



DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Aktív anyagok szerepe rozmaring ízesítésű napraforgó olajban

Somogyi László
Budapest

2008

**A doktori iskola
megnevezése:**

Élelmiszertudományi Doktori Iskola.

tudományága:

Élelmiszertudomány

vezetője:

Dr. Fodor Péter egyetemi tanár, DSc
BCE, Élelmiszertudományi Kar,
Alkalmazott Kémia Tanszék

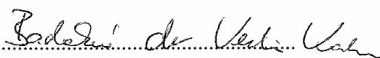
Témavezető:

Badakné dr Kerti Katalin, egyetemi docens, PhD BCE
Élelmiszertudományi Kar, Gabona és Iparinövény Technológia Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.



Az iskolavezető jóváhagyása



A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2008. június 10 -i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke:

Farkas József, MHAS, BCE

Tagjai:

Stefanovitsné Bányai Éva, DSc,BCE

Kemény Zsolt, PhD, Bunge Zrt

Biacs Péter, DSC,BCE

Salgó András, DSc, BMGE

Opponensek

Fekete András, DSc, BCE

Perédi József, DSc, c. egyetemi tanár

Titkár

Szántainé Kőhegyi Katalin, dr.univ.BCE

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	6.
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	8.
2.1 NAPRAFORGÓ	8.
2.1.1 A NAPRAFORGÓ NÖVÉNY JELLEMZÉSE	8.
2.1.2 A NAPRAFORGÓOLAJ.....	10.
2.1.3 A NÖVÉNYI OLAJOK ÉS ZSÍROK OXIDÁCIÓJA.....	16.
2.1.4 A NÖVÉNYI OLAJOK SÜTÉS KÖZBEN LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOK.....	19.
2.2 A ROZMARING	22.
2.2.1 A ROZMARING BOTANIKÁJA	22.
2.2.2 A ROZMARING ÉRTÉKES ÖSSZETEVŐI	25.
2.2.3 A ROZMARING ÉRZÉKSZERV TULAJDONSÁGAI	30.
2.2.4 A ROZMARING ANTIOXIDÁNS HATÁSA	31.
2.2.5 A ROZMARING ANTIOXIDÁNS ANYAGAINAK HATÁSA A NÖVÉNYI OLAJOK SÜTÉSI STABILITÁSÁRA	33.
2.2.6 A ROZMARING AKTÍV ANYAGAINAK ANTIMIKROBÁS HATÁSA	33.
2.2.7 A ROZMARING AKTÍV ANYAGAINAK ÉLETTANI HATÁSA	34.
2.3 ELEKTRONIKUS ORR ALKALMAZÁSA AROMAVIZSGÁLAT CÉLJÁBÓL.....	34.
2.4 IMMERZIÓVAL ELŐÁLLÍTOTT ROZMARINGOLAJ VIZSGÁLATAI SORÁN SZERZETT TAPASZTALATOK.....	37
3. CÉLKITŰZÉS	40.
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	41.
4.1 ANYAGOK	41.
4.2 KÍSÉRLETI TERV	42.
4.3 MÓDSZEREK	43.
4.3.1 AROMAVIZSGÁLAT ELEKTRONIKUS ORR RENDSZERREL	44.
4.3.2 AROMAVIZSGÁLATOK ÉRZÉKSZERV PANEL SEGÍTSÉGÉVEL	45.
4.3.3 AROMAVIZSGÁLAT HEADSPACE GÁZKROMATOGRÁFIÁS MÓDSZERREL	46.
4.3.4 RANCIMAT OXIDÁCIÓS VIZSGÁLAT	46.
4.3.5 FAHÉJSÁV SZÁRMAZÉKOK VIZSGÁLATA	47.
4.3.6 ÉRZÉKSZERV VIZSGÁLAT A ZAMATÁTVIVŐ HATÁS MEGÁLLAPÍTÁSÁRA	47.

4.3.7 POLÁRIS KOMPONENSEK VIZSGÁLATA	48.
4.3.8 SAVSZÁM MEGHATÁROZÁSA	48.
4.3.9 PEROXIDSZÁM MEGHATÁROZÁSA	48.
4.3.10 ANIZIDINSZÁM MEGHATÁROZÁSA	49.
4.3.11 FITOSZTERINEK VIZSGÁLATA	49.
5. EREDMÉNYEK	50.
5.1 AROMAVIZSGÁLATOK	50.
5.1.1 AROMAVIZSGÁLAT ELEKTRONIKUS ORR RENDSZERREL	50.
5.1.2 ÉRZÉKSZERVI VIZSGÁLATOK	57.
5.1.3 GÁZKROMATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATOK	71.
5.2 A FÚSZEREZETT NAPRAFORGÓ OLAJ OXIDÁCIÓS STABILITÁSA	77.
5.2.1 RANCIMAT VIZSGÁLATOK.....	77.
5.2.2 FAHÉJSAV SZÁRMAZÉKOK KIMUTATÁSA AZ OLAJBAN...	80.
5.3 ZAMATÁTVIVŐ HATÁS ELEMZÉSE	81.
5.4 HŐSTABILITÁS VIZSGÁLATA.....	84.
5.4.2 ELEKTRONIKUS ORR RENDSZER EREDMÉNYEI.....	84.
5.4.2 KÉMIAI ANALÍZIS EREDMÉNYEI	88.
6. KÖVETKEZTETÉSEK	92.
6.1 AZ AROMAVIZSGÁLATOKBÓL LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK	92.
6.2 AZ OXIDÁCIÓS STABILITÁS EREDMÉNYEIBŐL LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK.....	93.
6.3 A ZAMATÁTVIVŐ KÉPESSÉG ELEMZÉSÉBŐL LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK	94.
6.4 A HŐSTABILITÁS VIZSGÁLATÁNAK EREDMÉNYEIBŐL LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK	95.
7. ÖSSZEFOGLALÁS	96.
8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	99.
IRODALOMJEGYZÉK	101.

