

DIPLOMAMUNKA

Bartha Balázs Ferenc

Budapest 2023



ÉLELMISZERTUDOMÁNYI és TECHNOLÓGIAI INTÉZET
ÉLELMISZERKÉMIA- és ANALITIKA TANSZÉK
BUDAI CAMPUS
ÉLELMISZERBIZTONSÁGI és -MINŐSÉGI MÉRNÖK
MESTERKÉPZÉSI SZAK

**Élelmiszeripari olajok illékony vegyületeinek és
melegítés hatására bekövetkező változásainak
vizsgálata HS-SPME-GC-MS-el**

Belső konzulens:

Dr. Geréné Radványi Dalma egyetemi adjunktus

Belső konzulens intézete/tanszéke:

Élelmiszertudományi és technológiai intézet, Élelmiszerkémia- és analitika
tanszék

Készítette:

Bartha Balázs Ferenc

Budapest

2023

Tartalomjegyzék

1	BEVEZETÉS.....	6
2	CÉLKITŰZÉS.....	7
3	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	8
3.1	Élelmiszeripari olajok bemutatása.....	8
3.2	Az étolajok melegítése során bekövetkező kémiai reakciók és bomlási mechanizmusok	9
3.2.1	Hidrolízis	9
3.2.2	Oxidáció	10
3.2.3	Polimerizáció.....	12
3.3	Az olajok antioxidáns tartalmának szerepe a károsodás mérséklésében.....	14
3.4	Élelmiszeripari olajok füstpontja.....	14
3.5	Analitikai módszerek alkalmazása termikus degradációs termékek vizsgálatára	16
3.5.1	Illékony vegyületek vizsgálata	16
3.5.2	Nem illékony vegyületek vizsgálata.....	20
4	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	22
4.1	Anyagok	22
4.2	Mintavétel.....	23
4.3	Mérési módszer	23
4.4	Felhasznált szoftverek	24
5	EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSEK	25
5.1	Optimalizálás eredménye	25
5.2	Melegítés hatására megjelenő, illetve csökkenő komponensek	29
5.2.1	Szénhidrogének mennyiségének változása	32
5.2.2	Aldehydekek mennyiségének változása.....	34
5.2.3	Alkoholok mennyiségének változása	36
5.2.4	Karbonsavak mennyiségének változása	38
5.2.5	Egyéb vegyületek mennyiségének változása	39
5.3	Olíva olaj aromakomponenseinek változása a melegítés során	41
5.4	Általános konklúzió.....	41
6	ÖSSZEFOGLALÁS.....	42
7	IRODALOMJEGYZÉK	44

8	ÁBRAJEGYZÉK	47
9	MELLÉKLETEK	49
10	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	60
11	NYILATKOZATOK.....	61

BARTHA BALÁZS

1 BEVEZETÉS

A növényi étolajok az olajnövények magjából, pépjéből, terméséből származó étkezési zsírsavak. Az emberi egészség szempontjából nélkülözhetetlen táplálékforrásként elsősorban étkezési célokra fogyasztják, valamint a kozmetikai iparban alkalmazzák. Napjainkban a sült ételek a világ minden táján nagyon népszerűek, és ez megfigyelhető a gyorséttermek növekvő számából is az elmúlt évtizedekben. Bizonyos élelmiszerek magas hőmérsékleten történő sütése olajban fokozza az érzékszervi tulajdonságokat, amelyek közé tartozik az egyedi sült íz, az aranybarna szín és a ropogós textúra. Az olajok sütése közben olyan kémiai reakciók játszódnak le, mint az oxidáció, polimerizáció és a hidrolízis, amelyek végső soron megváltoztatják a fizikai és kémiai tulajdonságokat. Ennek következtében számos melléktermék, például aldehidek alkoholok, PAH-ok, és furánok keletkeznek. Ezért az élelmiszeripari olajok minőségének ellenőrzése érdekében fontos megismerni a hőkezelés során keletkezett káros vegyületeket. Diplomamunkámban kereskedelmi forgalomban kapható élelmiszeripari olajok illékony anyagait, illetve ezen termékek melegítésének hatására bekövetkező változásait vizsgáltam HS-SPME GC MS módszerrel.

2 CÉLKITŰZÉS

Diplomadolgozatomban elsősorban az étolajok (napraforgó, olíva) hőkezelése során felszabaduló illékony vegyületek vizsgálata volt a fő célom. Ehhez HS-SPME-GC-MS kapcsolt analitikai rendszert alkalmaztam.

Munkám során az alábbi főbb célokat fogalmaztam meg:

- Különböző élelmiszeripari olajok (napraforgó olaj, olíva olaj) illékony anyagainak meghatározása HS-SPME-GC-MS-el.
- HS-SPME mintavétel optimalizálása az illékony vegyületek csapdázására
- Melegítés hatásának vizsgálata a sütés során leggyakrabban használt napraforgó olaj esetében (illékony vegyületek változásainak megfigyelése)
- Melegítés hatásának vizsgálata elsősorban nem sütésre használt extra szűz olíva olaj esetében (illékony vegyületek változásainak megfigyelése)

3 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1 Élelmiszeripari olajok bemutatása

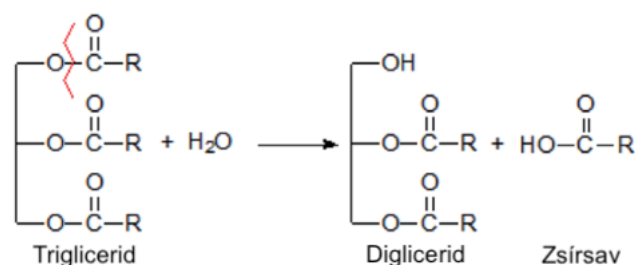
A zsírsavak metil- és karboxilvéggelel rendelkező szénhidrogénláncok, 16 és 18 szénatomos zsírsavak alkotják a növényekben és állatokban előforduló zsírsavak többségét. Az egy kettős kötéssel rendelkező zsírsavakat egyszeresen telítetlen zsírsavaknak, a két vagy több kettős kötéssel rendelkezőket pedig többszörösen telítetlen zsírsavaknak nevezzük. A telítetlen zsírsavakon belüli kettős kötések lehetnek cisz (az acillánc azonos oldalán lévő hidrogénatomok) vagy transz (az acillánc ellentétes oldalán lévő hidrogénatomok) konformációban. A természetben leggyakrabban a cisz-konformáció fordul elő. A kettős kötések az acilláncon belüli elhelyezkedés tekintetében is változhatnak. A kettős kötések jelenléte önmagában, valamint számuk, helyzetük és konformációjuk határozza meg a zsírsavak fizikai tulajdonságait. A zsírsavak pozíciós izomerjei között a leggyakoribb megkülönböztetés az acillánc metil végétől számított első kettős kötés elhelyezkedése. Az olyan zsírsavat, amelyben az első kettős kötés a metilvégtől három szénatomra található, omega-3 zsírsavnak nevezik. A zsírsavaknak ezt az osztályát megkülönböztetjük a zsírsavak azon fő osztályától, amelyben az első kettős kötés hat szénatomra van a metilvégtől, amelyet omega-6 zsírsavnak nevezünk. A triglicerid a zsírokban és olajokban található táplálék lipidek fő formája, függetlenül attól, hogy növényekből vagy állatokból származnak. A triglicerid három zsírsavból áll, amelyek egy glicerinnéhez észtereződnek. Fizikai tulajdonságait a glicerinnel észterezett specifikus zsírsavak és a zsírsav aktuális pozíciója határozza meg. A három azonos zsírsavval rendelkező trigliceridet egyszerű trigliceridnek nevezzük. Ezek rendkívül ritkák a természetben. A két vagy három különböző zsírsavat tartalmazó triglicerid vegyes trigliceridnek nevezzük, és ezek alkotják a zsírok nagy részét mind az emberi táplálkozásban, mind a szervezetben. A triglicerid olvadáspontját a glicerinnel észterezett zsírsavak helyzete és fizikai jellemzői – a láncok hossza és száma, a kettős kötések helyzete és konformációja, valamint a sztereokémiai helyzet – határozzák meg (Lichtenstein, 2005). A zsírok és az olajok nem egységes vegyületek, hanem többféle triglicerid keverékei. Emiatt nincs határozott olvadáspontjuk, csak ún. lágyulási hőmérsékletük. A szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú triglicerideket zsíroknak, a folyékonyakat pedig olajoknak nevezzük. A zsírok és az olajok nem oldódnak vízben, sűrűségük kisebb a vízénél, ezért a víz felszínén úsznak. Apoláris oldószerekben (pl. benzinben) jól oldódnak. A tiszta zsírok színtelenek és szagtalanok. A szín és szag valamilyen „szennyezés” következménye (Baumann, és mtsai.,

1988). A növényi étolajok az olajnövények magjából, pépjéből, terméséből származó étkezési zsírsavak. Az emberi egészség szempontjából nélkülözhetetlen táplálékforrásként elsősorban étkezési célokra fogyasztják, valamint a kozmetikai iparban alkalmazzák. A piacon a hagyományos étolajok közé tartozik a szójaolaj, a napraforgóolaj, a repceolaj, a kukoricaolaj és a földimogyoróolaj. Egyre inkább elterjedt az az álláspont, hogy a magas telítetlen zsírsavtartalmú étolajokat használják, állati a szív- és érrendszeri, valamint az agyi érrendszeri betegségek okozta halálozás csökkentése érdekében. Az egyes fás növényekből származó étolajok, mint például az olívaolaj, a dióolaj és az olajos teamag (*Camellia oleifera* Abel.) számos egészségügyi előnyhöz járul hozzá, mint például az öregedéssel összefüggő betegségek kockázatának csökkentése. A növényi olajok jótékony hatása elsősorban a telítetlen zsírsavakhoz és különböző funkcionális fitokémikáliákhoz, köztük a polifenolhoz, a tokoferolhoz, a szkvalénhez és a fitoszterolhoz kapcsolódnak (Shiling, és mtsai., 2022).

3.2 Az étolajok melegítése során bekövetkező kémiai reakciók és bomlási mechanizmusok

3.2.1 Hidrolízis

Hidrolízis során a víz és az oxigén kémiai reakciókat indítanak el a sütóolajban és az ételben. A víz, amely gyenge nukleofil tulajdonsággal bír, bontja a trigliceridek észterkötéseit, létrehozva a következő bomlástermékeket: di- és monogliceridek, glicerín, valamint szabad zsírsavak (2. ábra). A hidrolízis mértéke függ az olaj hőmérsékletétől, az olaj és a vizes fázis közötti határfelület nagyságától, valamint a víz és a gőz mennyiségétől (Nayak, et al., 2016).

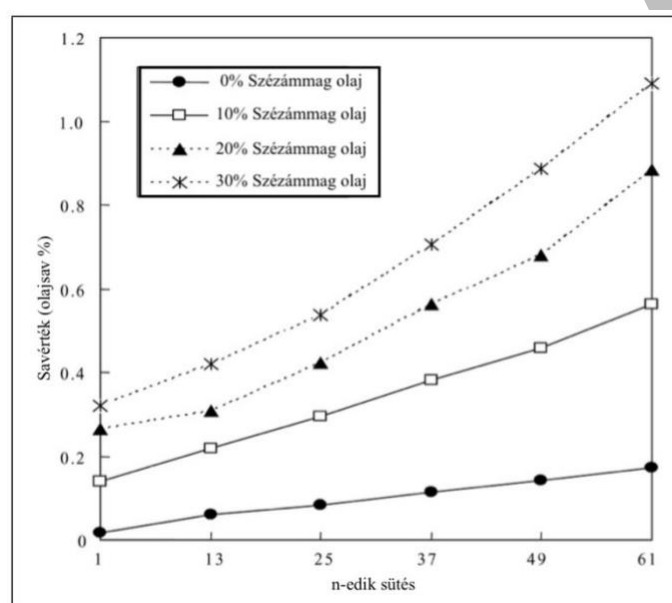


1. ábra: Diglicerid és szabad zsírsav keletkezése hidrolízis során (Nayak, Uma, Rayaguru, & Krishnan, 2016)

A szabad zsírsavtartalom a sütóolajban az ismételt sütések számával nő (2. ábra) (Chung, Lee, & Choe, 2004). A szabad zsírsavak értékét a sütóolaj minőségének ellenőrzésére használjuk. A termikus hidrolízis főként az olajfázisban, nem pedig a víz-olaj határfelületen

zajlik (Choe & Min, 2007). A hidrolízis nagyobb mértékű a rövid és telítetlen zsírsavakat tartalmazó olajban, mint a hosszú és telített zsírsavakat tartalmazó olajban, mivel az előbbi jobban oldódik vízben, mint az utóbbi. Az élelmiszerekből származó víz könnyen hozzáférhető a rövid szénláncú zsírok és olajok számára a hidrolízishez (Nawar, 1969).

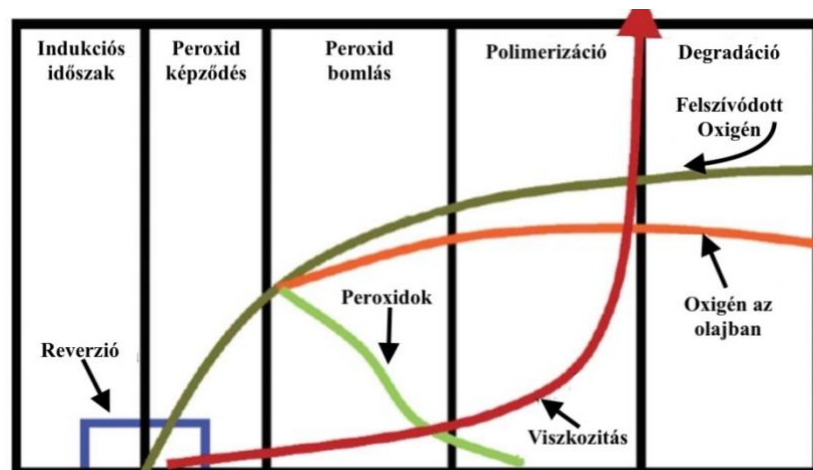
Az olaj és az élelmiszer vizes fázisa közötti nagyfokú érintkezés fokozza a hidrolízist, továbbá a sütőeszközök tisztítására használt lúgok ugyancsak serkentik az olaj hidrolízisét (Houhoula, Oreopoulou, & Tzia, 2003). A reakció során keletkezett szabad zsírsavak és oxidált vegyületeik íztelenséget okoznak és az olajat alkalmatlanná teszik további felhasználásra (Frega, Mozzon, & Lecker, 1999).



2. ábra: Szabad zsírsavképződés a szója- és szezámmagolaj keverékében térsza 160 °C-on történő egymást követő sütése során (Chung, Lee, & Choe, 2004)

3.2.2 Oxidáció

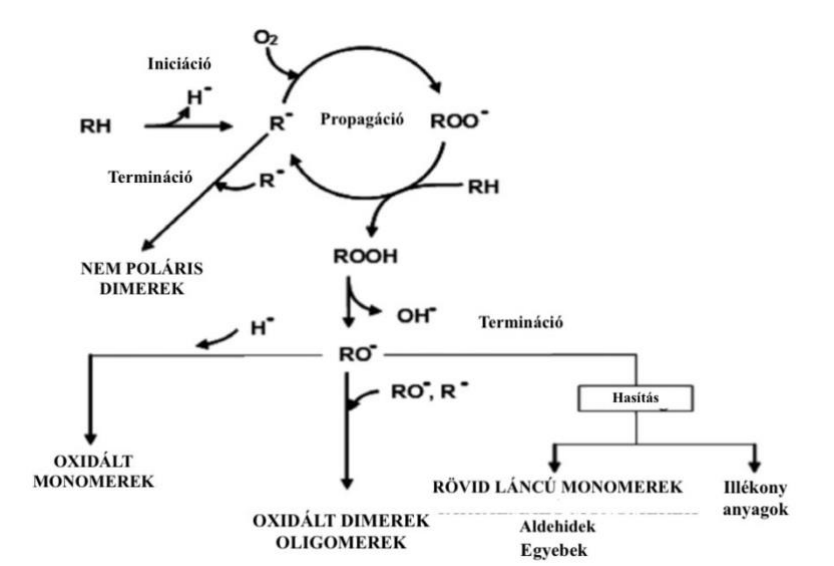
Az oxidáció az egyik legjelentősebb romlást okozó kémiai reakció, amely a sütőolajokban bekövetkezhet. Öt fő szakaszból áll a folyamat: indukció, peroxidképződés, peroxidbomlás, polimerizáció, lebomlás (3. ábra) (Perkins, 1967).



3. ábra: Az étolaj oxidációjának 5 fő szakasza sütés során (Perkins, 1967)

Az étolajokban háromféle oxidáció mehet végbe: autooxidáció, termikus oxidáció és fotooxidáció. Az oxigénnel közvetlen érintkező, szobahőmérsékleten történő oxidációt autooxidációnak nevezzük. Ez az olaj avasodását eredményezi, aminek köszönhetően kellemetlen szagú és ízű lesz a termék (Shukla & Bhattacharya, 2004). A termikus oxidáció magas, 180 °C-nál magasabb hőmérsékleten történő hevítés hatására következik be (Marinova, és mtsai., 2012), sebessége gyorsabb, mint az autooxidációé (Choe & Min, 2007). A fent említett oxidációs folyamatok mindegyike a szabadgyök-mechanizmus néven ismert, amely főként három lépést foglal magában: iniciáció, propagáció és termináció. Az iniciáció során hő, fény és fémkatalizátor hatására alkil-szabadgyökök ($R\cdot$) képződnek (Halliwell & Gutteridge, 1984)

A propagáció során az első lépésben képződött gyökök oxigénnel reagálva peroxi gyököket ($ROO\cdot$) képeznek. A peroxi gyök hidrogént von el a lipidmolekulából és lipidgyök ($R\cdot + ROOH$) keletkezik. A hidroperoxidok nagyon instabilak, a peroxidcsoport körüli O-O, C-C és C-O kötések hasításával rövid láncú vegyületek képeznek, amelyek ennél is rövidebb molekulákká bomlanak tovább. A termináció során olyan végtermékek képződnek, mint a nem poláros dimerek, oxidált monomerek és oligomerek, alkoholok, aldehidek, ketonok, epoxidok, laktonok és furánok. (Marmesat, Velasco, & Dobarganes, 2008). A magas sütési hőmérséklet, a sütési folyamatok száma, a szabad zsírsavak, a többértékű fémek és a telítetlen zsírsavak csökkentik az olaj oxidatív stabilitását és ízminőségét. Bár az antioxidánsok fontos szerepet játszanak a sütőolaj oxidációjának csökkentésében, ám hatásuk csökken a magas sütési hőmérsékletnek köszönhetően (Shukla & Bhattacharya, 2004).



4. ábra: A termikus oxidáció folyamata (Dobarganes, 2021)

A fotooxidáció akkor következik be, amikor a normál triplett oxigén ultraibolya (UV) sugárzás hatására szingulett oxigénné alakul át. A szingulett oxigén kölcsönhatásba lép a többszörösen telítetlen zsírsavakkal és hidroxil-peroxidot képez, amely beindítja az autooxidációs folyamatot (Nayak, Uma, Rayaguru, & Krishnan, 2016).

