielińska, A. & Nowak, I. 2017. Abundance of active ingredients in sea-buckthorn oil. *Lipids in Health and Disease*, 16, 95. <https://doi.org/10.1186/s12944-017-0469-7>.

Kuviot

Kuvio 1. Lipidien eli rasva-aineiden luokittelu rakenteen mukaan.	11
Kuvio 2. Lipidien auto-oksidaation vaiheet. Radikaalimekanismit ovat monimutkaisia, ja samanaikaisesti voi tapahtua useita eri reaktioita. Kuviossa on esitetty auto-oksidaation vaiheet ja esimerkkireittejä radikaalireaktiomekanismin terminaatiovaiheelle, joka voi tuottaa useita erilaisia reaktiotuotteita (Marturano, Cerruti & Ambrogi 2017; Frankel 2012).	20
Kuvio 3. Sekundääristen hapettumistuotteiden muodostuminen ja mahdollisia hajua ja makua aiheuttavia sekundäärisiä hapettumistuotteita.	21
Kuvio 4. Ferriraudan (Fe^{3+}) kelatoituminen sitruunahapon kanssa.	24
Kuvio 5. pH:n vaikutus kelaatin pysyvyyteen.	25
Kuvio 6. E-vitamiinin reaktio radikaalin kanssa, ja E-vitamiinin ja C-vitamiinin regeneroitumissyklit.....	30
Kuvio 7. Öljyn säilyvyyden arvioinnin viitekehys tässä työssä.	36
Kuvio 8. Tyydyttymättömän rasvahapon hapettumisen havaitseminen NMR-signaalien avulla.	43

Kuvat

Kuva 1. Triglyseridien ja rasvahappojen rakenne. a) Triglyseridit muodostuvat glyserolista ja kolmesta rasvahappomolekyylistä. b) Esimerkkejä luonnossa esiintyvistä rasvahapoista, ja hiiliatomien numerointi. c) Kaksoissidosten geometrinen isomeria, konjugaatio ja allyylinen asema.	13
Kuva 2. Tyydyttyneet rasvahapot voivat pakkautua tiiviisti, koska niiden molekyyli­rakenne on lineaarinen. Tyydyttymättömissä rasvahapoissa kaksoissidokset taivuttavat molekyyli­rakenteen, jolloin heikkoja vuorovaikutuksia ei voi syntyä koko hiiliketjun mitalta.	14
Kuva 3. Vahaesterit ovat rakenteeltaan rasvahappojen rasva-alkoholiestereitä.	15
Kuva 4. a. Antioksidanteille ominaisia rakenneyksiköitä b. E-vitamiinin rakenteet c. Erilaisia kosmetiikassa käytettyjä antioksidantteja.....	31
Kuva 5. a) Anton Paar RapidOxy 100 hapettumisstabiilisuusmittalaite b) laitteen näyte­kammio c) näyteastia (Anton Paar 2022).	40
Kuva 6. Mittaus tuottaa lämpötila- ja painekäyrän, josta voidaan seurata näytteen käyttäytymistä tietyllä ajanhetkellä. Painekäyrälle piirrettyjen tangenttien avulla voidaan havaita, milloin näyte on alkanut kuluttaa hapetta voimakkaasti (vrt. oranssi ja keltainen tangentti). (Anton Paar 2022.)	41
Kuva 7. Kasviöljyjen hapettumisen induktioaikakäyrät.	47
Kuva 8. Kauraöljy A:n arvioitu säilyvyysaika (shelf life) normaalilämpötilassa (20 °C), laskettuna Arrheniuksen yhtälön avulla. OIT-mittaukset on suoritettu kiihdytetyissä olosuhteissa lämpötiloissa 120 °C, 140 °C ja 160 °C.	48

Kuva 9. Lakansiemenöljyn arvioitu säilyvyysaika (shelf life) normaalilämpötilassa (20 °C), laskettuna Arrheniuksen yhtälön avulla. OIT-mittaukset on suoritettu kiihdytetyissä olosuhteissa lämpötiloissa 120 °C, 140 °C ja 160 °C.	49
Kuva 10. Joidenkin öljyjen värinmuutos hapetuksen aikana. Vasemmanpuoleinen näyte on hapettamatonta öljyä ja oikeanpuoleinen näyte on öljy hapettamisen jälkeen.	52
Kuva 11. Kasvoöljy (0,5 % antioksidanttilisä) hapetusten jälkeen. Mittauksissa käytetyt lämpötilat vasemmalta oikealle: 120 °C, 140 °C, 160 °C.	52
Kuva 12. Kauraöljyn ¹ H-NMR ennen hapetusta (yllä) ja hapetuksen jälkeen (alla) mitattuna CDCl ₃ :ssa. Glycerolin CH ₂ -signaalin integraali on asetettu vastaamaan kahta vetyä.....	53

Taulukot

Taulukko 1. Rasva-happojen tyydyttymättömyysasteen vaikutus hapettumisreaktion nopeuteen. Reaktionopeudet on verrattu steariinihapon reaktionopeuteen. (Fereidoon & Ying 2010.)	22
Taulukko 2. Mittauksissa tutkitut kasviöljyt ja tyydyttymättömien rasvahappojen osuus.	38
Taulukko 3. Anton Paar RapidOxy 100 ”Vegetable oil” -ohjelman mittausparametrit.	42
Taulukko 4. OIT-mittausten tulokset eri öljyille.	46
Taulukko 5. Kauraöljyn ja lakansiemenöljyn hapettumisen induktioaikamittausten tulokset (p_{\max} - 10 %, hh:mm:ss) ja näistä lasketut säilyvyysaika-arviot 20 °C:ssa.	48
Taulukko 6. Hapettumisen induktioaikamittausten tulokset (p_{\max} - 10 %, hh:mm:ss) eri antioksidanttipitoisuuden sisältämille kasvoöljynäytteille ja säilyvyysaika-arviot 20 °C:ssa. .	50
Taulukko 7. Kasviöljyjen aistinvarainen analyysi ennen ja jälkeen hapetuksen.	51