1. BEVEZETÉS

Az élelmiszeripari választékbővítés egyik- és nem elhanyagolható fontosságú- lehetősége az új ízek, zamatok megjelenítése az élelmiszerekben. Ez nem csupán lehetősége, hanem egyre inkább gazdasági érdekek által motivált kényszere is az élelmiszergyártóknak. A lassan globálissá váló turizmus révén, továbbá az európai -így a hazai- társadalmakban kialakuló multikulturális jelleg az étkezési szokások, valamint a rendszeresen fogyasztott ételek palettájának eddig nem tapasztalt bővülését eredményezte. A magyar átlagfogyasztó néhány évtizede még nem tudta például azt, hogy mi az a pesto szósz, a tzatziki-saláta vagy a wok, ma pedig sok háztartásban több-kevesebb gyakorisággal az étkezőasztalra kerül.

Az íz kialakítás és módosítás ősidők óta létező eszköze a fűszerezés. Fűszernek azokat a növényeket, illetve növényi részeket nevezzük, amelyeket elsősorban zamatkialakítás céljából adnak az élelmiszerekhez és csak minimális feldolgozottságúak. Ez utóbbi főleg különböző mértékű aprítást és szárítást jelent. Az európai étkezési kultúra tradíciójában a zöldfűszerek (levelek és szárrészek) alkalmazása nevezhető tipikusnak, még akkor is, ha a trópusi eredetű fűszerek (feketebors, szegfűszeg, fahéj stb.) már az Ókortól jelen vannak a gasztronómiában. Erről tanúskodik pld. Apicius *De re coquinaria* című szakácskönyve (idézi ROMVÁRY, 1974). A mediterrán klimatikus viszonyok általában kedvező feltételeket nyújtanak az erősen illatos zöldfűszerek termesztéséhez és ezt már sok száz éve ki is használják a térség népei. A főleg a Labiatae rendszertani családba tartozó fűszernövények, a rozmaring, a bazsalikom, a levendula és mások, a mediterránumból kiindulva Európa szinte valamennyi étkezési kultúrájában megtalálhatók. Ezeket a zöldfűszereket nem csak készételekhez alkalmazták, de mártásokat, szószokat is ízesítettek velük. Igazi mediterrán különlegességnek számítanak a fűszerezett étolajok. Elsősorban a különböző minőségi kategóriába sorolható olívaolajokat (extra szűz, szűz, finomított, sansa olajok) ízesítik, de a mai kereskedelmi forgalomban a fűszerezett kukoricacsíra-olaj, szőlőmag-olaj és a napraforgó-olaj is megtalálhatók. Ezek a termékek főleg salátaolajként kerülnek felhasználásra, de van példa arra is, hogy különböző szószok, öntetek készítéséhez is használnak fűszerezett olajat. A hazai gyártású termékek közül megemlíthetők a Bunge Magyarország Zrt által gyártott fűszerezett olajok, valamint a Rebiol Kft. készítményei. Ezek napraforgó olaj és különböző fűszerkivonatok felhasználásával előállított termékek.

Az étolajok fűszerezése lényegében két módon valósulhat meg: fűszerkivonat adagolásával és immerzióval. Az első, inkább nagyüzeminek nevezhető eljárás során a zöldfűszerekből kivonatot készítenek és a kivonatot adagolják az olajhoz. A kivonat legtöbbször oleorezin, azaz a fűszer illó és nem illó komponenseinek keveréke. Az illó frakciót vízgőzdesztillációval, a nem illó frakciót oldószeres extrakcióval, majd ennek oldószermentesítésével állítják elő. Azt így nyert kivonat összetételét tekintve jól definiált, azaz állandó minőségű, ám még a nagyüzemek számára is költséges eljárás. Ezen túlmenően a szerves oldószermaradványokat biztonsággal kell tudni az élelmiszeregészségügyi határérték alá szorítani.

A másik, a bemeztetéses, vagy immerziós eljárás lényege az, hogy a fűszert az olajban meghatározott ideig áztatják, aminek során illó és nem illó komponensek is átkerülnek az olajba, majd a fűszert eltávolítják (esetleg díszítésként egy részét benne hagyják). A módszer igen egyszerű és éppen ezért hagyományosnak számít. Ezeket, a hagyományos módon készült fűszerolajokat, azaz zamatukat, kémiai jellemzőiket, kevés kivételtől eltekintve még nem elemezték. Ilyen kivételnek számít pld.: DeFelice és munkatársai (1993) vizsgálatai. Munkám során éppen ennek a kevésbé tanulmányozott fűszerolaj típusnak a legfontosabb tulajdonságait

vizsgáltam. A tudományos kíváncsiságot gyakorlati érdeklődés is ösztönözte, amelynek lényege az, hogy a természetes technológiákkal előállított és így hagyományosnak tekinthető élelmiszerek iránti fogyasztói bizalom növekvő tendenciájú.

A kísérletek megtervezésénél arra törekedtem, hogy a hazai fogyasztók által ismert anyagokat használjam. Éppen ezért esett a választásom a Magyarországon legnagyobb mennyiségben gyártott és fogyasztott finomított napraforgó olajra és zöldfűszerként pedig a rozmaringra. Előkísérleteim eredményeit is felhasználva azt tűztem ki célul, hogy lehetőleg objektív módon tudjam leírni a fűszerezett olaj érzékszervi karakterének kialakulását és jellemezni is tudjam ezt. Ennek érdekében a humán érzékszervi vizsgálatokon túl műszeres méréseket is végeztem, részint gázkromatográfiás módszerrel, részint a humán érzékeléssel analóg módon működő elektronikus orr rendszerrel.

A kutatási munka második célja annak megállapítása volt, hogy a napraforgó olaj opxidációs stabilitását a rozmaring képes-e módosítani, s ha igen, milyen mértékben.

Ezen túlmenően választ kívántam kapni arra, hogy a rozmaringgal ízesített napraforgó olaj milyen mértékben képes megjeleníteni a saját aromáját a vele sült ételekben. A tudományos munka negyedik célja pedig annak tanulmányozása volt, hogy a rozmaring immerziójával készített olaj milyen oxidációs és hőstabilitással rendelkezik.

A kísérleti munka ezt a négyes tematikát követte. A konkrét célkitűzéseket, és az eredmények ismertetését is ebben a tagozódásban közlöm. Az eredményközlést és az ezekből levonható következtetéseket két külön fejezetben ismertetem.