3.2.3 Polimerizáció

A sütés során bekövetkező dimerizáció és polimerizáció szabadgyök képző reakciók. Ezen vegyületek a reakciófolyamat és az olajban lévő zsírsavak fajtáitól függően aciklusos vagy ciklusos formában lehetnek jelen (Tompkins & Perkins, 2000). A folyamat elején allilgyökök jönnek létre az α szénatomot tartalmazó metil csoportnál, majd ezen gyököket tartalmazó monomerek C-C kötések mentén összekapcsolódva dimerekké, majd polimerekké alakulnak (Choe & Min, 2007). A policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok) a triglicerideken belül vagy azok között szabadgyök képző és Diels-Alder-reakcióval (5. ábra) jönnek létre. Képződésük a sütőolajban a telítetlenségi foktól és a sütési hőmérséklettől függ (200 °C és 300 °C közötti hőmérsékleten jelentős növekedés) (Meltzer, Frankel, Bessler, & Perkins, 1981).

Az olajos sütés során keletkezett polimerek oxigénben gazdagok, felgyorsítják az olaj további bomlását, növelik a viszkozitását, csökkentik a hőátadást, habot képeznek a sütés során és nemkívánatos színt eredményeznek az élelmiszerben (Tseng, Moreira, & Sun, 1996).

3.3 Az olajok antioxidáns tartalmának szerepe a károsodás mérséklésében

Az antioxidánsok olyan vegyületek, amelyek késleltetik az élelmiszerekben bekövetkező oxidatív változások kialakulását. Így hozzájárulnak az élelmiszerek tartósításához, megakadályozzák az ízváltozásokat, és lassítják az avasodási és elszíneződési folyamatokat (Reda, 2011).

Bár az oxidációs reakciók nélkülözhetetlenek az élő szervezetben, károsak is lehetnek, ezért a növények és állatok többféle antioxidánsból álló komplex rendszert tartanak fenn, mint például a C- és E-vitamin, valamint olyan enzimek, mint a kataláz, a szuperoxid-dizmutáz és a különböző peroxidázok. Az antioxidánsok alacsony szintje vagy az antioxidáns enzimek gátlása oxidatív stresszt okoz és károsíthatja vagy elpusztíthatja a sejteket (Alok, és mtsai., 2014).

A telítetlen zsírsavak szabad gyökös oxidációjának klasszikus mechanizmusa magába foglalja a hidrogén elvonását az allilszénél, hogy delokalizált három szénatomos allilgyökök keletkezzenek. Az antioxidánsok szabadgyök-akceptorként működtek és képesek a szabadgyököket már az iniciációs szakaszban megszüntetni. Az olyan fenolok, mint a BHA (butilált hidroxianizol), BHT (butilált hidroxitoluol), TBHQ (tercier butilhidrokinon) és a tokoferolok, valamint a polihidroxi-fenolok elsődleges antioxidánsok, késleltetik vagy gátolják az iniciációs lépést azáltal, hogy reagálnak lipid szabadgyökkel. Ezen felül képesek gátolni a propagációs lépést azáltal, hogy reagálnak a peroxi- vagy alkoxi-gyökkel (Dipak, 2013).

3.4 Élelmiszeripari olajok füstpontja

Az olajok füstpontja vagy "égéspontja" az egyik legfontosabb tényező, amelyet figyelembe kell venni, amikor kiválasztjuk a sütéshez használni kívánt olajat. Azt a hőmérséklet nevezzük füstpontnak, amelynél az olaj elveszti integritását és elkezd szétesni. Ez nem jó jel, nem csak azért, mert kesernyés ízt kölcsönöz az ételnek, hanem azért sem mert égés közben olyan szabadgyökök szabadulnak fel, amelyek károsak az egészségre. Érdemes ellenőrizni,

hogyan az adott olaj füstpontját tekintve megfelel-e az adott konyhatechnológiai eljárásnak (Keller, 2021).

Eltérő faktorok befolyásolják az egyes olajtípusok füstpontját. Az élelmiszeripari olajokat jellemzően magvakból, diófélékből és bizonyos zöldségekből nyerik ki olyan eljárásokkal, mint a pörkölés, zúzás és préselés. Attól függően, hogy a sajtolás és a kivonás után finomítják-e vagy sem, az olajok különböző mennyiségű ásványi anyagot és tápanyagot tartalmaznak.

Az organikus, finomítatlan olajok, amelyek egyenesen a présből kerülnek a palackba, általában bővelkednek, ásványi anyagokban, tápanyagokban és a forrásukból származó testes, aromás ízekben. Ezek a termékek magasabb tápanyagtartalmuk miatt hajlamosabbak a gyors avasodásra és a könnyű égésre, ezáltal alacsonyabb a füstpontjuk.

A finomított olajoknak viszont magasabb az égéspontjuk. Az olyan finomítási eljárások, mint a magas hőmérsékletű hőkezelés, a szűrés, a fehérítés és a szagtalanítás arra szolgálnak, hogy kivonják az összes olyan ásványi anyagot, illatanyagot és tápanyagot, amelynek hődegradációs termékei minőségromlást okoznak, továbbá károsak az egészségre (La Tourangelle, 2023).

1. táblázat: Különböző eredetű növényi olajok füstpontjai (Keller, 2021).

Olaj típusa	Füst pontja °C
Finomított avokádó olaj	271 °C
Sáfránymagolaj	266 °C
Rizskorpa olaj	254 °C
Finomított olívaolaj	240 °C
Szójaolaj	232 °C
Mogyoróolaj	232 °C
Kukoricaolaj	232 °C
Finomított kókuszolaj	232 °C
Napraforgóolaj	232 °C
Finomított szezámolaj	210 °C
Canolaolaj	204 °C
Szőlőmagolaj	199 °C
Finomítatlan vagy szűz avokádóolaj	190 °C
Növényi zsiradék	182 °C
Finomítatlan szezámolaj	177 °C
Extra szűz vagy finomítatlan kókuszolaj	177 °C
Extra szűz olívaolaj	190 °C

3.5 Analitikai módszerek alkalmazása termikus degradációs termékek vizsgálatára

3.5.1 Illékony vegyületek vizsgálata

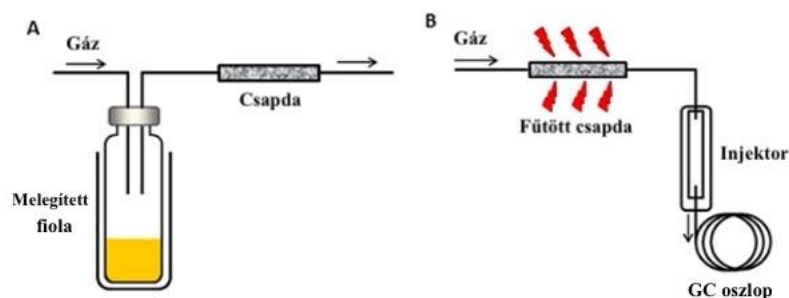
Egyes illékony vegyületek képződése az étolajok lebomlási állapotával függ össze. A többszörösen telítetlen zsírsavak ugyanis potenciálisan oxidációnak vannak kitéve, ezáltal a lipioxidáció az olajok táplálkozási és érzékszervi tulajdonságainak csökkenését okozza. Az oxidáció során hidroperoxidok keletkeznek, majd ezek a molekulák másodlagos oxidációs termékekké, például ketonokká, aldehidekké, alkoholokká, alkánokká, alkénekké és savakká bomlanak le. Ezen alacsony molekulatömegű termékek némelyike befolyásolhatja az olaj aromáját és ízét, valamint a felszabaduló gőz illatát. Ez a bomlás bekövetkezhet a tárolás során, de gyorsabban és intenzívebben megy végbe melegítés hatására. A fenti okok miatt az étolajokból származó illékony vegyületek elemzése komoly analitikai kihívást jelent. Az étolajok illóolaj-frakciójának jellemzése azonban hasznos eszköz a jelen lévő aromavegyületek értékeléséhez, a szennyező anyagok mennyiségi meghatározásához és az olajok lebomlásának tanulmányozásához (Souza & Bragagnolo, 2016).

Az élelmiszerek illékony vegyületeinek csapdázására szolgáló technikák már több irodalom tárgyát képezték (López-Feria, Cárdenas, & Varcácel, 2008). Különösen a szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) alkalmazását ismertették már több cikkben (Jelén, Majcher, & Dziadas, 2012), (Wardencki, Michulec, & Curylo, 2004), (Kataoka, Lord, & Pawlysin, 2000). A nagyműszeres mérés előtt szükséges a vegyületek extrakciója és esetlegesen előkoncentrációja az étolajok gőztéréből. A headspace (HS) mintavétel úgy definiálható, mint a minta illékony és félig illékony vegyületeinek extrakciója, miután a célkomponenseket egy nem illékony fázis (szilárd vagy folyékony) és egy gőzfázis között particionálták (Souza & Bragagnolo, 2016). Az étolajok esetében a HS extrakciót folyékony mintából végzik. Mivel ezen technikák az alacsony forráspontú és kis molekulatömegű vegyületekre irányulnak a legtöbbször a gázkromatográfia, tömegspektrometriás (GC-MS) detektálás a választott módszer az extrahált vegyületek elválasztására. A mintavételt követően a minta feletti gőztérben, vagy headspace-ben (HS) jelen lévő analitok egy részét a GC-oszlopra viszik át az elválasztás céljából. (Bicchi, Cordero, Liberto, Sgorbini, & Rubiolo, 2008).

Az illékony vegyületek HS mintavételezésére különböző technikákat is alkalmaznak. Kolb szerint ezek a technikák két csoportra oszthatók (Kolb, 1999). Az illékony vegyületek

extrakcióját úgy lehet elvégezni, hogy a gőzfázis egyensúlyban van a mintafázissal. Ez a helyzet például a statikus headspace (SHS) esetében (9. ábra).

Másik megoldás, hogy az illékony vegyületeket a mintafázison keresztül vagy a mintafázis fölött folyamatosan áramló inert gáz segítségével csapdába juttatjuk, ez a dinamikus headspace extrakció (DHS) (7. ábra). Ezt a csapdát ezután deszorbálják és az analiteket a GC-be injektálják (Bicchi, Cordero, Liberto, Sgorbini, & Rubiolo, 2008).

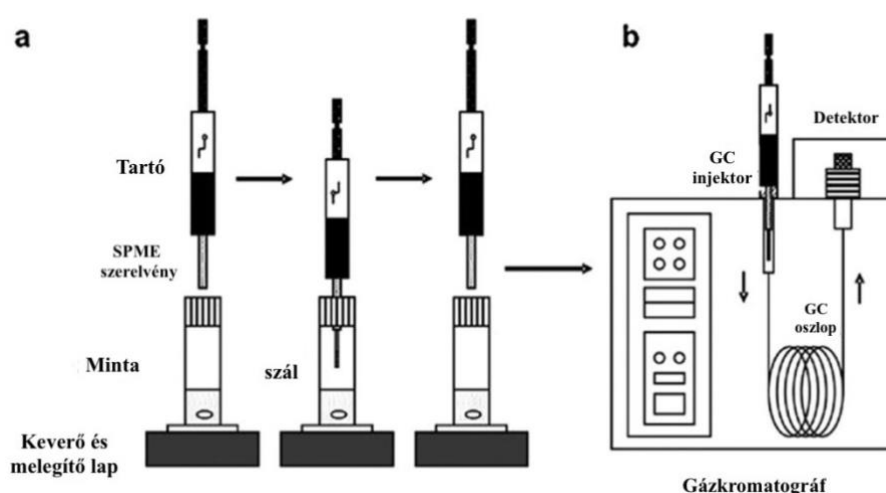


7. ábra: A DHS extrakció folyamatábrája (Sghaier, és mtsai., 2016). A: Az illékony vegyületek extrakciója adszorbenscsapdában. B: A csapda deszorpciója és az illékony vegyületek injektálása GC-oszlopra.

Az 1990-es évek elején az SHS és a DHS összekapcsolásával egy újabb technika született meg: a nagy koncentráció-kapacitású headspace-technikák (HCC-HS). Ezzel a megoldással az illékony vegyületek statikusan vagy dinamikusan felhalmozódnak a szorpciós és/vagy adszorpciós polimereken (Bicchi, Cordero, Liberto, Sgorbini, & Rubiolo, 2008). Meg kell jegyezni továbbá, hogy az olyan technikák, mint például az SHS nem szelektívek, ellentétben a DHS vagy a HCC-HS módszerekkel, amelyek adszorbenscsapdákat vagy polimereket használnak az illékony vegyületek kivonására. Három különböző paraméter közös az összes HS-technika esetében, amelyeket optimalizálni kell a hatékony HS extrakció elvégzéséhez: a hőmérséklet, az extrakciós idő és a felhasznált minta térfogata. Az érzékenység kétségtelenül függ ezekről a paramétereiktől (Kataoka, Lord, & Pawlysin, 2000), (Wardencki, Michulec, & Curylo, 2004). A mintákat tartalmazó fiolákat (vial) általában felmelegítik, annak érdekében, hogy elősegítsék az illékony molekulák átjutását a gőztérbe, azaz a gőzfázisba. Fontos, hogy ez a hőmérséklet alacsonyabb legyen a mintamátrix forráspontja, de ez a korlátozás az étolajok esetében általában nem jelent problémát. Kompromisszumot kell

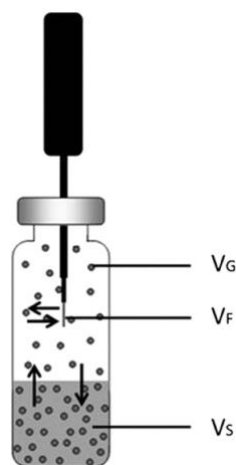
azonban találni ahhoz, hogy az összes vizsgált vegyületre kielégítő érzékenységet lehessen fenntartani anélkül, hogy az olaj degradálódna (Guillén & Goicocea, 2008).

A szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) mintavételi módszert az 1990-es években Arthur és Pawliszyn fejlesztette ki, majd a HS-SPME-t Zhang és Pawliszyn vezette be (Arthur & Pawliszyn, 1990), (Zhang & Pawliszyn, 1993). Az SPME egy speciális mintavételi fecskendő, amelyben egy módosított szilikaszál található. Ez a szál belemerülhet a folyékony mintába, ezt direkt immerziós szilárd fázisú mikroextrakciónak hívjuk (DI-SPME), vagy használható az illékony vegyületek csapdázására és előkoncentrálására a gőzfázisból (HS-SPME). A HS-SPME extrakció három lépésben történik (8. ábra).



8. ábra: : A HS-SPME mintavétel folyamata (Sghaier, és mtsai., 2016). a: Extrakció. b: Termikus deszorpció és injektálás.

A mintát tartalmazó HS-vialt általában egy meghatározott idő alatt, az úgynevezett egyensúlyi idő (equilibrium) alatt az extrakciós hőmérsékleten tartjuk, majd az SPME szálát behelyezzük a minta feletti légterbe. A mintavétel ideje mintánként változik, függ az analit illékonyaságától, a hőmérséklettől, a szál típusától, stb. A mintavételt követően a szál deszorpciója a GC-injektorban történik, általában 150-200 °C-on. Ezenfelül a mintát érdemes kevertetni az egyensúly mielőbbi beállításának érdekében (Kataoka, Lord, & Pawlysin, 2000). A HS-SPME esetében két egyensúlyi állapotot kell figyelembe venni, mivel az analitok a következő három fázis között oszlanak meg: mintafázis, headspace fázis és a szálfázis (9. ábra).



9. ábra: A HS-SPME extrakciónál megfigyelhető fázisok headspace-vial-ban (Sghaier, és mtsai., 2016). V_S , a mintafázis térfogata; V_G , a gőzfázis térfogata; V_F , a szálfázis térfogata.

A HS-SPME extrakció hatékonysága számos paramétertől függ, például a szálak típusától, az extrakciós idő hosszától, a mintavétel hőmérsékletétől, valamint a minta mennyiségétől. A szál típusa kiemelkedő fontosságú, mind az adszorbens fajtája, mind a vastagsága tekintetében. A szál típusát a vizsgált vegyületek jellegének megfelelően kell megválasztani: a poláros szál jobban alkalmas poláros vegyületek elemzésére, az apoláros szál, pedig alkalmasabb apoláros vegyületek vizsgálatára. (Cuevas-Glory,, Pino, Santiago, & Sauri-Duch, 2003).

Az extrakciós hőmérséklet és idő a KGS és KFG konstansoktól függ. A magasabb hőmérséklet ugyanis elősegíti a célkomponensek mintafázisból a gőzfázisba történő átvitelét, a hosszabb idő pedig a nagyszámú molekula kinyerésének kedvez a szálon. A túl hosszú ideig, nagy hőmérsékleten történő extrakció azonban az analitok idő előtti deszorpcióját okozhatja a szálról. Az analitok deszorpciója szintén fontos optimalizálandó lépés. A GC-injektoron belüli hőmérsékletnek elég magasnak kell lennie ahhoz, hogy a legmagasabb forráspontú vegyület is deszorbeálódjon. A túl magas hőmérséklet azonban károsíthatja a szálát, a maximum hőmérsékletet minden esetben a gyártó által javasolt hőmérsékletre kell beállítani. Ezenkívül az injektálást a lehető legrövidebb idő alatt kell elvégezni a csúcshőmérséklet mérséklése érdekében (Wardencki, Michulec, & Curylo, 2004).

Az SPME valószínűleg a legszélesebb körben alkalmazott HS-technika az étolajok analízisében, nem csak bomlástermékek vizsgálatára, hanem aromavegyületek jellemzésére is alkalmazzák. (Snow & Slack, 2002). Az alkalmazások többsége inkább kvalitatív jellegű, ugyanis a kvantitatív elemzésekre történő használatát korlátozhatja az analitok viszonylag alacsony hatékonyságú kinyerése vagy a mintamátrixok eltérései. A szálbevonat minőségének

csökkenése szintén akadályt jelenthet, ezt figyelembe kell venni, különösen hosszú távú vizsgálatok esetén. HS-SPME technika előnye, hogy teljesen automatizálható, ami hatalmas előnyt jelent más hagyományos HS-technikákkal szemben (Pillonel, Bosset, & Tabacchi, 2002).

3.5.2 Nem illékony vegyületek vizsgálata

A lehetséges nem illékony lipidoxidációs termékek (NONVOLLOP) a hidroperoxi-, hidroxi-, epoxi- vagy oxo- (keton- vagy aldehid-) csoporttal vagy e csoportok kombinációjával rendelkező trigliceridek (TAG).

Ezen vegyületek fontos szerepet játszhatnak az étolajok degradációjában, ugyanis további oxidációs folyamat indító molekulái lehetnek, valamint kellemetlen ízt okoznak az élelmiszerben.