A munka során általános szempontként vettem figyelembe azt, hogy a kísérletek metodikai és tudományos tapasztalatai megalapozzák a más anyagokkal, de hasonló kérdésfeltevésű kutatásokat. Erre vonatkozóan saját, részben publikált eredményeim vannak, továbbá közvetlen munkatársaim hasznosították munkáikban a módszertant.

A rozmaringgal ízesített olaj érzékszervi jellemzésére a dolgozatban az aroma fogalmat használom a műszeres vizsgálati eredmények közlésénél az alábbi megfontolásokból. Az ISO 5490 „Sensory Analysis-Vocabulary” szerint a zamat (angolul: flavour) az illat az íz és általában az ún. háromosztatú ideggel érzékelhető komplex benyomás leírására szolgál. Az aroma kifejezés (angolban: aroma) jelölhet egyrészt egyértelműen illatot, de jelölheti a szaglószervekkel érzékelhető komplex érzékszervi benyomást. Ez utóbbi tágabb értelmű a mindennapi „illat” fogalomnál. Az íz (angol: taste) szó pedig az ízlelőreceptorokkal érzékelhető tulajdonságok leírására szolgál és egyértelműen különbözik az aroma, illetve a zamat megnevezéstől. Tekintve, hogy a műszeres érzékszervi méréseket elektronikus orr segítségével végeztem, úgy döntöttem, hogy az ezzel a műszerrel kapott mérési eredmények leginkább az aroma megnevezésnek felelnek meg. (KÓKAI, személyes közlés).

A téma szakirodalmi feldolgozását az alábbiak szerint tagoltam. Tekintve, hogy a vizsgálatok középpontjában a napraforgó étolaj fűszerezése állt és nem a rozmaring fűszer tulajdonságainak elemzése, az irodalmi áttekintést a napraforgó olaj sajátosságainak bemutatásával kezdem. Ezután foglalkozom a rozmaring növényvel, majd a rozmaringnak az olaj minőségmegőrzésében játszott szerepével foglalkozom. Külön fejezetet szentelek az irodalmi áttekintésben az általam is használt és viszonylag új technikának nevezhető elektronikus orr rendszer alkalmazási lehetőségeinek, elsősorban a munkámhoz kapcsolható kutatási területekre vonatkozóan.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 A napraforgó

2.1.1 A napraforgó növény jellemzése

A napraforgó (*Helianthus annuus L.*) a világtermelést is figyelembe véve a negyedik legfontosabb olajos növény (a szójaolaj, a pálmaolaj és a repceolaj után). A 2006. évi FAO statisztika szerint világviszonylatban mintegy 12,5 millió tonna az éves termelés (www.faostat.com). A legnagyobb termelők az USA, Argentina, . Hazánkban a napraforgó a legfontosabb olajosnövény, következésképpen a hazai termelés döntő többsége napraforgó olaj. Éves szinten mintegy 300 00 tonna napraforgó olaj kerül a kereskedelembe, amelynek egy része export. A fő termelők a Bunge Magyarország Zrt, amelynek Martfői Növényolajgyára európai színvonalú korszerű nagyüzem, továbbá az NT Kft, a Heliosz-Coop, a Solio Kft és számos kisüzem, amelyek főleg regionális igényeket elégítenek ki, vagy speciális olajok előállítására szakosodtak.

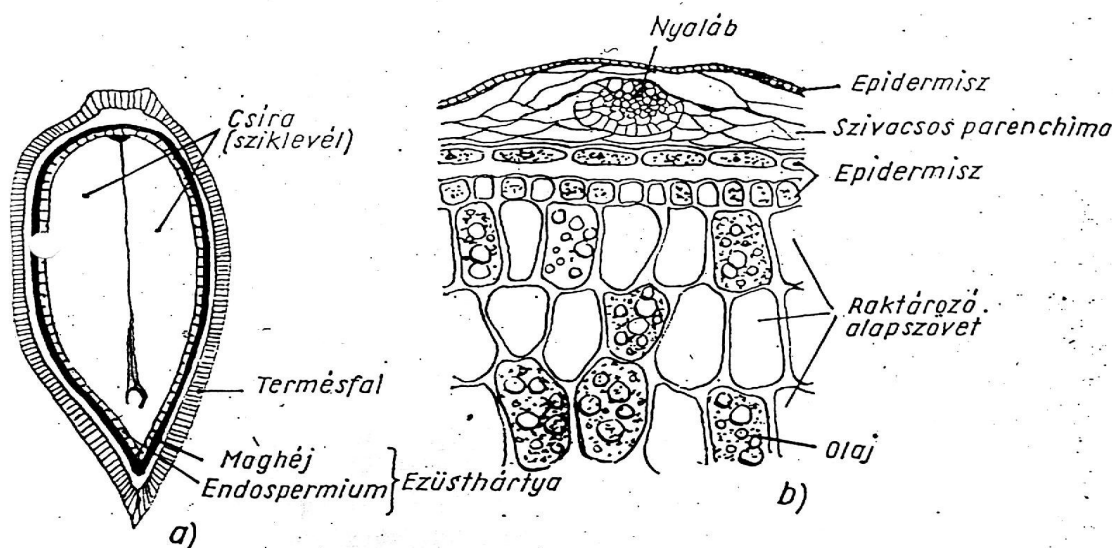
A napraforgó növény botanikai és termesztéstechnológiai leírását FRANK,J (1999) és KISS,B. (2006) rendszerező összefoglaló munkái alapján mutatom be. A napraforgó gécenctruma Észak-Amerika, ahonnan a XVIII.században került át Európába. Magyarországon az 1700-as évek végén kezdték termesztetni, elsősorban olajnyerés céljából. A növény azonban komplex feldolgozásra is alkalmas, hiszen a szára, héja, és az olajpogácsa a paraszti gazdaságokban hasznosításra került részint mint takarmány, részint mint tüzelőanyag.

A növény botanikai leírás szerint egyéves, lágy szárú növény, amelynek szárrészei idősebb korban elfásodnak. Magassága a törpenövéstől (40 cm) egészen 4 m-ig változhat. A hazai fajták általában 1,8-2,3 m magasak. Jellemző a növényre a főgyökér-rendszer, amelynek tengelyében erős orsógyökér van. A hajtásrendszer erősen szörözt, a lomblevél érdes szőrű, szív alakú. A virágzat fészekvirágzat, amely 10-40 cm átmérőjű. A fészket rendszerint több sorban változatos alakú fészkepikkelyek veszik körül. A párta sárga, narancssárga, ritkán lilás-barnás. A bibe kétkarójú, a csöves virágokban a portokok csővé nőttek össze. A virágzás a nyár közepére (június-július) esik A beporzást főleg méhek végzik. A termés egyszínű, esetleg csíktolt kaszat. Alakja hosszúkás tojásdad, a kaszatban foglal helyet a hártyás mag.

A napraforgó termesztési feltételeire jellemző, hogy a talajok közül a középkötött talajokat kedveli, de a jó vízháztartású más talajokon is megél. Kezdeti fejlődéséhez meleg és csapadékos időt kíván.

A virágzáskor a párás meleg, az érés során az egyenletes száraz, napfényes idő kedvez a növénynek. Jellemző termesztési sajátossága, hogy vetésforgót igényel, önmaga után négy-öt éven belül nem szabad vetni. A napraforgónak viszonylag sok kórokozója van, közülük is kiemelhetők a penészgombák, így az Aspergillus, a Penicillium és Alternaria fajok. A penészes fertőzés kialakulásához hosszabb nedves időszak szükséges, de esetenként a learatott, ám késlekedve kicséptelt növényenél is előfordul. Ennek következtében erőteljes minőségromlás lép fel, nem utolsósorban a penészek lipolitikus enzimeit által okozott bomlás által. Mindemellett a napraforgó kedvező feltételek között jól terem, a hazai termésátlag mintegy 2 tonna/ ha.

A növény élelmiszeripari szempontból legértékesebb része a kaszattermés, amelynek 25 %-a a maghéj és 75 %-a a maghús. A maghús összetétele: 10-18 %víz, szárazanyag 78-80 %. Szárazanyagra számítva a maghús fehérjetartalma 17-21 %, zömében globulinok, kisebb részt albuminok. A fehérje aminosav-összetétele értékes, de lizinből aránylag keveset tartalmaz. A termés szénhidrátjai közül a 15-24 % pektin említésre méltó. A maghús legértékesebb összetevője az olajtartalma, ami általában 35-56 % közötti. A termesztés zömét kitevő hibridek esetében azonban 50 % körüli. Az 1. ábra a napraforgó termését mutatja be.

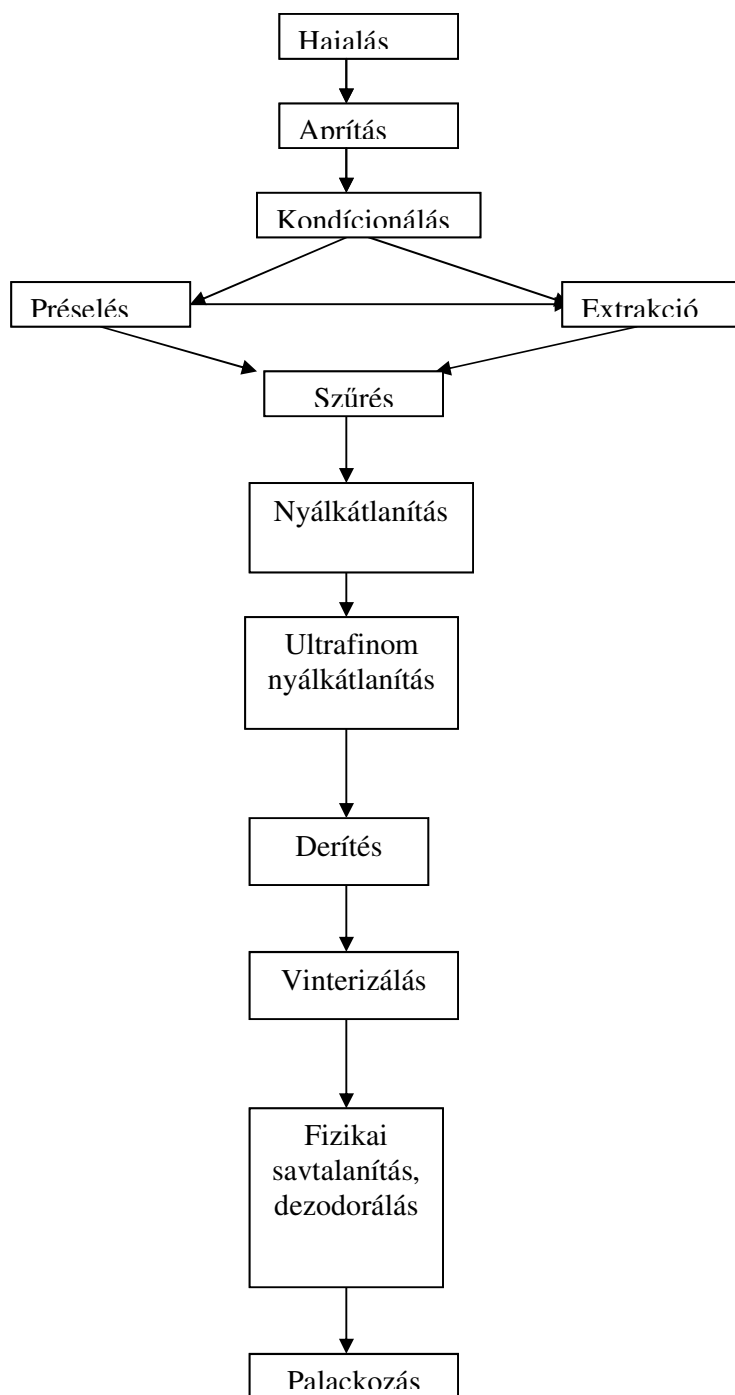


1.ábra: A napraforgó termése

Az olaj a magbelső sejtjeiben levő lipid-zárványokban szintetizálódik és ugyanitt halmozódik fel a foszfolipidek és a minorvegyületek jelentős része. A maghéj és a terméshéj a forrása azoknak a viaszanyagoknak, amelyek az olajba is átkerülnek a feldolgozás során.