A NONVOLLOP-ok összetettsége messze meghaladja a már amúgy is rendkívül összetett illékony anyagokét. A lipidoxidációs folyamat során számos reakcióút lehetséges még egyetlen telítetlen TAG esetében is, ezért a különböző vegyületosztályba tartozó molekulák száma széles skálán mozog. Így ezen komponensek analitikai vizsgálata nagy kihívást jelent.

A nagy molekulatömeg és korlátozott termikus stabilitás miatt a gázkromatográfia, amely az illékony vegyületek elemzésének preferált eszköze, nem megfelelő módszer a nem illékony oxidációs termékek analízisére. A nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) viszont kiváló megoldást nyújt ezen vegyületek elválasztására.

Mivel a legtöbb analit nem rendelkezik specifikus kromofórral vagy fluorofórral, nem szelektív univerzális detektálási technikát kell alkalmazni. Szelektív kimutatás csak a konjugált kettős kötést tartalmazó TAG-hidroperoxidok és -hidroxidok esetében lehetséges, melyeknek specifikus ultraibolya (UV) abszorpciójuk van 235 nm-nél (Bauer-Plank & Steenhorst-Slikkerveer, 2000).

Az tömegspektrometriás (MS) detektálás egyöntetű és nagyon érzékeny detektálást tesz lehetővé, ami az olajok esetében nagy jelentőséggel bír, mivel a nem illékony bomlástermékek általában alacsony koncentrációban vannak jelen. Ezen túlmenően az MS-detektálásnak megvan az az előnye, hogy szerkezeti információt szolgáltat az analitról. Ez nagyban megkönnyíti az kromatogramok értelmezését.

Amikor a NONVOLLOP-ok vizsgálatát fordított fázisú HPLC-vel végzik, a különböző vegyületeket osztály [OOH-TAG, hidroxi-TAG (OH-TAG), epoxi-TAG, stb.] és méret

kombinációja szerint választják el (pl. OOH-LLL, OOH-LOL, OOH-OOL stb., ahol L a linolsav és O az olajsav). Egy kiindulási TAG-ból származó oxidációs termékek elemzésére ez kiváló elválasztást eredményez. Azonban, ha a NONVOLLOP-okat oxidált TAG-keverékekben vagy étolajokban elemzik, a méret szerinti elválasztás rendkívül összetett kromatogramokat eredményez, amelyek nehezen értelmezhetők. Ebben az esetben, ha vegyületek osztály vagy polaritás szerinti elválasztására van szükség, a normál fázisú- HPLC logikus választás (Steenhorst-Slikkerveer, Louter, Janssen, & Bauer-Plank, 2000).

BARTHA BALÁZS

4 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1 Anyagok

A kísérletekhez kereskedelmi forgalomban kapható élelmiszeripari olajokat használtam fel (10. ábra):

- Vénusz 100%-os első préselésű finomított étolaj
- Primadonna extra szűz olíva olaj



10. ábra: Felhasznált termékek a) Vénusz 100 % első préselésű finomított étolaj b) Primadonna extraszűz olíva olaj

4.2 Mintavétel

A mintavétel headspace szilárd fázisú mikroextrakcióval (HS-SPME) történt, a paraméterek optimalizálását az az olíva olajra végeztem el.

Az optimalizálandó paraméterek a következők voltak:

- Hőmérséklet
- Minta térfogata

A következő kísérleti terv szerint végeztem az optimalizálást:

Minta térfogata (ml)	Hőmérséklet (°C)	Idő (perc)
1	50	30
1	100	30
1	150	30
2	50	30
2	100	30
2	150	30
3	50	30
3	100	30
3	150	30
4	50	30
4	100	30
4	150	30

Az illékony vegyületek vizsgálatánál, mintavételt megelőzően mindkét terméket felmelegítettem egymás után kétszer, annak érdekében, hogy felszabaduljanak azok a vegyületek, amelyek általában hőközlés során alakulnak ki.

Az olajokat füstpontjukig melegítettem mindkét sütésnél, ez a napraforgó olaj esetében 232 °C, az olíva olaj esetében pedig 207 °C (Keller, 2021). A füstpont elérése után a melegítést befejeztem, majd a mintákat hagytam lehűlni. Az optimalizált módszerrel a nem melegített, az egyszer, valamint kétszer melegített napraforgó- illetve olívaolaj mintákból 3 párhuzamost mértem. Az azonosított komponensek csúcsterületeit kézi integrálás segítségével állapítottam meg, majd a 3 párhuzamos minta csúcsterületeinek átlagával dolgoztam tovább.

4.3 Mérési módszer

A kromatográfiás elválasztást Agilent Technologies 6890 N Network GC System gázkromatográfiás készülékkel végeztem, az alábbi paraméterek szerint:

Oszlop típusa	HP-5MS, 5% fenil metil
Hőmérséklet program	50 °C-ról, 15 °C/perc sebességgel 300 °C-ra (1 perc tartás)
Vívógáz típusa	hélium
Injektálási hőmérséklet	150 °C
Mérési idő	17,667 perc

A detektálást Agilent Technologies 5975 C VL MSD tömegspektrométerrel végeztem, az alábbi paraméterek szerint:

Alkalmazott tömegspektrum	35 – 600 m/z
Ionforrás típusa	EI
Ionforrás hőmérséklete	230 °C
Quadrupol hőmérséklete	150 °C

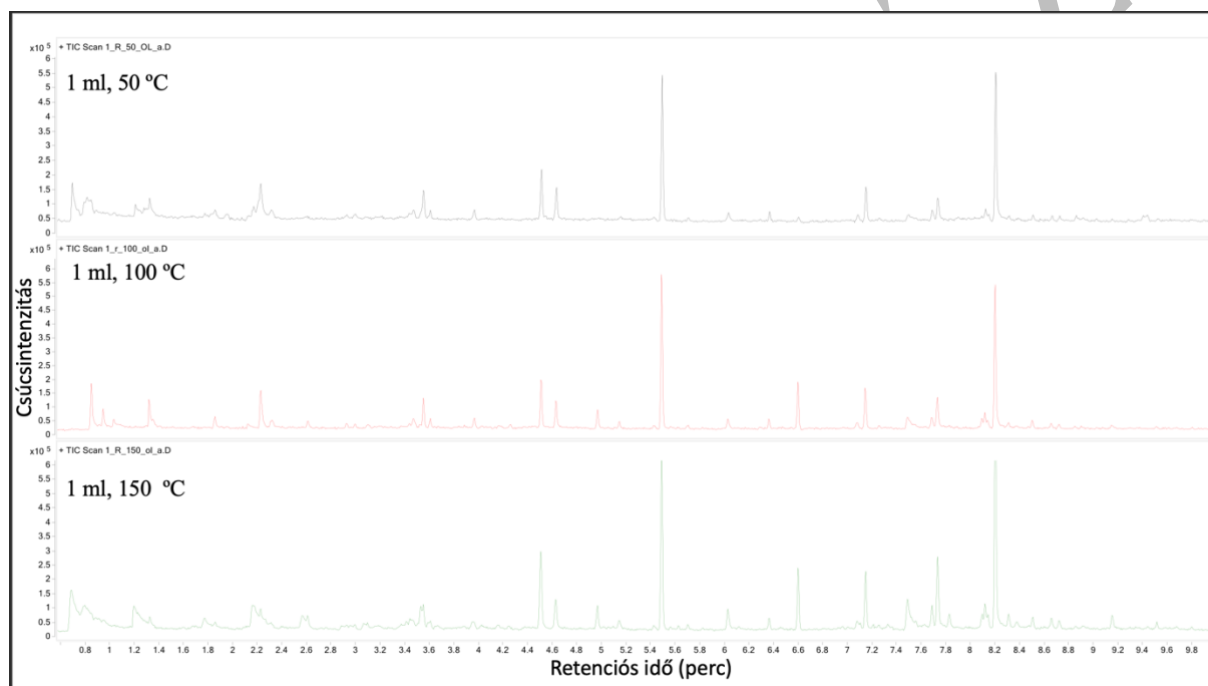
4.4 Felhasznált szoftverek

A kromatogramok összehasonlításához, elemzéséhez Agilent Mass Hunter Qualitative Analysis B 06.00. szoftvert használtam. A vegyületek azonosítására NIST MS tömegspektrum könyvtárát használtam. A spektrumkönyvtár az azonosítás során angol nevezéktant használ a vegyületek megnevezésére. Mivel dolgozatomban közel 70 komponenst azonosítottam, ezért egységesen az angol nevezéktant használtam a könnyebb azonosítás és újbóli visszaellenőrzés miatt.

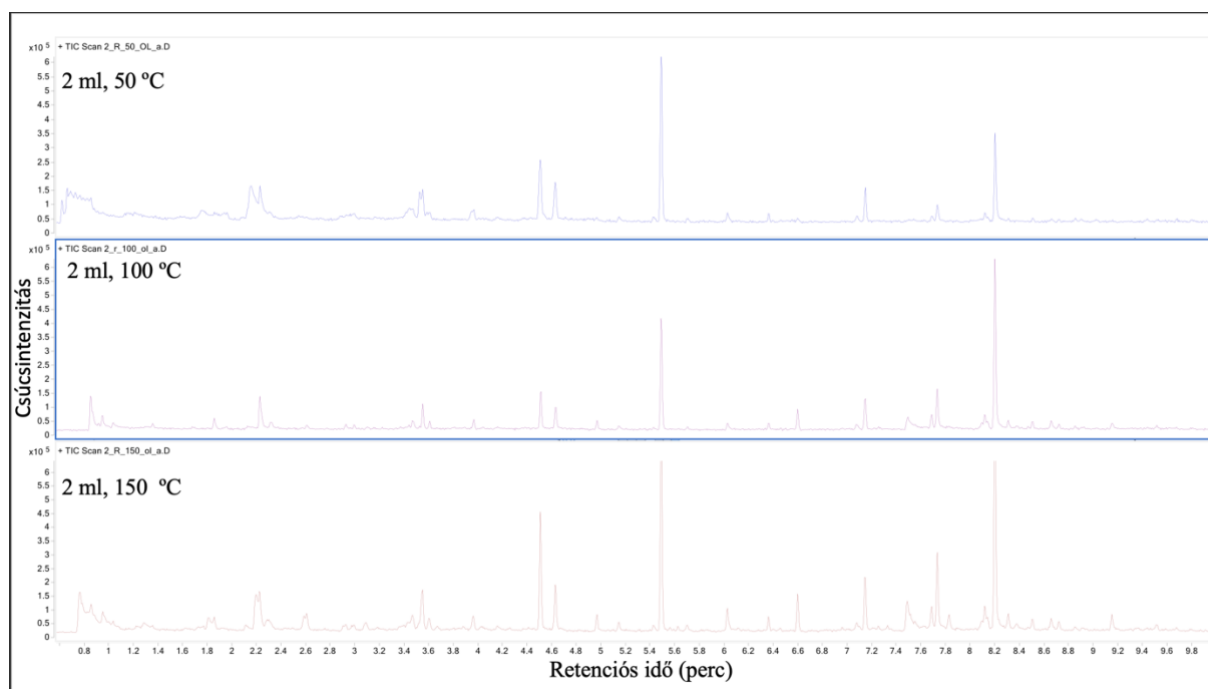
5 EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSEK

5.1 Optimalizálás eredménye

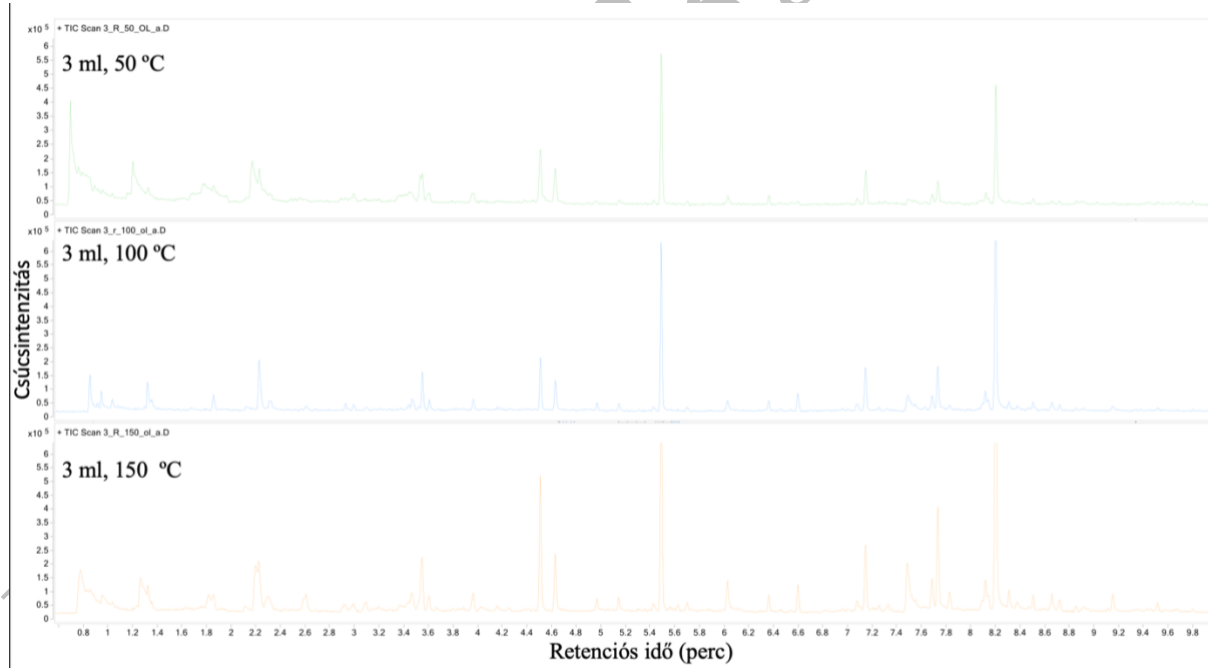
Első lépésben a mintavétel körülményeit optimalizáltam. Ahogy az **Error! Reference source not found.**, 12. ábra, 13. ábra, és a 14. ábra is látható, a mintavétel hőmérsékletét illetően egyértelműen a 150 °C-os mintavétel bizonyult a legjobbnak, ugyanis itt van jelen a legtöbb csúcs és a csúcshintenzitás itt a legnagyobb.



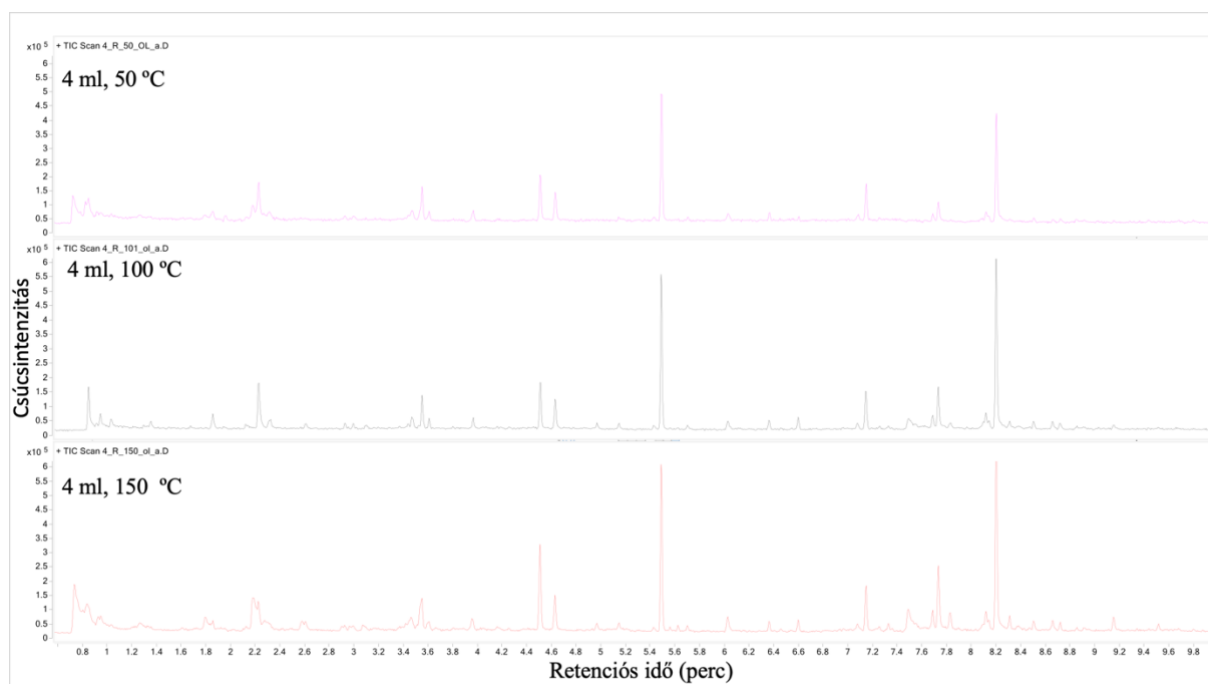
11. ábra: 1 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken



12. ábra: 2 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken

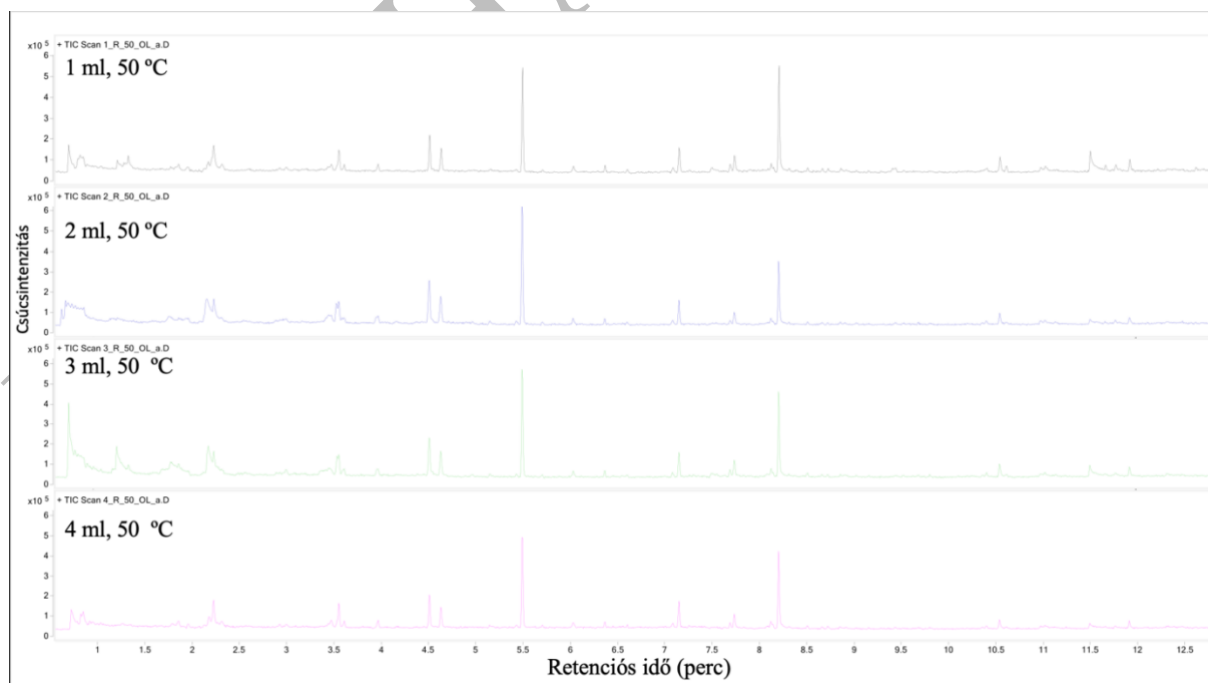


13. ábra: 3 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken

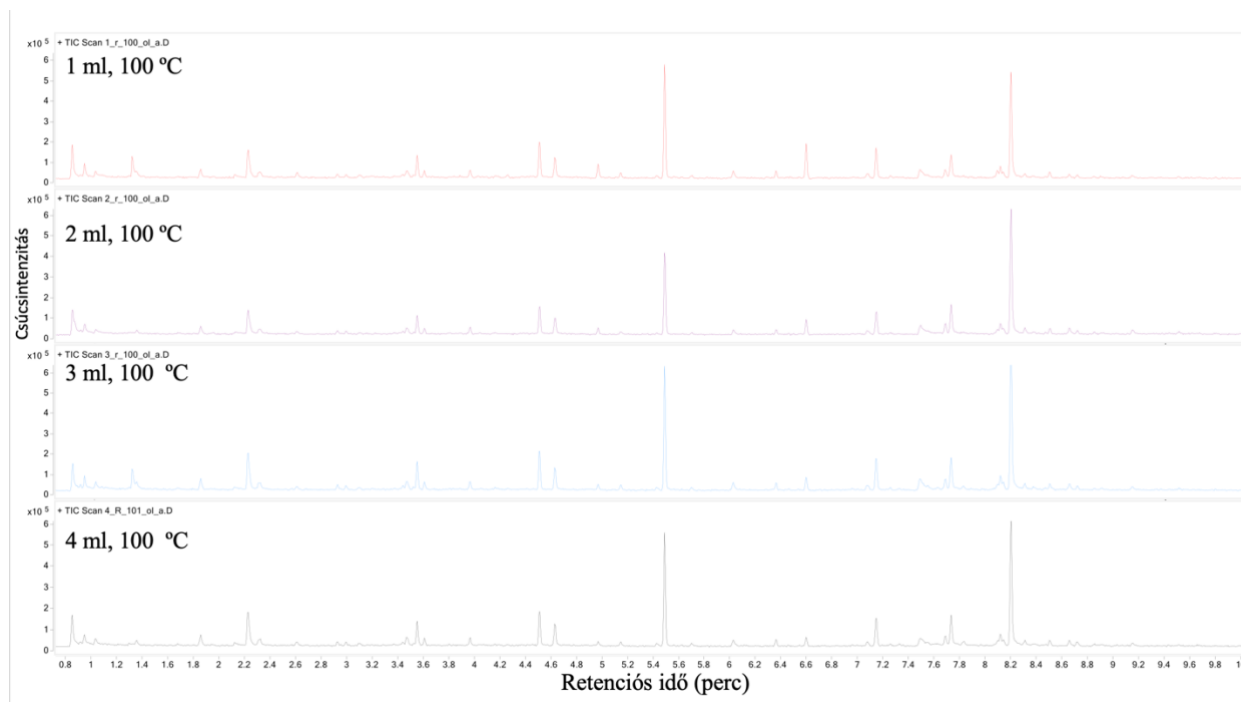


14. ábra: 4 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken

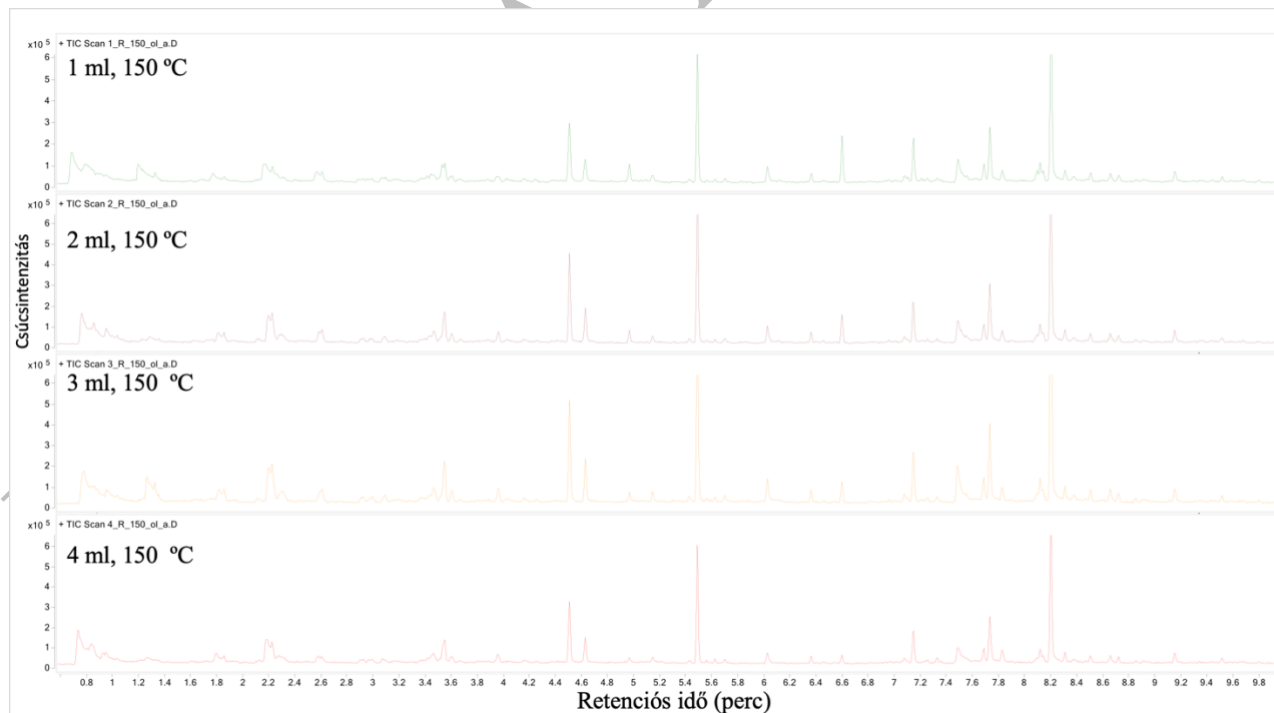
A mintavételi térfogatok között nem tapasztalható különbség a csúcsok számában (15. ábra, 16. ábra, és 17. ábra), viszont a csúcsintenzitást tekintve a 3 ml-es minta produkálta a legintenzívebb csúcsokat.



15. ábra: Különböző térfogatokon vett olíva olaj minták 50 °C-on



16. ábra: Különböző térfogatokon vett olíva olaj minták 100 °C-on

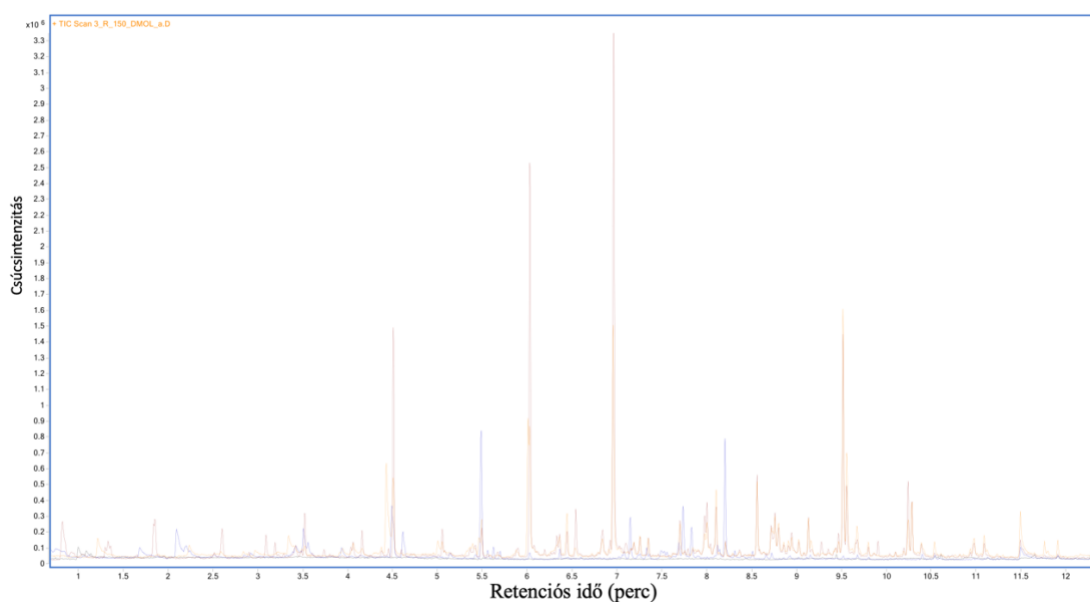


17. ábra: Különböző térfogatokon vett olíva olaj minták 150 °C-on

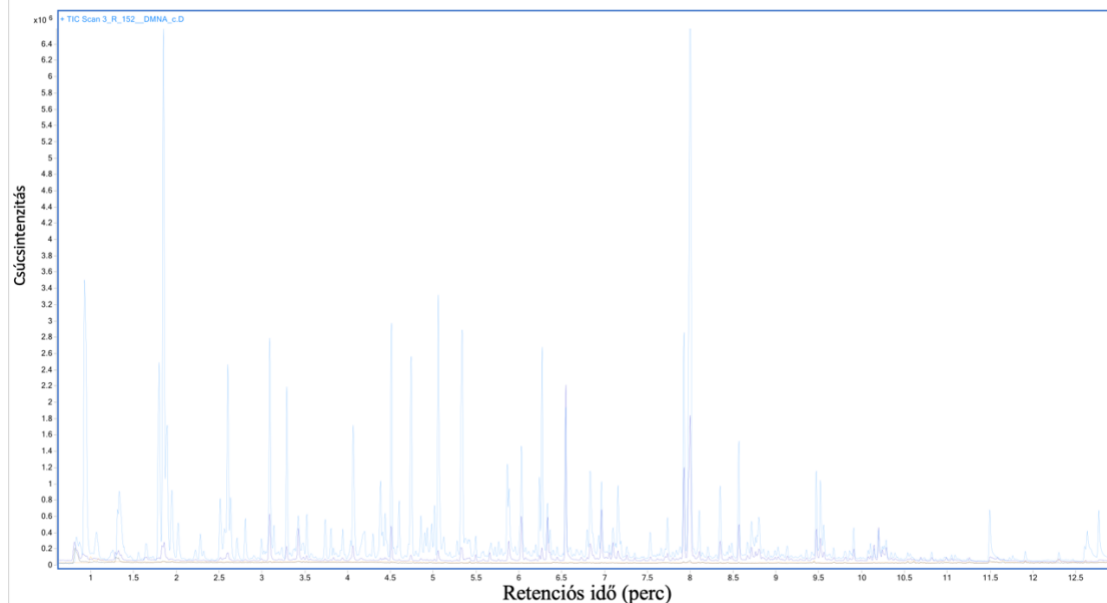
Összességében megállapítható, hogy a legtöbb csúcs és a legnagyobb csúcsintenzitás 3 ml minta térfogatnál, 150 °C-on volt. Így ez a legoptimálisabb mintavétel, a továbbiakban ezzel a beállítással dolgoztam tovább.

5.2 Melegítés hatására megjelenő, illetve csökkenő komponensek

Általánosságban elmondható, hogy a napraforgó olajban a melegítések során több vegyület keletkezett, a kromatogram csúcsokban gazdag (19. ábra). Az olíva olajban kevesebb komponens keletkezett a melegítések hatására, így egy csúcsokban szegényebb kromatogramot látunk (18. ábra)

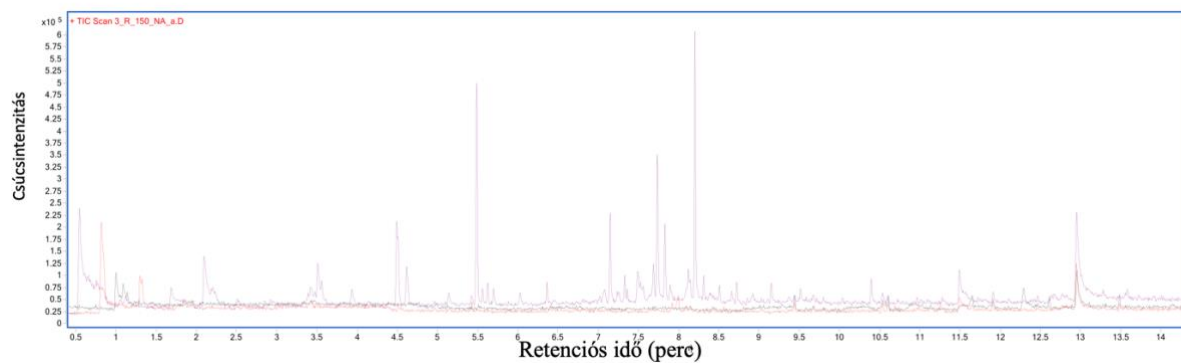


18. ábra: Nem melegített (lila), egyszer melegített (piros) és kétszer melegített (narancssárga) olíva olaj kromatogramja

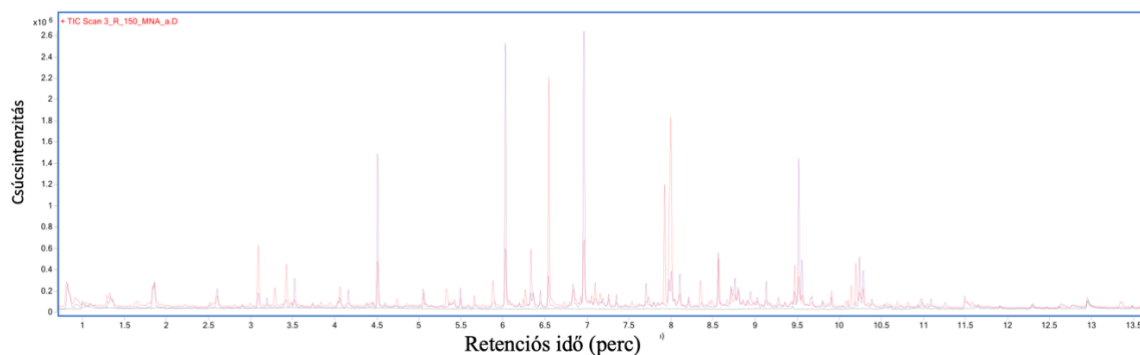


19. ábra: Nem melegített (fekete), egyszer melegített (lila) és kétszer melegített (kék) napraforgó olaj kromatogramja

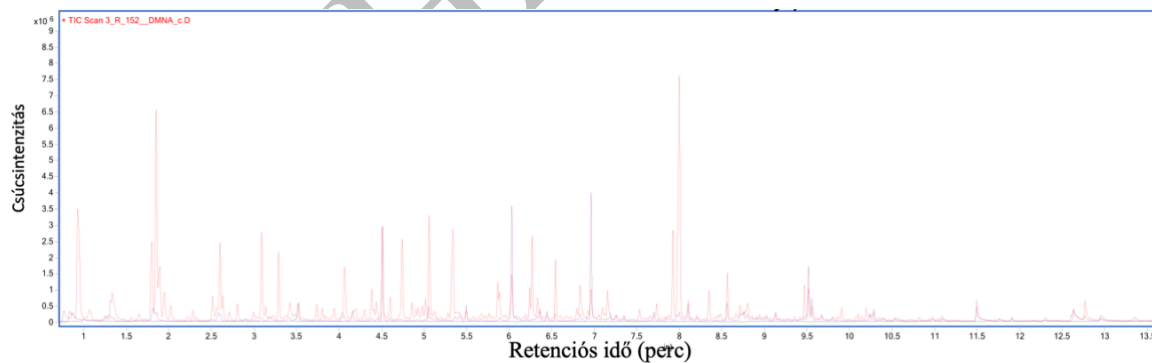
Látható, hogy melegítés nélkül az olíva olajban több komponens található (csúcsokban gazdag), míg a napraforgó olajban kevesebb (20. ábra). Az első melegítés során mindkét olajnál megjelentek újabb vegyületek, (21. ábra), majd a második hőkezelés hatására szintén (22. ábra).