2.1.2 A napraforgóolaj

Az olajat a napraforgó kaszatterméséből általában a 2. ábrán levő blokkdiagramon bemutatott technológiával nyerik.



2.ábra: A napraforgóolaj gyártástechnológiájának blokksémája

A termésből sajtolással, vagy extrakcióval, illetve ezek kombinált alkalmazásával előállított olaj 95-96 %-a triglicerid, 3,5-4,5 %-a poláros lipid, elsősorban foszfolipid, a maradék pedig

di- és monoglicerid, valamint szabad zsírsav, illetve minor lipidfrakció (tokoferolok, szterinek, lipokrómok).

A napraforgó olaj észterezett zsírsavai közül a linolsav (18:2) dominál, kb. 50-70%-nyi mennyiségben az összes zsírsav százalékában, ezt követi az olajsav (20:1) 20-50%-ban. A palmitinsav (16:0) 4-5 %-ot, a sztearinsav (18:0) 3-4 %-ot tesz ki. A linolénsav (18:3) mennyisége általában nem éri el az 1 %-ot. A trigliceridek megoszlása HOLCAPEK (2003) vizsgálatai alapján

(L: linolsav, O:olajsav,P:palmitinsav,S:sztearinsav)

LLL	33 %
OLL	25 %
LOP	11 %
OLO	6 %
POS	5 %
SOL	5 %
POP	2 %
POO	1 %
Egyebek	12 %

Az adatok szerint a trigliceridek több mint 50 %-ában legalább két linolsav-molekula van és csupán olajsav fordul elő mellettük. Ez a szerkezet is magyarázza a napraforgóolaj alacsony olvadási tartományát.

Az olaj fizikai jellemzői JÁKY és munkatársai (1980) vizsgálata szerint: sűrűsége 20°C-on 0,915-0,925 g/cm³ dermedéspontja -16°C- -18°C, törésmutatója n_D (25°C-on): 1,472-1,474. További jellemzők: elszappanosítási szám 186-194, jódszám 115-136, rodánszám 80-84, az el nem szappanosítható rész aránya 0,3-1,5 % az összes lipidre vonatkoztatva.

A napraforgó olajat sütésre és salátaolajként egyaránt felhasználják, sőt a margaringyártásnak is fontos alapanyaga akár keményítve, akár keményítés nélkül. Bár hazánkban a háztartások szinte kizárólag napraforgó olajat használnak sütésre, a hagyományos fajták olaja nem tekinthető ideálisnak erre a célra. A nagy linolsav-tartalom miatt az olaj sütési stabilitása gyengébb, mint a linolsavban szegényebb olajoké. Az egyes telítetlen zsírsavak oxidációs hajlandóságát. Perkins et al.(1996) szerint az 1. táblázatban foglalom össze.

1. táblázat: egyes zsírsavak relatív oxidációs sebessége

Telítetlen zsírsav	Relatív reakció-sebesség
olajsav	1
linolsav	10
linolénsav	25

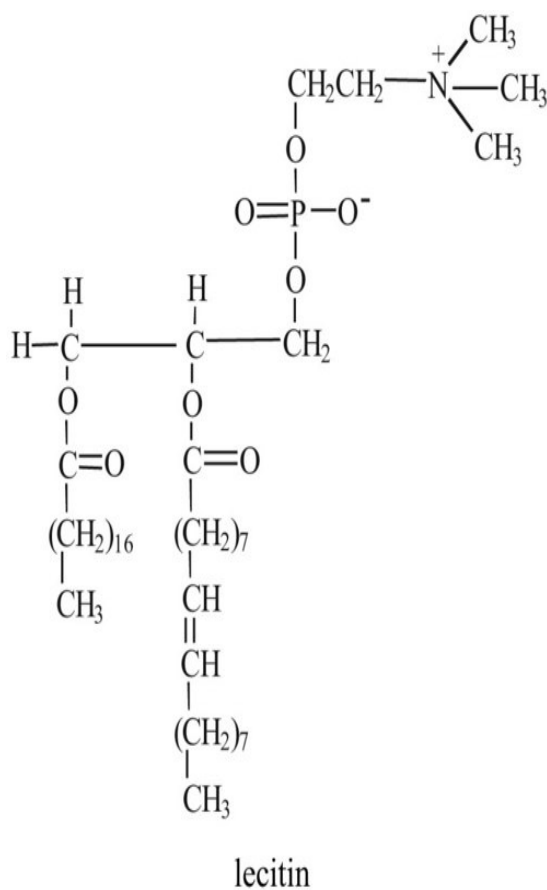
A táblázatban a reakciósebesség relatív egységet jelent, az olajsav értékét önkényesen egységnyinek választva. Az adatokból látszik, hogy az egyszeresen telítetlen olajsavhoz képest a többszörösen telítetlen zsírsavak oxidációs instabilitása ugrásszerűen megnő. Ez a jelenség is alátámasztotta a növénynevelők az irányú törekvését, hogy a napraforgó-olaj

zsírsavösszetételét az olajsav növelésének irányába módosítsák. Erre az nyújt lehetőséget, hogy a linolsav és az olajsav bioszintézise negatív korrelációt mutat, így a napraforgó genetikai variabilitását kihasználva, hagyományos szelekcióval sikerült nagy olajsav-tartalmú fajtákat előállítani. Az ezekből előállított olaj a hagyományos fajták olajához képest lényegesen kedvezőbb sütési stabilitást mutat. A Magyarországon forgalomban levő étolajok e fajták keverékének tekinthetők.

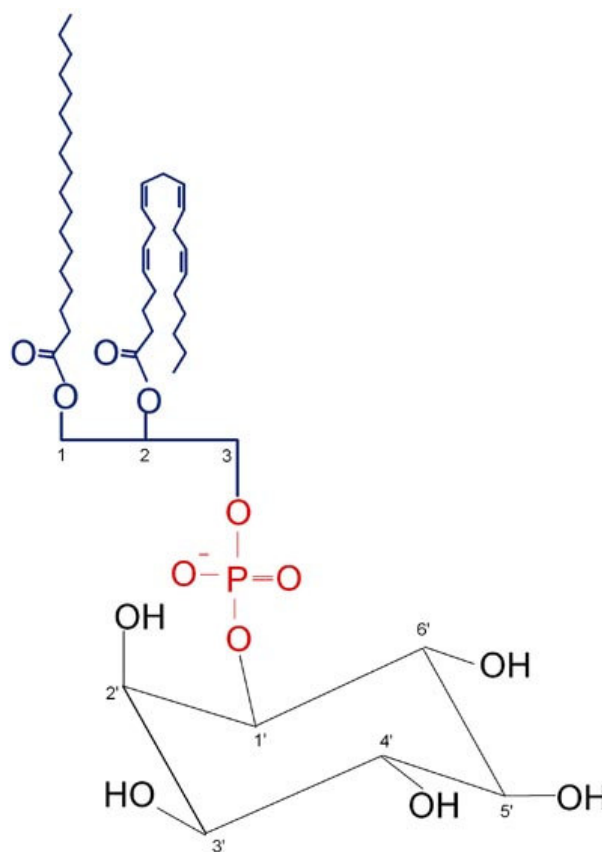
Különösen fontos összetevői a napraforgó olajnak a foszfolipidek. Ezeket nyálkaanyagoknak is hívják, mert amfipatikus jellegük következtében általában jól duzzadnak és az olajban nyálkás zavarosságot képesek előidézni. Technológiai szempontból két fő csoportjuk különíthető el: a hidratálódó és a nem hidratálódó foszfatidok csoportja. Ezek legfontosabb vegyületei a 3. ábrán láthatók.

Hidratálódó foszfatidok:

Foszfatidil-kolin (lecitin):



Foszfatidil-inozitol



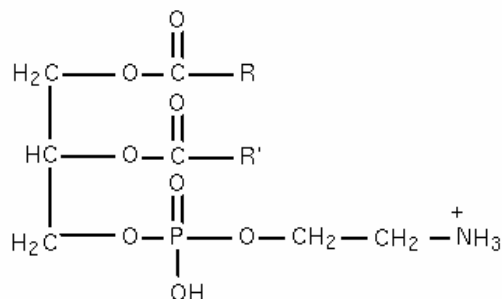
3. ábra: a napraforgóolaj legfontosabb hidratálódó foszfatidjai

Jól látható mindkét vegyületnél a glicerinnemlekulához kapcsolódó lipofil zsírsav-rész és a hidrofil jelleget biztosító foszforsav- származék.

Nem hidratálódó foszfatidok:

Foszfatidil-etanoamin (kefalin)
Foszfatidil-savak
Polifoszfatidil savak

Közülük a legismertebb a kefalin, amelynek szerkezeti képletét a 4. ábra mutatja.



4.ábra: Kefalin szerkezeti képlete

A foszfatidok értékes biológiai anyagok, ezért általában nem csupán eltávolítják az olajból ezeket, hanem tisztítás és finomítás után további, például humán célú felhasználásra alkalmassá teszik. Jellemzőes ilyen termék a táplálékkiegészítőként forgalomba hozott lecitin, amit főleg szójaolajból állítanak elő. A napraforgó lecitintartalma közepesnek mondható, így a kinyert nyálkaanyagokból a lecitint általában nem különíthető el gazdaságosan. Mindazonáltal a napraforgó foszfolipidjei takarmányozási célra kedvezően használhatók fel.

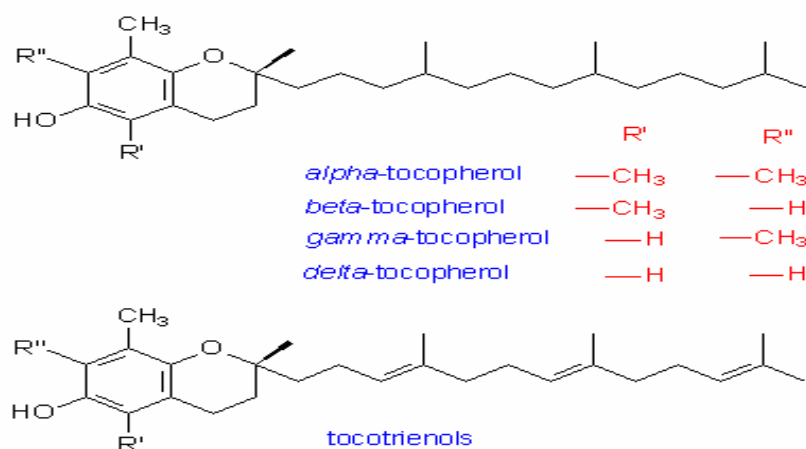
A minorvegyületek között a szterineket, a tokoferolokat és tokotrienolokat, valamint a viaszokat célszerű megemlíteni. E vegyületek jellemzését GUNSTONE (2001) összefoglaló munkája alapján adom meg. Az olaj szterintartalma 0,24 - 0,45 % az összes lipidre számítva. Az összes szterin mintegy 60%-a szitoszterin. Kampeszterin és Δ^7 sztigmaszterin kb. 10-10%-ban, sztigmaszterin 9%-ban, Δ^7 avenaszterin 5%-ban, Δ^5 avenaszterin 3%-ban, egyéb fitoszterinek 2 %-ban fordulnak elő. Érdekes megjegyezni, hogy a legfontosabb növényi zsírforrások, így a napraforgó is -ellentétben a közkeletű meggyőződéssel-kis mennyiségben ugyan, de tartalmazznak koleszterint is. A napraforgó összes szterinjének kb.1%-a koleszterin.

A növényi szterinek (összefoglalóan: fitoszterinek) fontos humán egészségügyi jelentőségű vegyületek. Jelenlegi ismereteink szerint a kardiovaszkuláris megbetegedések rizikó-tényezőjeként számba vett koleszterinnel kompetitív kapcsolatban vannak az emberi szervezetben való felszívódás tekintetében. Ennek megfelelően a megnövelt fitosztérin-bevitel csökkenti a koleszterin szintjét a vérben, ennek következtében a koleszterin jelentette kockázati tényezőt mérsékli.