20. ábra: Nem melegített napraforgó (piros) és olíva olaj (lila) kromatogramja



21. ábra: Egyszer melegített napraforgó (piros) és olíva olaj (lila) kromatogramja

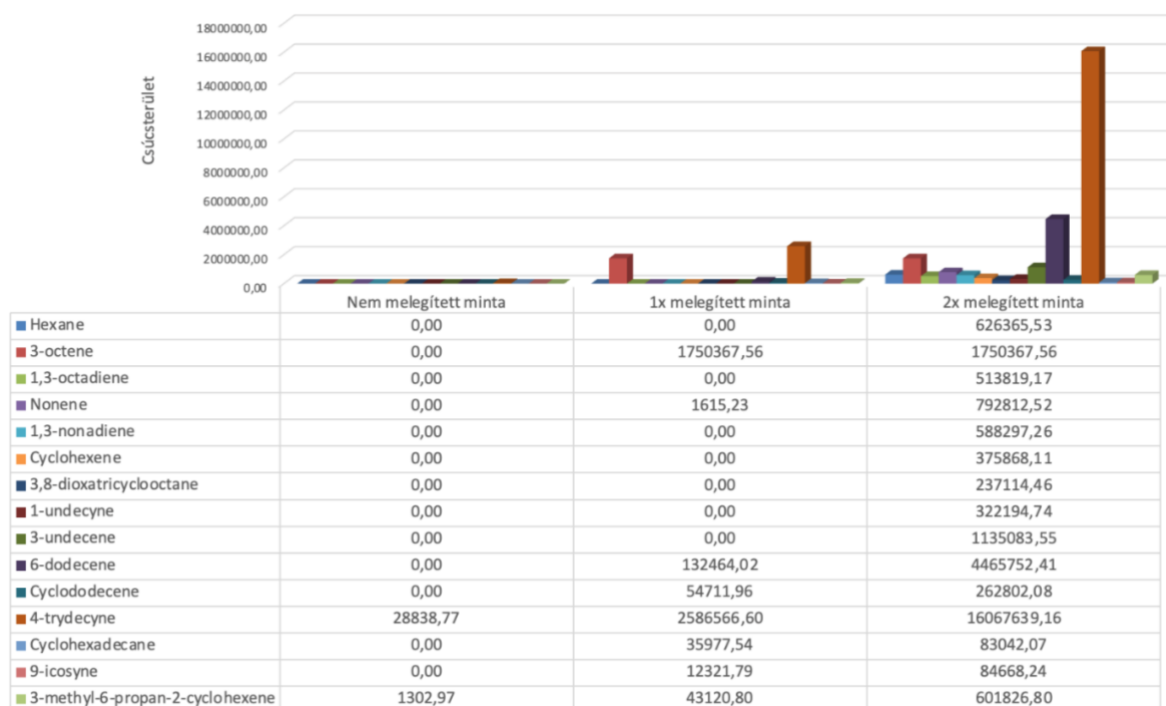


22. ábra: Kétszer melegített napraforgó (piros) és olíva olaj (lila) kromatogramja

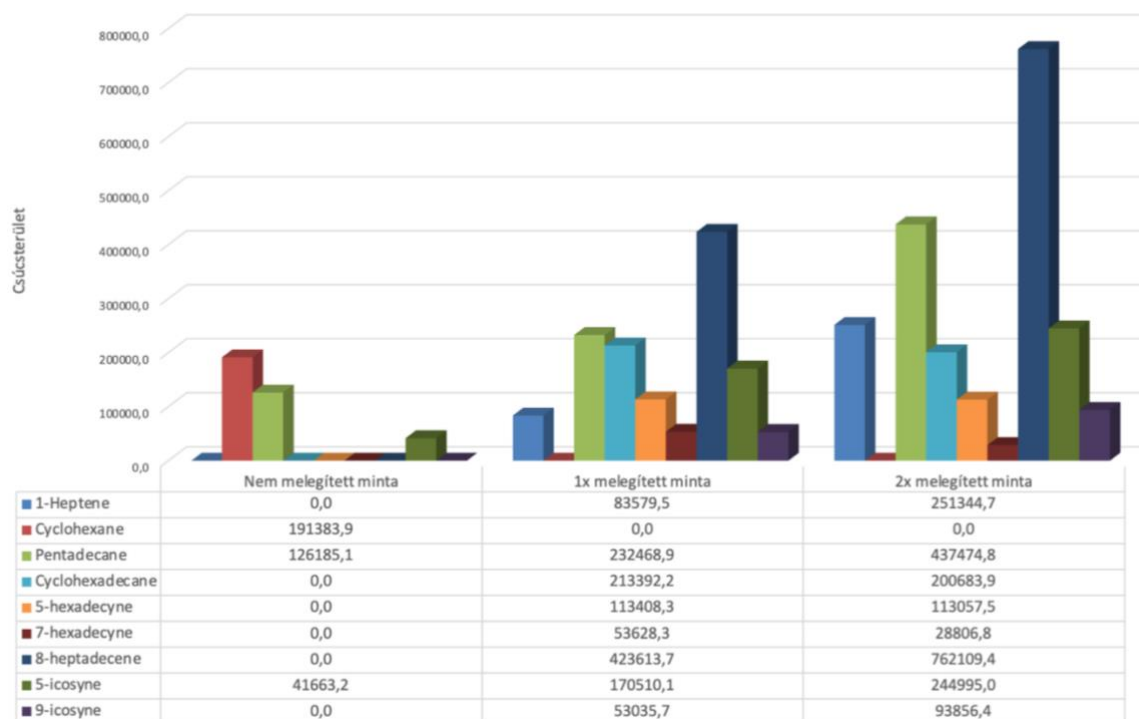
A 2. melegítés végére összesen 64 vegyületet sikerült azonosítani a napraforgó olajnál, az olíva olajnál pedig 52-t (2. táblázat, 5. táblázat). Az azonosítás során a szoftver által megállapított egyezési faktor (match factor) mindegyik azonosított komponens esetén 70 % felett volt. Ezeket a komponenseket funkciós csoportjuk alapján 5 kategóriába lehetett sorolni, nevezetesen szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek), aldehidek, alkoholok, savak és egyéb vegyületek. Az alábbi diagrammok szemléletesen mutatják az 5 csoportba sorolt illékony anyagok változását a hőközlés során. A függőleges tengelyen az adott vegyülethez tartozó csúcsterület, a vízszintes tengelyen pedig a melegítések száma látható.

5.2.1 Szénhidrogének mennyiségének változása

Jelentős mennyiségű szénhidrogént sikerült azonosítani mindkét olajmintában. Ezek a vegyületek a lipidek termikus lebomlásából származnak a hosszú láncú zsírsavak autooxidációja révén. A ciklohexadekán (*cyclohexadecane*) és az ikozín (*icosyne*) mindkét mintánál megtalálható. Az olíva olajnál megfigyelhető, hogy a sütések számával a heptadekén (*heptadecene*) és a pentadekán (*pendadecane*) mennyisége nőtt a legnagyobb mértékben, továbbá több telített szénhidrogén (alkán) van jelen, mint a napraforgó olajnál (24. ábra). Továbbá a ciklohexán (*cyclohexane*) az első és a második sütés során már nem detektálható a mintában. A napraforgó olajban másodszori melegítésnél nagy mértékben nőtt a tridekín (*trydecyne*) mennyisége (23. ábra). A tíz szénatomnál kevesebbet tartalmazó alifás szénhidrogének, amelyek a lipidoxidáció fő forrását jelentik, főleg a napraforgó olajnál vannak jelen. Ilyen vegyület például az oktén (*octene*) és a nonén (*nonene*).



23. ábra: Szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek) mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)



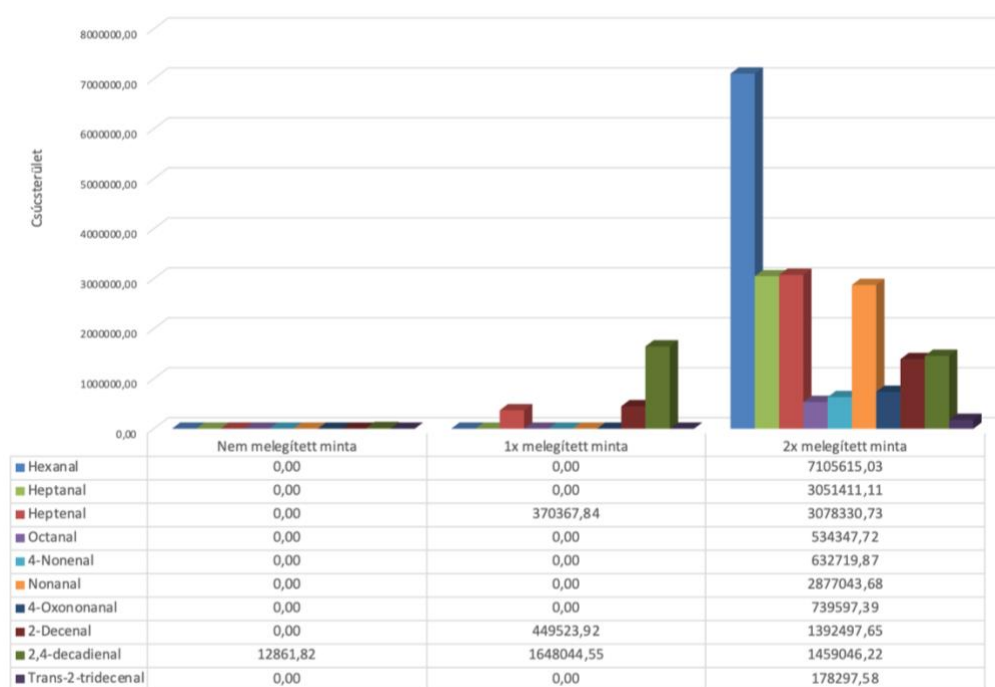
24. ábra: Szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek) mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)

5.2.2 Aldehidek mennyiségének változása

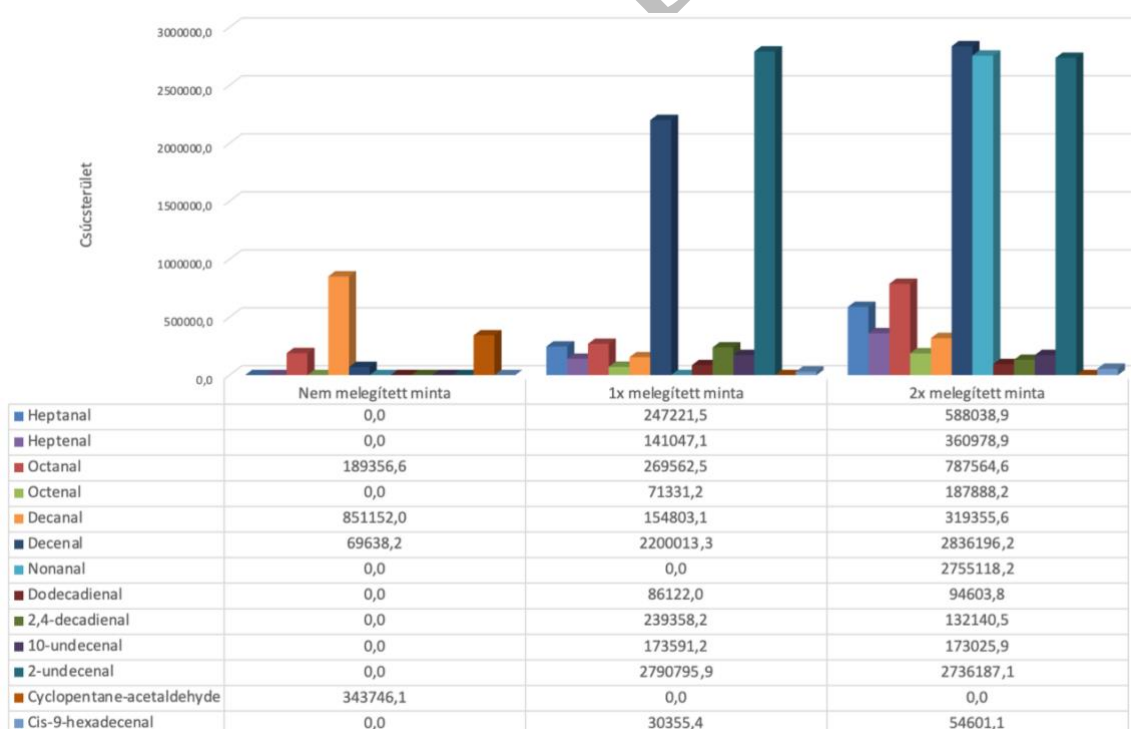
Az aldehidek (alkanálok, alkenálok és alkándienálok) az illékony anyagok azon csoportja, amelyek nagyobb és jelentősebb emelkedést mutatnak, amikor az olajokat sütésnek vetik alá. Egészségügyi szempontból ezek adnak leginkább okot az aggodalomra.

Az alkanálok közül a sütések számával mindkét olajmintában növekedett a 10-nél alacsonyabb szénatom számú heptanal (*heptanal*), oktanal (*octanal*) és nonanal (*nonanal*) mennyisége. Továbbá a napraforgó olajban a második melegítés során a hexanal (*hexanal*) mennyisége volt a legmagasabb az összes aldehid közül (25. ábra). Azért ebből a vegyületből található a legtöbb az olajban mert a hexanal (*hexanal*) szintézise több reakcióút során is megtörténhet. A duplán melegített olíva olaj mintában látható, hogy a nonanal (*nonanal*) relatíve nagy mennyiségben van jelen (26. ábra). A hexanal (*hexanal*) és a nonanal (*nonanal*) a linolsav és a linolénsav lipidoxidációjának termékei.

A sütések során olyan telítetlen aldehidek keletkeztek az olajokban, mint például a heptenal (*heptenal*), a dekenal (*decenal*), oktenal (*octenal*), dodekadienal (*dodecadienal*), undekenal (*undecenal*), nonenal (*nonenal*) és a dekadienal (*decadienal*). A napraforgó olajban a második sütés után a heptenal (*heptenal*), míg az olíva olajban a dekenal (*decenal*) volt legnagyobb mennyiségben jelen a telítetlen aldehidek közül.



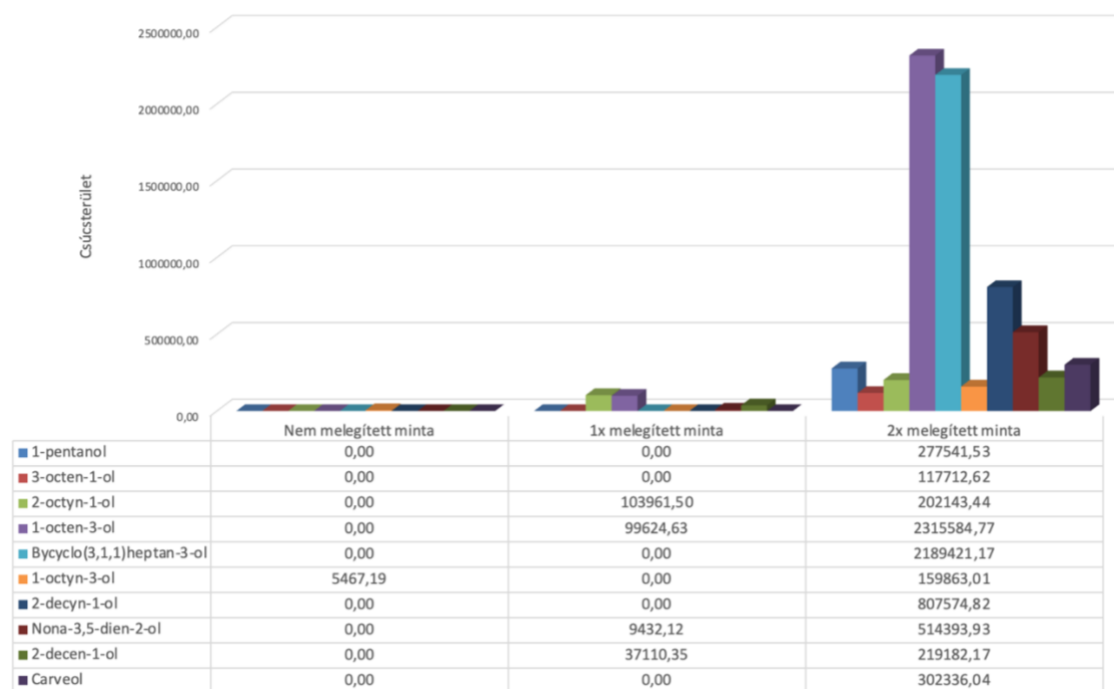
25. ábra: Aldehidek mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)



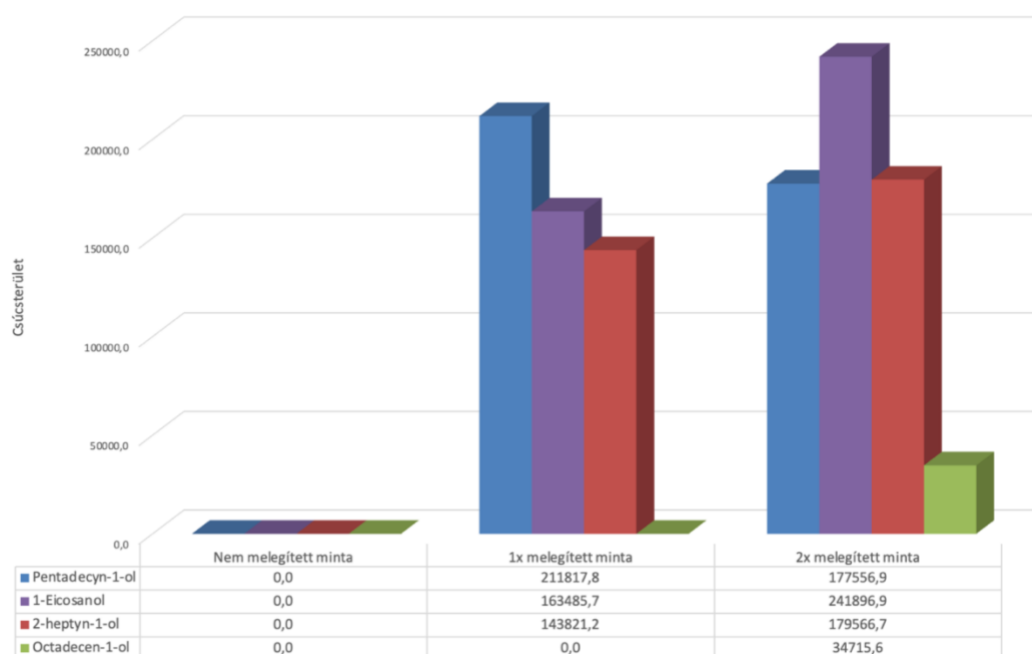
26. ábra: Aldehidek mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)

5.2.3 Alkohokok mennyiségének változása

Az ábrákat megfigyelve látható, hogy napraforgó olajban több különböző alkohol keletkezett a melegítés során, mint az olíva olajban. Továbbá nem képződött olyan alkohol, amely mindkét étolajban megtalálható. Napraforgó olajban a második sütés végére a legnagyobb mennyiségben keletkezett alkoholok az 1-oktén-3-ol (*1-octen-3-ol*), valamint a biciklo-(3,1,1)-heptán-3-ol (*bicyclo-(3,1,1)-heptan-3-ol*) volt (28. ábra). A duplán melegített olíva olajban az 1-eikozanol (*1-eicosanol*) volt jelen a legnagyobb mértékben, ezentúl megfigyelhető, hogy az oktadecén-1-ol (*octadecen-1-ol*) az egyedüli alkohol, amely csak a második melegítés során jelent meg (29. ábra).



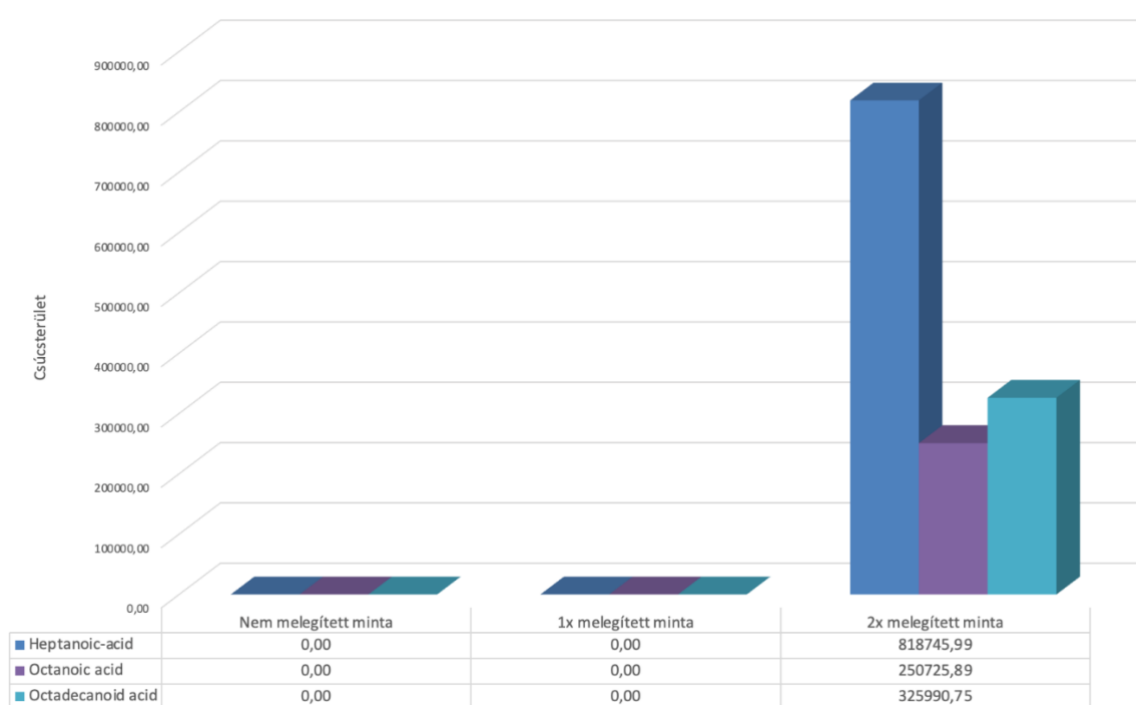
27. ábra: Alkohokok mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)



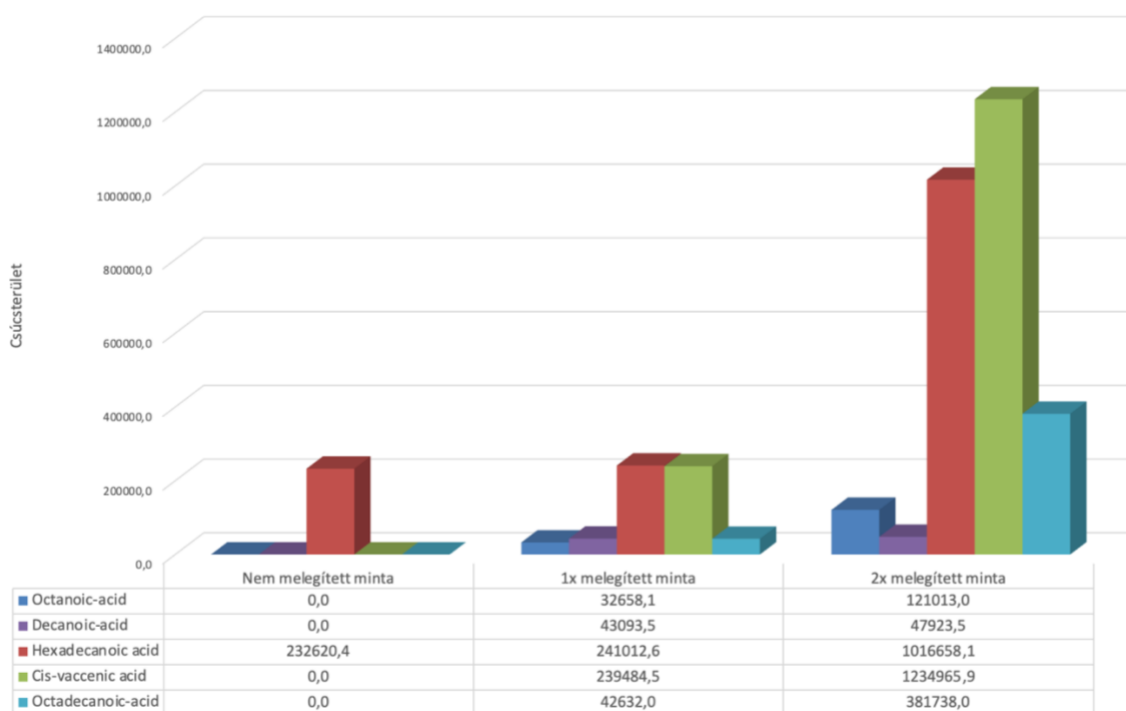
28. ábra: Alkohokok mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)

5.2.4 Karbonsavak mennyiségének változása

A napraforgó olajban, csak a második melegítésnél keletkeztek karbonsavak (29. ábra). Az azonosított savak közül legnagyobb mennyiségben a heptánsav (*heptanoic-acid*) volt jelen. Az olíva olaj esetében az első és a második hőközlés során is képződtek karbonsavak (30. ábra). Ezenfelül jelentős mennyiségű hexadekánsav (*hexadecanoic-acid*) és cisz-vakcénsav (*cis-vaccenic acid*) volt jelen a második sütést követően. Látható még az is, hogy a nem melegített mintában jelen volt a hexadekánsav (*hexadecanoic-acid*), majd mennyisége a melegítések számával nőtt.



29. ábra: Karbonsavak mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)



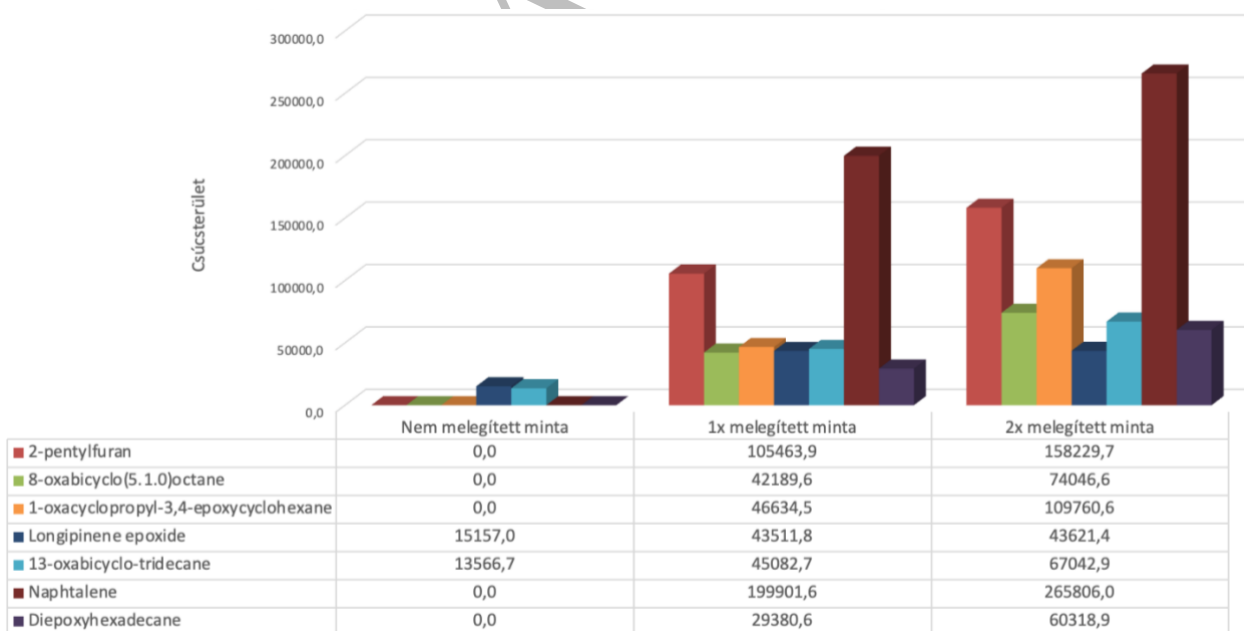
30. ábra: Karbonsavak mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)

5.2.5 Egyéb vegyületek mennyiségének változása

Az egyéb azonosított vegyületek közül néhány epoxid, egy PAH és egy furán mennyiségi változásait ábrázoltam. Ezen egészségre káros molekulák keletkezése jellemzően az olaj többszöri sütése során nagy mértékű, így fontosnak tartom képződésük nyomon követését. A napraforgó olajban többnyire csak a második melegítésnél keletkeztek az említett vegyületek (31. ábra), míg az olíva olajban már az első sütésnél megjelentek (32. ábra). A kapott eredmények szerint a 2-pentilfurán (2-pentylfuran) mindkét olajmintában megjelent, olíva olajban a második legnagyobb mennyiségben volt jelen a második melegítést követően. Képződése a metil-linoleát-hidroperoxid lebomlásával hozható összefüggésbe. A mintáknál megfigyelhető a naftalin (naphthalene) képződése is, amely a legkisebb szénatomszámú PAH. Az első és a második sütés után ez a vegyület volt mérhető legnagyobb mennyiségben az olíva olajban. A napraforgó olaj esetében a naftalin (naphthalene) képződése nem volt olyan nagy mértékű a sütések során, mint többi komponensé. Különböző epoxidok képződése figyelhető meg a két mintában. A második sütés végére az oxirán (oxirane), valamint a 4-vinil-1-ciklohexén dioxid (4-vinyl-1-cyclohexene dioxide) volt a legnagyobb mennyiségben jelen a napraforgó olajban. Az olíva olajban az 1-oxaciklopropil-3,4-epoxyciklohexán (1-oxacyclopropyl-3,4-epoxycyclohexane) és a 8-oxabicyklo-oktán (8-oxabicyclo-octane) volt mérhető legnagyobb mennyiségben a második sütés után.



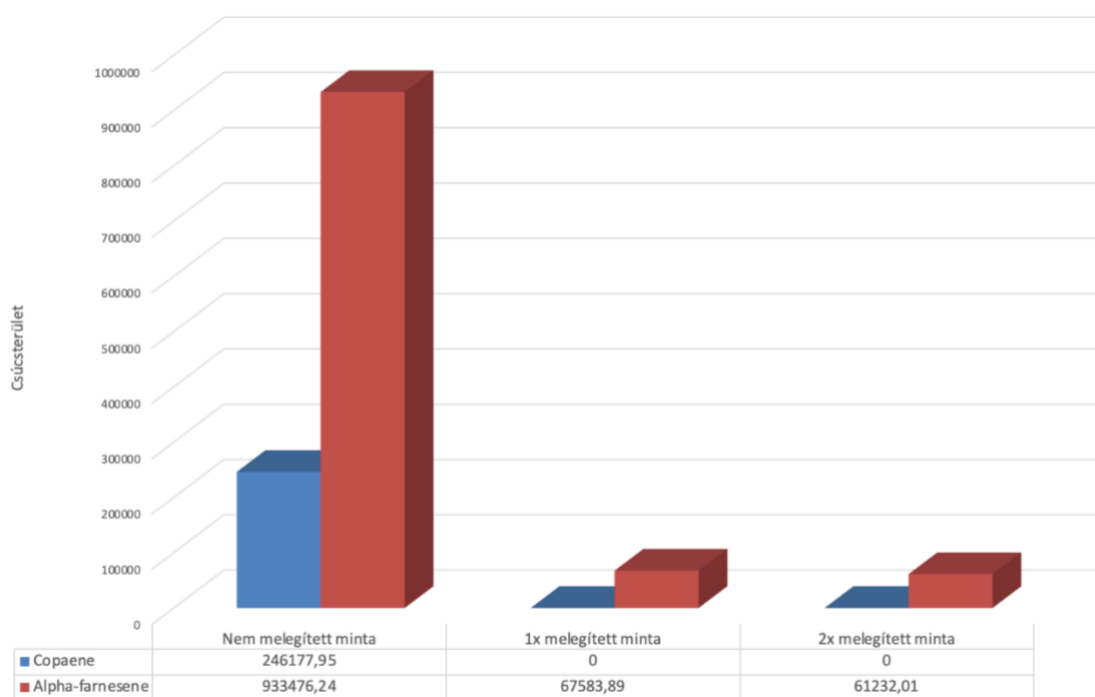
31. ábra: Egyéb vegyületek változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)



32. ábra: Egyéb vegyületek változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)

5.3 Olíva olaj aromakomponenseinek változása a melegítés során

Az olíva olajban két aromakomponenst azonosítottam, melyek mennyisége a melegítés hatására nagy mértékben csökkent (33. ábra). Az alfa-farnézén (*alpha farnesene*) száma az első melegítésénél csökkent jelentősen, majd a második hőkezelésnél kis mértékben tovább csökkent. A kopén (*copaene*) már az nem volt jelen a mintában az első melegítés hatására.



33. ábra: Olíva olaj aromakomponenseinek változása a melegítés során (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)

5.4 Általános konklúzió

A vizsgálatok azt mutatják, hogy az olaj melegítése során számos olyan vegyület képződött, amely az emberi szervezetre káros hatást gyakorol. A termikus oxidációs termékek, mint például az aldehidek, epoxidok, furánok és PAH-ok, karcinogén hatású vegyületek. A napraforgó olajban az előbb említett anyagok többsége csak a második melegítés során képződött, míg az olíva olajban ezek a vegyületek már az első sütés alkalmával megjelentek. A vizsgálat azt bizonyítja, hogy a napraforgó olaj alkalmasabb az élelmiszerek sütésére az olíva olajjal szemben. Ugyanakkor a második sütés során megjelenő rákkeltő vegyületek a napraforgó olajat is alkalmatlanná teszik a többszöri felhasználásra.

6 ÖSSZEFOGLALÁS

A mintavétel hőmérsékletét illetően egyértelműen a 150 °C-os mintavétel bizonyult a legjobbnak, ugyanis itt van jelen a legtöbb csúcs és a csúcsintenzitás is ebben az esetben a legnagyobb.

A mintavételi térfogatok között nem tapasztalható jelentősebb különbség a csúcsok számában, viszont a csúcsintenzitást tekintve a 3 ml-es minta mutatta a legintenzívebb csúcsokat. A legtöbb csúcs és a legnagyobb csúcsintenzitás 3 ml minta térfogatnál, 150 °C-on volt, így ez az optimális mintavétel, a továbbiakban ezzel a beállítással dolgoztam tovább. Általánosságban elmondható, hogy a napraforgó olajban a melegítések során több vegyület keletkezett, a kromatogram csúcsokban gazdagabb. Az olíva olajban kevesebb komponens keletkezett a melegítések hatására, így egy csúcsokban szegényebb kromatogramot kaptam. Melegítés nélkül az olíva olajban több komponens található (csúcsokban gazdag), míg a napraforgó olajban kevesebb. Az első melegítés során mindkét olajnál megjelentek újabb vegyületek, majd a második hőkezelés hatására további vegyületek jelentek meg. A 2. melegítés végére összesen 64 vegyületet sikerült azonosítani a napraforgó olajnál, az olíva olajnál pedig 52 illékony vegyületet. Ezeket a komponenseket funkciós csoportjuk alapján 5 kategóriába soroltam; szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek), aldehidek, alkoholok, savak és egyéb vegyületek. Jelentős mennyiségű szénhidrogént sikerült azonosítani mindkét olajmintában. Ezek a vegyületek a lipidek termikus lebomlásából származnak a hosszú láncú zsírsavak autooxidációja révén. A tíz szénatomnál kevesebbet tartalmazó alifás szénhidrogének, amelyek a lipidoxidáció fő forrását jelentik, főleg a napraforgó olajnál vannak jelen. Ilyen vegyület például az oktén és a nonén. Az aldehidek (alkanálok, alkenálok és alkandienálok) az illékony anyagok azon csoportja, amelyek nagyobb és jelentősebb emelkedést mutatnak, amikor az olajokat sütésnek vetik alá. Egészségügyi szempontból ezek adnak leginkább okot az aggodalomra. Az alkanálok közül a sütések számával mindkét olajmintában növekedett a 10-nél alacsonyabb szénatom számú heptanal, oktanal és nonanal mennyisége. Továbbá a napraforgó olajban a második melegítés során a hexanal mennyisége volt a legmagasabb az összes aldehyd közül. Azért ebből a vegyületből található a legtöbb az olajban mert a hexanal (*hexanal*) szintézise több reakcióút során is megtörténhet. A duplán melegített olíva olaj mintában látható, hogy a nonanal viszonylag nagy mennyiségben van jelen. A hexanal és a nonanal a linolsav és a linolénsav lipidoxidációjának termékei. Napraforgó olajban a második sütés végére a legnagyobb mennyiségben keletkezett alkoholok az 1-oktén-3-ol, valamint a

biciklo-(3,1,1)-heptán-3-ol volt. A duplán melegített olíva olajban az 1-eikozanol volt jelen a legnagyobb mértékben, ezentúl megfigyelhető, hogy az oktadecén-1-ol az egyedüli alkohol, amely csak a második melegítés során jelent meg. A napraforgó olajban, csak a második melegítésnél keletkeztek karbonsavak. Az azonosított savak közül legnagyobb mennyiségben a heptánsav volt jelen. Az olíva olaj esetében az első és a második hőközlés során is képződtek karbonsavak. Ezenfelül jelentős mennyiségű hexadekánsav és cisz-vakcénsav volt jelen a második sütést követően. A napraforgó olajban többnyire csak a második melegítésnél keletkeztek epoxidok, PAH-ok és furánok, míg az olíva olajban már az első sütésnél megjelentek. A kapott eredmények szerint a 2-pentilfurán mindkét olajmintában megjelent, olíva olajban a második legnagyobb mennyiségben volt jelen a második melegítést követően. Képződése a metil-linoleát-hidroperoxid lebomlásával hozható összefüggésbe. A mintáknál megfigyelhető a naftalin képződése is, amely a legkisebb szénatomszámú PAH. Az első és a második sütés után ez a vegyület volt mérhető legnagyobb mennyiségben az olíva olajban. A napraforgó olaj esetében a naftalin képződése nem volt olyan nagy mértékű a sütések során mint többi komponensé. Különböző epoxidok képződése figyelhető meg a két mintában. A vizsgálatok azt mutatják, hogy az olaj melegítése során számos olyan vegyület képződött, amely az emberi szervezetre káros hatást gyakorol. A termikus oxidációs termékek, mint például az aldehidek, epoxidok, furánok és PAH-ok, karcinogén hatású vegyületek. A napraforgó olajban az előbb említett anyagok többsége csak a második melegítés során képződött, míg az olíva olajban ezek a vegyületek már az első sütés alkalmával megjelentek. A vizsgálat azt bizonyítja, hogy a napraforgó olaj alkalmasabb az élelmiszerek sütésére az olíva olajjal szemben. Ugyanakkor a második sütés során megjelenő rákkeltő vegyületek a napraforgó olajat is alkalmatlanná teszik a többszöri felhasználásra.

7 IRODALOMJEGYZÉK

Alok, S., Jain, S. K., Verna, A., Kumar, M., Mahor, A., & Sabharwal, M. (2014). Herbal antioxidant in clinical practice: A review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4, 78-84.

Arthur, C. L., & Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Journal of Analytical Chemistry*, 62(19), 2145-2148.

Bauer-Plank, C., & Steenhorst-Slikkerveer, L. (2000). Analysis of Tri-acylglyceride Hydroperoxides in Vegetable Oils by Non-Aqueous Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 77, 477-482.

Baumann, H., Bühler, M., Fochem, H., Hirisinger, F., Zoebelin, H., & Falbe, J. (1988). Natural Fats and Oils-Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemistry International Edition in English*, 27(1), 41-62.

Bicchi, C., Cordero, C., Liberto, E., Sgorbini, B., & Rubiolo, P. (2008). Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices. *Journal of Chromatography*, 1184(1-2), 220-233.

Choe, E., & Min, D. B. (2007). Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *JOURNAL OF FOOD SCIENCE*, 72(5), 77-86.

Chung, J., Lee, J., & Choe, E. (2004). Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. *JOURNAL OF FOOD SCIENCE*, 69(7), 574-578.

Cuevas-Glory, L., Pino, J., Santiago, L., & Sauri-Duch, E. (2003). A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Journal of Food Chemistry*, 107(3), 1032-1043.

Dipak, P. (2013). Role of antioxidants in stability of edible oil. *Jakarya Journal*, 1(1), 68-73.