A β -szitosztérinnek a tumorsejtek fejlődésére gyakorolt hatását is tanulmányozták. Állatkísérletek során azt tapasztalták, hogy a β -szitosztérin és a kampesztérin meggátolta a PC-3 humán prosztatarákos sejtek burjánzását, ennek tükrében arra a megállapításra jutottak, hogy az étrend kiegészítésként bevitt fitoszterinek közvetlenül gátolhatják a PC-3 sejtek növekedését és terjedését. (LING, W. H. 1992).

Általánosan megállapítható, hogy kívánatosnak mondható a fitoszterinekben gazdag étrend. A növényi zsírforrások között a napraforgó olaj közepesen gazdag fitosztérin-forrásnak tekinthető. Összehasonlításképpen a kukoricacsíra-olaj átlagosan 1,3 %, a repceolaj 0,75 %, a gypotmag-olaj 0,45 % fitosztérint tartalmaz, tehát többet, mint a napraforgó, de a szójaolaj 0,32%, a földimogyoró-olaj 0,16 %-t, a pálmamag-olaj 0,1%-t, a többi trópusi zsírforrás pedig még ennél is kevesebbet. Mindezek az adatok jelzik, hogy a napraforgó szterin-tartalmának megóvása táplálkozás-élettani szempontból is kívánatos. A szterinek bomlása általában a lipidek bomlásával hasonló tényezők hatására következik be, így az oxigénnel való reakció, a hőterhelés és prooxidáns tényezők jelenléte (fémek, egyes lipolitikus aktivitású enzimek stb) okozza a fioszterinek bomlását. A bomlási termékek főleg hidroxí-és keto-származékok, valamint epoxi-vegyületek (LEBOVICS et al. 1997).

A tokoferolok és tokotrienolok a napraforgó olaj legfontosabb lipovitaminjai, és antioxidáns vegyületei. Az olajban mintegy 600-700 mg/kg mennyiségben fordulnak elő. A tokoferolok kémiailag a benzopiranolok csoportjába tartoznak, a fenolos gyűrűn egy, két, vagy három metil- csoporttal. A pirán-gyűrűhöz egy 16 szénatomos lánc kapcsolódik, amely a tokoferolok esetében telített, a tokotrienolok esetében háromszorosan telítetlen. Az 5. ábra a fontosabb toko-vegyületek szerkezeti képletét mutatja be.



(forrás: www.cyberlipid.com)

5. ábra A toko-vegyületek legfontosabb csoportjai

A napraforgó olaj átlagosan az alábbi mennyiségben tartalmaz toko-vegyületeket:

α tokoferol	487 mg/kg
β tokoferol	-
γ tokoferol	51 mg/kg
δ tokoferol	8 mg/kg
α tokotrienol	-
β tokotrienol	-

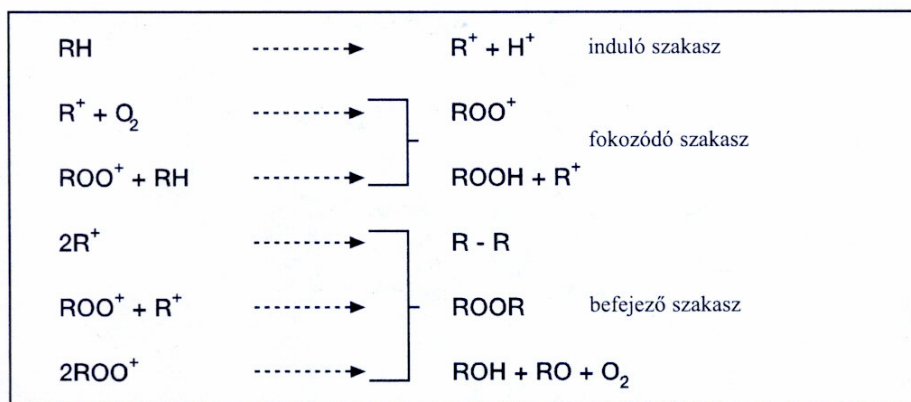
A tokoferolok E-vitamin-hatása eltér egymástól. Legnagyobb az α tokoferolé, ennek mintegy fele a β -,egyizede a γ és három százaléka a δ vegyületé. A napraforgó olaj α -tokoferol-ekvivalensben kifejezett E-vitamin aktivitása 492, ami meglehetősen nagy érték, csupán a búzacsíra-olaj és a dióolaj rendelkezik ennél nagyobb aktivitással. A szójaolajé 171, a pálmaolajé 335, a repceolajé 215-ös érték. Az E-vitamin hatás mellett az antioxidáns tulajdonságok jellemzik a tárgyalt vegyületcsoportot. E tekintetben a hatás erőssége fordított sorrendű az E-vitamin-hatáshoz képest. A legnagyobb antioxidáns hatású a δ tokoferol, majd a sorrend: γ , β és végül α tokoferol.

Mint majdnem minden növényi olaj, a napraforgóolaj is tartalmaz viaszokat. Ezek kémiaiilag egyértékű alkoholok zsírsavészteri és elsősorban a kaszat felületén, héjrészén találhatók. Az olajnyerési technológia során apoláros jellegük következtében a nyersolajba átkerülnek, ahonnan a finomítási technológia hidegkezelést követő centrifugálással távolítja el. Erre azért van szükség, mert alacsony hőmérsékleten (5° C, vagy annál alacsonyabb) a viaszok opálos kiválást okoznak az olajban, ami a termék külső megjelenését rontja. A napraforgó olaj viasztartalma finomítás után 10-20 ppm. (KISS,B. 2006). A viaszok között CORELLI,A.A.(2002) és munkatársai 36-48 szénatomszámú észtereket mutattak ki. A legnagyobb mennyiségben a 16-18 szénatomú telített zsírsavak 41-48 szénatom hosszúságú észterei fordultak elő.

A napraforgó növény színanyagai között a karotinoidok a legjelentősebbek. GIBSON (1990) vizsgálatai szerint mennyiségük a termésben kevesebb mint 100 mg/kg. Az étolajgyártási technológia során a színanyagok nagy részét derítéssel eltávolítják. Ez a tendencia főleg a hagyományosnak mondható feldolgozás-technológiára volt jellemző. Eszerint ugyanis az étolajat egészen világos színárnyalatban, már-már víz-szerű áttetszőséggel gyártották. Az utóbbi időszakban a biológiaiilag értékes színanyagokat lehetőség szerint minél nagyobb mértékben igyekeznek az olajban hagyni. Mennyiségük a finomított olajban 8-11 mg/kg (FRANK, J.1999).