Dobarganes, C. M. (2021). AOCs Lipid Library. Letöltés dátuma: 2023. 07 25, forrás: <https://lipidlibrary.aocs.org/chemistry/physics/frying-oils/formation-of-new-compounds-during-frying-general-observations>

Frega, N., Mozzon, M., & Lecker, G. (1999). Effects of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(3), 325-329.

Guillén, M., & Goicocea, E. (2008). Formation of oxygenated α,β -unsaturated aldehydes and other toxic compounds in sunflower oil oxidation at room temperature in closed receptacles. *Food Chemistry*, 111(1), 157-164.

Halliwell, B., & Gutteridge, J. C. (1984). Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. *Biochemical Journal*, 219(1), 1-14.

Houhoula, D., Oreopoulou, V., & Tzia, C. (2003). The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep-fat frying. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(4), 314-319.

Jelén, H. H., Majcher, M., & Dziadas, M. (2012). Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. *Analytica Chimica Acta*, 738, 13-26.

Kataoka, H., Lord, H. L., & Pawlysin, J. (2000). Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography*, 880(1-2), 35-62.

Keller, T. (2021). [www.masterclass.com](https://www.masterclass.com/articles/cooking-oils-and-smoke-points-what-to-know-and-how-to-choose). Letöltés dátuma: 2023. 09 23, forrás: <https://www.masterclass.com/articles/cooking-oils-and-smoke-points-what-to-know-and-how-to-choose>

Kolb, B. (1999). Headspace sampling with capillary columns. *Journal of Chromatography*, 842(1-2), 163-205.

La Tourangelle. (2023). [latourangelle.com](https://latourangelle.com/pages/what-does-smoke-point-mean). Letöltés dátuma: 2023. október 07, forrás: <https://latourangelle.com/pages/what-does-smoke-point-mean>

Lichtenstein, A. H. (2005). FATS AND OILS. In Lichtenstein (Szerk.), *Encyclopedia of Human* (old.: 177-186). Boston: Elsevier Ltd.

López-Feria, S., Cárdenas, S., & Varcácel, M. (2008). Simplifying chromatographic analysis of the volatile fraction of foods . *Trends in Analytical Chemistry*, 27(9), 794-803.

Marinova, E. M., Seizova, K. A., Totseva, I. R., Panayotova, S. S., Marekov, I. N., & Momochilova, S. M. (2012). Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperature. *Bulgarian Chemical Communications*, 44(1), 57-63.

Marmesat, S., Velasco, J., & Dobarganes, M. C. (2008). Quantitative determination of epoxy acids, keto acids and hydroxy acids formed in fats and oils at frying temperatures. *Journal of Chromatography A*, 1211(1-2), 129-134.

Meltzer , J. B., Frankel, E. N., Bessler, T. R., & Perkins, E. G. (1981). Analysis of thermally abused soybean oils for cyclic monomers. *Journal of American Oil Chemistry*, 58, 779-784.

Nawar, W. W. (1969). Thermal degradation of lipids. A review. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 17(5), 18-21.

Nayak, P. K., Uma, D., Rayaguru, K., & Krishnan, K. R. (2016). PHYSIO-CHEMICAL CHANGES DURING REPEATED FRYING OF COOKED OIL: A REVIEW. *Journal of Food Biochemistry*, 40, 371-390.

Perkins, E. G. (1967). Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. *Food Technology*, 21, 611-616.

Pillonel, L., Bosset, J. O., & Tabacchi, R. (2002). Végül a HS-SPME technika teljesen automatizálható, ami hatalmas előnyt jelent más hagyományos HS-technikákkal szemben. *Food Science and Technology*, 35(1), 1-14.

- Reda, S. Y. (2011). Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 31(2), 475-480.
- Sghaier, L., Vial, J., Sassi, P., Thiebaut, D., Watiez, M., Breton, S., . . . Cordella, C. B. (2016). An overview of recent developments in volatile compounds analysis from edible oils: Technique-oriented perspectives. *Lipid Science Technology*, 118(12), 1853-1879.
- Shiling, F., Xiaoyan, Y., Shengyong, T., Tao, C., Lijun, Z., Yan, H., . . . Chundbang, D. (2022). Comprehensive evaluation of chemical composition and health-promoting effects with chemometrics analysis of plant derived edible oils. *Food Chemistry: X*, 10(14), 1-10.
- Shukla, V. K., & Bhattacharya, K. (2004). Enhancing stability of natural oils and butters with rosemary extracts. *Cosmetics & Toiletries Magazine*, 119, 5-6.
- Snow, N. H., & Slack, G. C. (2002). Head-space analysis in modern gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(9-10), 608-617.
- Souza, H. A., & Bragagnolo, N. (2016). An overview of recent developments in volatile compounds analysis from edible oils: Technique-oriented perspectives. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(12), 1853-1879.
- Steenhorst-Slikkerveer, L., Louter, A., Janssen, H. G., & Bauer-Plank, C. (2000). Analysis of Nonvolatile Lipid Oxidation Products in Vegetable Oils by Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography with Mass Spectrometric Detection. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 77(8), 837-845.
- Tompkins, C., & Perkins, E. G. (2000). Frying performance of low-linolenic acid soybean oil. *Journal of American Oil Chemistry*, 77, 223-229.
- Tseng, Y. C., Moreira, R. G., & Sun, X. (1996). Total frying—use time effects on soybean oil deterioration and on tortilla chip quality. *Journal of Food Science Technology*, 31, 287-297.
- Wardencki, W., Michulec, M., & Curylo, M. (2004). A review of theoretical and practical aspects of solid-phase micro- extraction in food analysis. *International Journal of Food Science and Technology*, 39(7), 703-717.
- Zhang, Z., & Pawliszyn, J. (1993). Headspace solid-phase micro- extraction. *Journal of Analytical Chemistry*, 65(14), 1843-1852.

8 ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra: Diglicerid és szabad zsírsav keletkezése hidrolízis során (Nayak, Uma, Rayaguru, & Krishnan, 2016)	9
2. ábra: Szabad zsírsavképződés a szója- és szezámagolaj keverékében térszta 160 °C-on történő egymást követő sütése során (Chung, Lee, & Choe, 2004)	10
3. ábra: Az étolaj oxidációjának 5 fő szakasza sütés során (Perkins, 1967)	11
4. ábra: A termikus oxidáció folyamata (Dobarganes, 2021)	12
5. ábra: a) Polimerizáció folyamata olajsavnál hevítés hatására, b) Ciklusos dimerek és polimerek képződése linolénsavból szabadgyök képző reakció során (Choe & Min, 2007)	13
6. ábra: Ciklusos molekulák képződése linolénsavból Diels-Alder reakció során (Choe & Min, 2007)	13
7. ábra: A DHS extrakció folyamatábrája (Sghaier, és mtsai., 2016). A: Az illékony vegyületek extrakciója adszorbenscsapdában. B: A csapda deszorpciója és az illékony vegyületek injektálása GC-oszlopra.	17
8. ábra: : A HS-SPME mintavétel folyamata (Sghaier, és mtsai., 2016). a: Extrakció. b: Termikus deszorpció és injektálás.	18
9. ábra: A HS-SPME extrakciónál megfigyelhető fázisok headspace-vial-ban (Sghaier, és mtsai., 2016). V_S , a mintafázis térfogata; V_G , a gőzfázis térfogata; V_F , a szálfázis térfogata.	19
10. ábra: Felhasznált termékek a) Vénusz 100 % első préselésű finomított étolaj b) Primadonna extraszűz olíva olaj	22
11. ábra: 1 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken	25
12. ábra: 2 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken	26
13. ábra: 3 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken	26
14. ábra: 4 ml olíva olaj minta kromatogramjai különböző hőmérsékleteken	27
15. ábra: Különböző térfogatokon vett olíva olaj minták 50 °C-on	27
16. ábra: Különböző térfogatokon vett olíva olaj minták 100 °C-on	28
17. ábra: Különböző térfogatokon vett olíva olaj minták 150 °C-on	28
18. ábra: Nem melegített (lila), egyszer melegített (piros) és kétszer melegített (narancssárga) olíva olaj kromatogramja	29
19. ábra: Nem melegített (fekete), egyszer melegített (lila) és kétszer melegített (kék) napraforgó olaj kromatogramja	30
20. ábra: Nem melegített napraforgó (piros) és olíva olaj (lila) kromatogramja	31
21. ábra: Egyszer melegített napraforgó (piros) és olíva olaj (lila) kromatogramja	31
22. ábra: Kétszer melegített napraforgó (piros) és olíva olaj (lila) kromatogramja	31
23. ábra: Szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek) mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	33
24. ábra: Szénhidrogének (alkánok, alkének, alkinek) mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	33
25. ábra: Aldehidek mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	35
26. ábra: Aldehidek mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	35
27. ábra: Alkoholok mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	37
28. ábra: Alkoholok mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	37

29. ábra: Karbonsavak mennyiségének változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	38
30. ábra: Karbonsavak mennyiségének változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	39
31. ábra: Egyéb vegyületek változása a melegítés során napraforgó olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	40
32. ábra: Egyéb vegyületek változása a melegítés során olíva olajban (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	40
33. ábra: Olíva olaj aromakomponenseinek változása a melegítés során (a 0 az jelen esetben <LOD-t jelenti)	41

BARTHA BALÁZS

9 MELLÉKLETEK

2. táblázat: Olíva olajban azonosított vegyületek

Retenció s idő (perc)	Név	Összegképlet	Match factor (%)	CAS szám
1,332	pentanal	C ₅ H ₁₀ O	73,99	110-62-3
1,852	octane	C ₈ H ₁₈	83,82	111-65-9
2,603	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	90,82	111-71-8
3,090	2-heptyn-1-ol	C ₇ H ₁₂ O	81,18	1002-36-4
3,193	1-Heptene	C ₇ H ₁₄	81,48	592-76-7
3,424	2-Pentylfuran	C ₉ H ₁₄ O	91,12	3777-69-3
3,520	octanal	C ₈ H ₁₆ O	95,79	124-13-0
3,552	hexenol	C ₈ H ₁₄ O ₂	93,12	3681-71-8
4,040	pyranon	C ₅ H ₈ O ₂	72,06	542-28-9
4,059	octenal	C ₈ H ₁₄ O	82,24	2363-89-5
4,161	heptenal	C ₇ H ₁₂ O	84,78	18829-55-5
4,379	8-oxabicyclo(5.1.0)octane	C ₇ H ₁₂ O	70,13	286-45-3
4,508	nonanal	C ₉ H ₁₈ O	94,91	124-19-6
4,597	3-undecene	C ₁₁ H ₂₂	72,26	1002-68-2
4,630	cyclohexane	C ₁₁ H ₁₈	86,28	95452-08-7
5,098	octanoic-acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	71,19	124-07-2
5,367	1-oxacyclopropyl-3,4-epoxycyclohexane	C ₈ H ₁₂ O ₂	74,73	2000054-27-0
5,496	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	87,26	112-31-2
5,900	Pentadecyn-1-ol	C ₁₅ H ₂₈ O	76,65	2834-00-6
6,028	Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	95,49	3913-81-3
6,330	Dodecadienal	C ₁₂ H ₂₀ O	81,27	21662-16-8
6,445	trans-2-undecen-1-ol	C ₁₁ H ₂₂ O	85,47	75039-84-8
6,542	2,4-decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	90,83	2363-88-4
6,836	10-undecenal	C ₁₁ H ₂₀ O	81,9	112-45-8
6,926	n-decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O	79,23	334-48-5
6,965	2-undecenal	C ₁₁ H ₂₀ O	94,94	2463-77-6
7,151	Copaene	C ₁₅ H ₂₄	94,21	3856-25-5
7,735	cyclopentaacetaldehyd	C ₁₀ H ₁₄ O	82,13	5951-57-5
7,831	Methanoazulene	C ₁₅ H ₂₆	88,24	25491-20-1
8,004	E-2-Hexadecacen-1-ol	C ₁₆ H ₃₂ O	88,67	1000131-10-1
8,107	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	81,33	629-62-9
8,203	alpha- Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	94	502-61-4
8,363	Longipinene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	79,25	142792-93-6
8,716	5-icosyne	C ₂₀ H ₃₈	87,23	74685-31-7

8,761	cyclohexadecane	C16H32	87,44	295-65-8
8,857	13-oxabicyclo-tridecane	C12H22O	84,73	286-99-7
9,133	Naphtalene	C15H28	85,95	21789-56-0
9,172	Tetramethyl-octahydro-oxa-cyclopropainde-6-one	C13H20O2	80,37	405112-35-8
9,281	1,2-epoxy-5,9-cyclododecadiene	C12H18O	79,86	943-93-1
9,467	5-hexadecyne	C16H30	86,62	71899-37-1
9,557	8-Heptadecene	C17H34	93,47	2579-04-6
9,678	1-Eicosanol	C20H42O	83,1	629-96-9
9,800	9-icosyne	C20H38	85,69	71899-38-1
10,198	7-hexadecyne	C16H30	80,37	74685-28-2
10,936	diepoxyhexadecane	C16H30O2	80,65	1000192-65-0
11,507	n-hexadecanoic acid	C16H32O2	89,42	57-10-3
11,763	cyclooctenone, dimer	C16H24O2	83,15	61219-51-0
12,642	cis-vaccenic acid	C18H34O2	88,7	506-17-2
12,777	octadecanoic acid	C18H36O2	80,52	57-11-4
13,316	octadecadecen-1-ol	C18H36O	70,71	1000131-10-2
14,015	cis-9-hexadecenal	C16H30O	78,18	56219-04-6
14,323	octadecadienol chloride	C18H31ClO	72,09	7459-33-8

3. táblázat: Olíva olajban azonosított vegyületek

Retenciósi idő (perc)	Név	2x melegített olíva olaj		1x melegített olíva olaj	
		Átlag csúcsterület	Szórás	Átlag csúcsterület	Szórás
1,332	pentanal	634633,4	172139,1	306326,4	32 878,0
1,852	octane	1032779,9	3228,6	455464,1	27 714,3
2,603	Heptanal	588038,9	28588,6	247221,5	12 469,7
3,090	2-heptyn-1-ol	179566,7	4697,1	143821,2	9 783,4
3,193	1-Heptene	251344,7	17780,5	83579,5	2 928,6
3,424	2-Pentylfuran	158229,7	30273,8	105463,9	18 983,9
3,520	octanal	787564,6	29935,0	269562,5	11 524,5
3,552	hexenol	787564,6	29935,0	269562,5	11 524,5
4,040	pyranon	136046,9	24869,9	50033,9	7 144,2
4,059	octenal	187888,2	61330,5	71331,2	20 022,6
4,161	heptenal	360978,9	33130,2	141047,1	21 858,3
4,379	8-oxabicyclo(5.1.0)octane	74046,6	7714,4	42189,6	8 702,9
4,508	nonanal	2755118,2	380993,4	0,0	0,0
4,597	3-undecene	71794,6	16011,3	31260,8	3 618,7
4,630	cyclohexane	0,0	0,0	0,0	0,0
5,098	octanoic-acid	121013,0	15582,6	32658,1	8 353,5

5,367	1-oxacyclopropyl-3,4-epoxycyclohexane	109760,6	47303,2	46634,5	2 392,8
5,496	Decanal	319355,6	105437,3	154803,1	2 375,2
5,900	Pentadecyn-1-ol	83027,1	35382,2	74402,4	13 312,4
6,028	Decenal	2836196,2	1032507,8	2200013,3	428 311,1
6,330	Dodecadialenal	94603,8	27301,9	86122,0	41 413,7
6,445	trans-2-undecen-1-ol	261041,5	68762,3	139161,6	6 484,2
6,542	2,4-decadialenal	132140,5	57829,1	239358,2	67 008,6
6,836	10-undecenal	173025,9	58798,4	173591,2	51 118,9
6,926	n-decanoic acid	47923,5	14685,5	43093,5	11 562,7
6,965	2-undecenal	2736187,1	949229,1	2790795,9	742 814,0
7,151	Copaene	0,0	0,0	0,0	0,0
7,735	cyclopentaacetaldehyd	0,0	0,0	0,0	0,0
7,831	Methanoazulene	42365,7	14066,2	26085,8	3 568,3
8,004	E-2-Hexadecacen-1-ol	177556,9	25046,9	211817,8	83 421,2
8,107	Pentadecane	437474,8	18888,3	232468,9	88 198,4
8,203	alpha- Farnesene	61232,0	14779,1	67583,9	14 779,1
8,363	Longipinene epoxide	43621,4	4585,0	43511,8	4 585,0
8,716	5-icosyne	244995,0	44884,6	170510,1	26 566,9
8,761	cyclohexadecane	200683,9	37144,4	213392,2	55 392,5
8,857	13-oxabicyclo-tridecane	67042,9	5574,7	45082,7	7 612,6
9,133	Naphtalene	265806,0	54198,2	199901,6	42 859,3
9,172	Tetramethyl-octahydro-oxa-cyclopropainde-6-one	85765,1	19017,7	44278,5	17 306,5
9,281	1,2-epoxy-5,9-cyclododecadiene	39344,5	27633,4	90637,6	15 395,4
9,467	5-hexadecyne	113057,5	54139,4	113408,3	16 339,4
9,557	8-Heptadecene	762109,4	178333,0	423613,7	85 135,3
9,678	1-Eicosanol	241896,9	66855,6	163485,7	38 291,9
9,800	9-icosyne	93856,4	22737,4	53035,7	2 386,5
10,198	7-hexadecyne	28806,8	6935,6	53628,3	16 520,1
10,936	diepoxyhexadecane	60318,9	23218,6	29380,6	14 991,4
11,507	n-hexadecanoic acid	1016658,1	809046,8	241012,6	124 250,4
11,763	cyclooctenone, dimer	86526,2	23552,6	16785,2	6 805,9
12,642	cis-vaccenic acid	1234965,9	1143158,4	239484,5	221 699,5
12,777	octadecanoic acid	381738,0	338458,7	42632,0	15 084,5
13,316	octadecadecen-1-ol	34715,6	21036,3	0,0	0,0
14,015	cis-9-hexadecenal	54601,1	30936,3	30355,4	19 848,7
14,323	octadecadienol chloride	40790,1	32689,9	0,0	0,0

4. táblázat: Olíva olajban azonosított vegyületek

Retenciósi idő (perc)	Név	Nem melegített olíva olaj	
		Átlag csúcsterület	Szórás
1,332	pentanal	0,0	0,0
1,852	octane	0,0	0,0
2,603	Heptanal	0,0	0,0
3,090	2-heptyn-1-ol	0,0	0,0
3,193	1-Heptene	0,0	0,0
3,424	2-Pentylfuran	0,0	0,0
3,520	octanal	189356,6	65 740,2
3,552	hexenol	189356,6	65 740,2
4,040	pyranon	0,0	0,0
4,059	octenal	0,0	0,0
4,161	heptenal	0,0	0,0
4,379	8-oxabicyclo(5.1.0)octane	0,0	0,0
4,508	nonanal	0,0	0,0
4,597	3-undecene	466516,6	131 368,0
4,630	cyclohexane	191383,9	64 570,0
5,098	octanoic-acid	0,0	0,0
5,367	1-oxacyclopropyl-3,4-epoxycyclohexane	0,0	0,0
5,496	Decanal	851152,0	242 744,7
5,900	Pentadecyn-1-ol	0,0	0,0
6,028	Decenal	69638,2	40 467,2
6,330	Dodecadienal	0,0	0,0
6,445	trans-2-undecen-1-ol	0,0	0,0
6,542	2,4-decadienal	0,0	0,0
6,836	10-undecenal	0,0	0,0
6,926	n-decanoic acid	0,0	0,0
6,965	2-undecenal	0,0	0,0
7,151	Copaene	246178,0	62 031,4
7,735	cyclopentaacetaldehyd	343746,1	18 488,8
7,831	Methanoazulene	146859,0	67 992,5
8,004	E-2-Hexadecacen-1-ol	0,0	0,0
8,107	Pentadecane	126185,1	59 588,8
8,203	alpha- Farnesene	933476,2	474 272,7
8,363	Longipinene epoxide	15157,0	16 372,1
8,716	5-icosyne	41663,2	9 616,2
8,761	cyclohexadecane	0,0	0,0
8,857	13-oxabicyclo-tridecane	13566,7	8 467,4

9,133	Naphtalene	0,0	0,0
9,172	Tetramethyl-octahydro-oxa-cyclopropainde-6-one	0,0	0,0
9,281	1,2-epoxy-5,9-cyclododecadiene	0,0	0,0
9,467	5-hexadecyne	0,0	0,0
9,557	8-Heptadecene	0,0	0,0
9,678	1-Eicosanol	0,0	0,0
9,800	9-icosyne	0,0	0,0
10,198	7-hexadecyne	0,0	0,0
10,936	diepoxyhexadecane	0,0	0,0
11,507	n-hexadecanoic acid	232620,4	191 025,9
11,763	cyclooctenone, dimer	0,0	0,0
12,642	cis-vaccenic acid	0,0	0,0
12,777	octadecanoic acid	0,0	0,0
13,316	octadecadecen-1-ol	0,0	0,0
14,015	cis-9-hexadecenal	0,0	0,0
14,323	octadecadienol chloride	0,0	0,0

5. táblázat: napraforgó olajban azonosított vegyületek

Retenciós idő (perc)	Név	Összegképlet	Match factor (%)	CAS szám
1,069	hexane	C6H14	86,08	110-54-3
1,313	Heptene	C7H14	83,52	592-76-7
1,332	1-heptene	C7H14	87,26	592-76-7
1,563	2-Hpyran	C5H8	74,93	110-87-2
1,646	1-pentanol	C5H12O	83,97	71-41-0
1,800	1-octene	C8H16	96,77	111-66-0
1,852	Hexanal	C6H12O	96,09	66-25-1
1,897	3-octene	C8H16	96,31	14850-22-7
2,025	1,3-octadiene	C8H14	92,57	1002-33-1
2,224	1-oxacyclopropyl-3,4-epoxycyclohexane	C8H12O2	83,56	2000054-27-0
2,282	3,5-octadiene	C8H14	91,6	734880-80-3
2,320	3-octen-1-ol	C8H16O	73,77	20125-85-3
2,513	Oxirane	C8H14O2	84,81	2426.07.05
2,564	4-heptenal	C7H12O	88,22	6728-31-0
2,602	Heptanal	C7H14O	97,34	111-71-7
2,634	Nonene	C9H18	90,79	2198-23-4
2,808	1,3-nonadiene	C9H16	93,24	56700-77-7
2,994	2-octyn-1-ol	C8H14O	84,91	20739-58-6
3,090	Heptenal	C7H12O	96,52	18829-55-5
3,141	2,4-nonadiene	C9H16	92,76	56700-78-8
3,289	1-octen-3-ol	C8H16O	95,41	3391-86-4
3,424	2-pentylfuran	C9H14O	91,12	3777-69-3
3,526	Octanal	C8H16O	93,41	124-13-0
3,738	3-methyl-6-propan-2-ylcyclohexene	C10H18	92,34	5256-65-5
3,808	Cyclohexene	C10H16	94,04	138-86-3
3,834	7,8-dioxabicyclodec-2-ene	C8H12O2	80,15	62148-56-8
3,943	3,8-dioxatricyclooctane	C8H10O2	87,35	53966-43-1
4,039	Oxetane	C7H14O	76,42	7045-79-6
4,065	Bicyclo(3,1,1)heptan-3-ol	C10H16O	84,24	547-61-5
4,200	heptanoic-acid	C7H14O2	88,84	111-14-8
4,296	1-undecyne	C11H20	86,92	2243-98-3
4,386	Undec-3-ene	C11H22	93,41	60669-40-1
4,411	1-octyn-3-ol	C8H14O	83,55	818-72-4
4,437	4-nonenal	C9H16O	91,5	2277-16-9

4,514	nonanal	C ₉ H ₁₈ O	90,8	124-19-6
4,604	2-decyn-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	86,24	4117-14-0
4,745	1-hexylcyclopentene	C ₁₁ H ₂₀	95	4291-99-0
4,854	Nona-3,5-dien-2-ol	C ₉ H ₁₆ O	85,85	1000193-00-8
4,931	6-nonenal	C ₉ H ₁₆ O	87,11	2277-19-2
4,982	6-butyl-1,4-cycloheptadiene	C ₁₁ H ₁₈	81,76	22735-58-6
5,059	4-vinyl-1-cyclohexene dioxide	C ₈ H ₁₂ O ₅	82,19	106-87-6
5,124	octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	81,43	124-07-2
5,278	5-undecen-3-yne	C ₁₁ H ₁₉	87,91	74744-31-4
5,335	6-dodecene	C ₁₂ H ₂₄	96,73	7206-29-3
5,496	2-decen-1-ol	C ₁₀ H ₂₀ O	85,47	18409-18-2
5,675	cyclododecene	C ₁₂ H ₂₂	81,91	1501-82-2
5,720	7-oxabicycloheptane	C ₈ H ₁₂ O ₂	81,11	106-87-6
5,881	4-oxononanal	C ₉ H ₁₆ O	82,42	2000086-52-7
6,028	2-decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	89,68	3913-81-3
6,272	4-Nonene	C ₁₃ H ₂₆	84,51	7367-38-6
6,336	6-Tridecene	C ₁₃ H ₂₆	95,25	6434-76-0
6,362	Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	84,63	99-48-9
6,548	2,4-decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	95,07	25152-84-5
7,189	trans-2-tridecenal	C ₁₃ H ₂₄ O	83,39	71277-06-0
7,929	4-Tridecyne	C ₁₃ H ₂₄	89,19	60186-79-0
7,998	cyclohexene, nonyl	C ₁₅ H ₂₈	91,11	15232-88-9
8,761	Cyclohexadecane	C ₁₆ H ₃₂	81,02	295-65-8
9,133	Naphtalene	C ₁₅ H ₂₈	85,95	21789-56-0
10,147	4-hexadecen-6-yne	C ₁₆ H ₂₈	83,16	74744-51-7
11,090	1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	C ₁₂ H ₁₈ O	74,38	943-93-1
11,725	1,11-hexadecadyne	C ₁₆ H ₂₆	75,88	71673-32-0
11,911	9-icosyne	C ₂₀ H ₃₈	82,54	71899-38-2
12,771	octadecanoid acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	84,06	57-11-4
12,957	Bisphenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	79,44	80-05-7

6. táblázat: napraforgó olajban azonosított vegyületek

Retenciós idő (perc)	Név	2x melegített napraforgó olaj		1x melegített napraforgó olaj	
		Átlag csúcsterület	Szórás	Átlag csúcsterület	Szórás
1,069	hexane	626365,53	38373,95	0,00	0,00
1,313	Heptene	671239,21	117431,11	0,00	0,00
1,332	1-heptene	1640360,04	411345,47	0,00	0,00
1,563	2-Hpyran	213025,69	283568,02	0,00	0,00
1,646	1-pentanol	277541,53	44210,63	0,00	0,00
1,800	1-octene	2760251,05	969271,26	0,00	0,00
1,852	Hexanal	7105615,03	1920827,58	0,00	0,00
1,897	3-octene	1750367,56	1078867,50	0,00	0,00
2,025	1,3-octadiene	513819,17	110517,55	0,00	0,00
2,224	1-oxacyclopropyl-3,4-epoxycyclohexane	183336,70	11644,56	0,00	0,00
2,282	3,5-octadiene	393858,84	46179,58	0,00	0,00
2,320	3-octen-1-ol	117712,62	35213,30	0,00	0,00
2,513	Oxirane	998040,38	46113,36	0,00	0,00
2,564	4-heptenal	502311,71	65873,50	0,00	0,00
2,602	Heptanal	3051411,11	114794,96	0,00	0,00
2,634	Nonene	792812,52	153643,45	1615,23	1903,75
2,808	1,3-nonadiene	588297,26	19873,70	0,00	0,00
2,994	2-octyn-1-ol	202143,44	10582,99	103961,50	159936,65
3,090	Heptenal	3078330,73	94620,71	370367,84	327812,83
3,141	2,4-nonadiene	343179,15	15531,37	0,00	0,00
3,289	1-octen-3-ol	2315584,77	134008,18	99624,63	92234,70
3,424	2-pentylfuran	670965,18	38931,04	0,00	0,00
3,526	Octanal	534347,72	22233,25	0,00	0,00
3,738	3-methyl-6-propan-2-ylcyclohexene	601826,80	16061,25	43120,80	57983,25
3,808	Cyclohexene	375868,11	16213,27	0,00	0,00
3,834	7,8-dioxabicyclodec-2-ene	62423,71	5033,35	0,00	0,00
3,943	3,8-dioxatricyclooctane	237114,46	22031,19	0,00	0,00
4,039	Oxetane	197234,88	4068,05	0,00	0,00
4,065	Bycyclo(3,1,1)heptan-3-ol	2189421,17	82979,06	0,00	0,00
4,200	heptanoic-acid	818745,99	38369,99	0,00	0,00
4,296	1-undecyne	322194,74	18528,26	0,00	0,00
4,386	Undec-3-ene	1135083,55	48414,47	0,00	0,00
4,411	1-octyn-3-ol	172617,33	140421,97	0,00	0,00
4,437	4-nonenal	632719,87	36417,53	0,00	0,00

4,514	nonanal	2877043,68	132928,23	0,00	0,00
4,604	2-decyn-1-ol	807574,82	34355,39	0,00	0,00
4,745	1-hexylcyclopentene	3336092,26	132254,60	0,00	0,00
4,854	Nona-3,5-dien-2-ol	514393,93	20491,89	9432,12	3032,63
4,931	6-nonenal	238325,32	17321,54	0,00	0,00
4,982	6-butyl-1,4-cycloheptadiene	362754,30	30842,45	0,00	0,00
5,059	4-vinyl-1-cyclohexene dioxide	3509559,58	160181,66	0,00	0,00
5,124	octanoic acid	250725,89	34990,15	0,00	0,00
5,278	5-undecen-3-yne	180715,89	14786,85	6618,44	2745,91
5,335	6-dodecene	4465752,41	247270,86	132464,02	124270,54
5,496	2-decen-1-ol	219182,17	24230,07	37110,35	31027,78
5,675	cyclododecene	262802,08	42718,76	54711,96	54387,54
5,720	7-oxabicycloheptane	102031,67	8404,27	0,00	0,00
5,881	4-oxononanal	739597,39	146106,93	0,00	0,00
6,028	2-decenal	1392497,65	182167,29	449523,92	106952,01
6,272	4-Nonene	2863897,40	232021,50	184294,11	120914,16
6,336	6-Tridecene	487397,26	146391,62	184294,11	120914,16
6,362	Carveol	302336,04	22541,26	0,00	0,00
6,548	2,4-decadienal	1459046,22	313476,18	1648044,55	331579,20
7,189	trans-2-tridecenal	178297,58	14652,87	0,00	0,00
7,929	4-Tridecyne	3513922,17	770508,75	954009,25	157503,13
7,998	cyclohexene, nonyl	16067639,16	3855047,26	2586566,60	471515,01
8,761	Cyclohexadecane	83042,07	30746,15	35977,54	12952,19
9,133	Naphtalene	230259,65	45331,76	39745,75	27085,02
10,147	4-hexadecen-6-yne	130331,37	13529,74	140740,19	8015,33
11,090	1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	51841,08	9760,26	0,00	0,00
11,725	1,11-hexadecadyne	30567,33	12490,29	0,00	0,00
11,911	9-icosyne	84668,24	37608,89	12321,79	6539,04
12,771	octadecanoid acid	325990,75	363377,61	0,00	0,00
12,957	Bisphenol A	125358,17	70457,44	86148,39	34867,04

7. táblázat: napraforgó olajban azonosított vegyületek

Retenciószám idő (perc)	Név	Nem melegített napraforgó olaj	
		Átlag csúcsterület	Szórás
1,069	hexane	0,00	0,00
1,313	Heptene	183621,66	0,00
1,332	1-heptene	61074,82	18014,06
1,563	2-Hpyran	0,00	0,00
1,646	1-pentanol	0,00	0,00
1,800	1-octene	0,00	0,00
1,852	Hexanal	0,00	0,00
1,897	3-octene	0,00	0,00
2,025	1,3-octadiene	0,00	0,00
2,224	1-oxacyclopropyl-3,4- epoxycyclohexane	0,00	0,00
2,282	3,5-octadiene	0,00	0,00
2,320	3-octen-1-ol	0,00	0,00
2,513	Oxirane	0,00	0,00
2,564	4-heptenal	0,00	0,00
2,602	Heptanal	0,00	0,00
2,634	Nonene	0,00	0,00
2,808	1,3-nonadiene	0,00	0,00
2,994	2-octyn-1-ol	0,00	0,00
3,090	Heptenal	0,00	0,00
3,141	2,4-nonadiene	0,00	0,00
3,289	1-octen-3-ol	0,00	0,00
3,424	2-pentylfuran	0,00	0,00
3,526	Octanal	0,00	0,00
3,738	3-methyl-6-propan-2- ylcyclohexene	1302,97	1231,93
3,808	Cyclohexene	0,00	0,00
3,834	7,8-dioxabicyclodec-2-ene	0,00	0,00
3,943	3,8-dioxatricyclooctane	0,00	0,00
4,039	Oxetane	0,00	0,00
4,065	Bycyclo(3,1,1)heptan-3-ol	0,00	0,00
4,200	heptanoic-acid	0,00	0,00
4,296	1-undecyne	0,00	0,00
4,386	Undec-3-ene	0,00	0,00
4,411	1-octyn-3-ol	0,00	0,00
4,437	4-nonenal	0,00	0,00
4,514	nonanal	0,00	0,00

4,604	2-decyn-1-ol	0,00	0,00
4,745	1-hexylcyclopentene	0,00	0,00
4,854	Nona-3,5-dien-2-ol	0,00	0,00
4,931	6-nonenal	0,00	0,00
4,982	6-butyl-1,4-cycloheptadiene	0,00	0,00
5,059	4-vinyl-1-cyclohexene dioxide	0,00	0,00
5,124	octanoic acid	0,00	0,00
5,278	5-undecen-3-yne	0,00	0,00
5,335	6-dodecene	0,00	0,00
5,496	2-decen-1-ol	0,00	0,00
5,675	cyclododecene	0,00	0,00
5,720	7-oxabicycloheptane	0,00	0,00
5,881	4-oxononanal	0,00	0,00
6,028	2-decenal	0,00	0,00
6,272	4-Nonene	0,00	0,00
6,336	6-Tridecene	0,00	0,00
6,362	Carveol	0,00	0,00
6,548	2,4-decadienal	12861,82	5970,33
7,189	trans-2-tridecenal	0,00	0,00
7,929	4-Tridecyne	0,00	0,00
7,998	cyclohexene, nonyl	28838,77	20131,12
8,761	Cyclohexadecane	0,00	0,00
9,133	Naphtalene	0,00	0,00
10,147	4-hexadecen-6-yne	0,00	0,00
11,090	1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	0,00	0,00
11,725	1,11-hexadecadyne	0,00	0,00
11,911	9-icosyne	0,00	0,00
12,771	octadecanoid acid	0,00	0,00
12,957	Bisphenol A	142463,38	40960,85

10 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindenkinek, akik segítették a diplomadolgozatom létrejöttét. Köszönettel tartozom az élelmiszerminőségi, -biztonsági és Táplálkoástudományi Központ élelmiszerkémia- és Analitika Tanszékének, hogy biztosították a megfelelő eszközöket, berendezéseket a szükséges mérésekhez. Rendkívüli köszönettel tartozom konzulensemnek, Dr. Geréné Radványi Dalma tanárnőnek, aki segítségével, és tudása átadásával hozzájárult dolgozatom elkészüléséhez.

BARTHA BALÁZS

11 NYILATKOZATOK

NYILATKOZAT

a diplomadolgozat nyilvános hozzáféréséről és eredetiségéről

A hallgató neve: **Bartha Balázs Ferenc**

A Hallgató Neptun kódja: **N7C9UX**

A dolgozat címe: **Élelmiszeripari olajok illékony vegyületeinek és melegítés hatására bekövetkező változásainak vizsgálata HS-SPME-GC-MS-el**

A megjelenés éve: **2023**

A konzulens intézetének neve: **Élelmiszerminőségi, -biztonsági és Táplálkozástudományi Központ**

A konzulens tanszékének a neve: **Élelmiszerkémia- és Analitika Tanszék**

Kijelentem, hogy az általam benyújtott diplomadolgozat egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, és az irodalomjegyzékben szerepeltettem.

Ha a fenti nyilatkozattal valótlan állítottam, tudomásul veszem, hogy a záróvizsga-bizottság a záróvizsgából kizár és a záróvizsgát csak új dolgozat készítése után tehetek.

A leadott dolgozat, mely PDF dokumentum, szerkesztését nem, megtekintését és nyomtatását engedélyezem.

Tudomásul veszem, hogy az általam készített dolgozatra, mint szellemi alkotás felhasználására, hasznosítására a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem mindenkori szellemitulajdonkezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

Tudomásul veszem, hogy dolgozatom elektronikus változata feltöltésre kerül a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem könyvtári repozitori rendszerébe. Tudomásul veszem, hogy a megvédett és

- nem titkosított dolgozat a védést követően
- titkosításra engedélyezett dolgozat a benyújtásától számított 5 év eltelte után nyilvánosan elérhető és kereshető lesz az Egyetem könyvtári repozitori rendszerében.

Kelt: 2023. november 1

Bartha Balázs

Hallgató aláírása

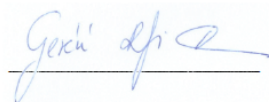
KONZULENSI NYILATKOZAT

Bartha Balázs (hallgató Neptun azonosítója: N7C9UX) konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a diplomadolgozatot áttekintettem, a hallgatót az irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól tájékoztattam.

A záródolgozatot/szakdolgozatot/diplomadolgozatot/portfóliót a záróvizsgán történő védésre javaslom / nem javaslom.

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem*

Kelt: Budapest, 2023 év november hó 03 nap



Dr. Geréné Dr. Radványi Dalma
belső konzulens