2.1.3 A növényi olajok és zsírok oxidációja

A zsíradékok oxidációs állapotára vonatkozó vizsgálatok az 1940-es évekre nyúlnak vissza. FARMER és munkatársai (1940) kimutatták, hogy az oxidációs folyamatok hidroperoxidok képződésével kezdődnek. A létrejött hidroperoxidok egy része átalakul, tovább oxidálódik, vagy polimerizálódik és ezáltal másodlagos oxidációs termékek sokasága jön létre. Az olajok kellemetlen ízét ezek a vegyületek okozzák, mert az elsődleges termékek, a hidroperoxidok íztelenek és szagtalanok. (SCOTT, 1965). A jelenség mélyebb megértésére számos vizsgálatot végeztek azóta és általánosságban az alábbi eredmények születtek. Bizonyos, hogy a zsíroxidáció kezdeti szakaszában a telítetlen zsírsavak alkil-láncai reagálnak az oxigénnel és zömében mono-hidroperoxidok (MHP) keletkeznek. A folyamat megindulásához szükség van a zsírsavláncon levő C-H kötés disszociációjára, ami viszont feltételez valamilyen iniciáló hatást. Ezek az energia-többletet jelentő hatások többnyire fémek, enzimek katalizáló működését, vagy fényenergia hasznosulását jelentik. A kialakult MHP vegyületek bomlása révén azonban újabb gyökök jönnek létre, aminek következtében a reakció mértéke fokozódik és újabb MHP-k jönnek létre, azaz mennyiségük nő. A folyamatra jellemző az izomér átalakulások viszonylag nagy száma is. A 6. ábra az oxidáció mechanizmusát foglalja össze.



RH : zsírsav
 $H^{\cdot}$: alkilgyök
 $ROO^{\cdot}$: peroxigyök

6.ábra: A lipidek oxidációjának mechanizmusa

Az alkil -láncokon kialakuló allil gyökök, illetve a többszörösen telítetlen zsírsavakon keletkező pentadienal gyökök a terminális szénatomokon reagálnak az oxigénnel és

pozícionális izoméria következik be, lényegében konjugált diének keletkeznek. A kettőskötés-eltolódás transz-izomériával párosul, főleg a hidroperoxid csoporttal szomszédos helyen. A többszörösen telítetlen zsírsavakból így transz/cisz helyzetű monohidroperoxidok jönnek létre, amelyek további szerkezetátalakulással transz/transz helyzetűvé alakulnak.

Főleg a fényenergia okozta iniciációra jellemző a szinglet-oxigén kialakulása, amely közvetlenül reagálhat a telítetlen kötésekkel, úgynevezett „-én” reakcióval, azaz a kettőskötés mindkét felén. Ezáltal ugyancsak izomér átalakulás következik be: részben pozícionális, részben geometriai izoméria. A többszörös kettősű zsírsavaknál a konjugált mellett izolált kettőskötések is létrejönnek.

Az enzimek működése következtében –éppen fajlagosságuk miatt- csak korlátozott számú izomerek jönnek létre. A kutatások eredményeként megállapították, hogy a leggyakoribb, 18 szénatomos, egyszeresen, illetve többszörösen telítetlen zsírsavakból az oxidáció primer szakaszában 8-14féle MHP izomér keletkezik.

Ezekből az elsődleges reakciótermékekből a további oxidáció során másodlagos termékek sokasága keletkezik, amelyek részben monomerek, részben dimerek és polimerek. Ezen túlmenően illó és nem illó vegyületek is képződhetnek. Az íz-és szagváltozást okozó, tehát az avas zamatokért leginkább felelős vegyületek prekursorai főleg a másodlagos monomer oxidációs termékek. Különösen jelentősek ebből a szempontból a dihidro-peroxidok, a hidroperoxi-epidioxidok és a hidroperoxi-epoxidok. Ez utóbbiak ciklikus vegyületek, és nagy részük a szokásos oxidációs elemzési módszerekkel nem észlelhetők, ám további reakciók kiindulásának alapjai lehetnek.

A dimerek és a polimerek főleg a monomerekből alakulnak ki gyök-rekombinációk és addíció által. Bebizonyosodott, hogy az MHP vegyületek főleg peroxidkötésű, hőbomláskor pedig éter/szén kötésű dimereket képeznek. A dimerizációban a monomerek szekunder termékei is részt vesznek.

A mono-hidroperoxidokból számos további illó és nem illó vegyület jön létre. Az aromaváltozás szempontjából főleg az illóak tekinthetők jelentősnek, mert érzékelésküszöbük alacsony és ezért az avas zamatokért ezek tekinthetők leginkább felelősnek. Az illó vegyületeket az ún. headspace kromatográfiás technika fejlődése révén egyre nagyobb számban lehetett azonosítani. Egyes esetekben 18-55féle illó vegyületet is ki tudtak mutatni oxidált zsiradékokban. A headspace gázkromatográfiás mérések eredményeként azonosítani tudtak néhány olyan vegyületet, amelyek dominánsak az oxidáció másodlagos szakaszában, ezért alkalmas jelzői az oxidációs folyamatok előrehaladásának. Ilyen például a n-pentán, mint általános avasodás-jellemző vegyület, vagy a hexanal, amely például a szójaolaj oxidációs állapotát jellemzi. Megállapították azt is, hogy a halolajoknál például a 2,4,7-dekatrienal, baromfizsiradéknál a 2,4-dekadienal a jellemző, „marker” vegyület. Az illóanyagokra vonatkozó további kutatások bebizonyították, hogy számos esetben az illó vegyületek további reakciókban vesznek részt, tovább oxidálódnak, illetve belső átrendeződésen mennek keresztül. Ezek következtében egyre több vegyület azonosítása történt meg. Néhány ilyen, másodlagos átalakulás következtében létrejött anyag a 2,4-dekadienal, az 1-oktén-3-ol, a 3-nonenal, a 2-heptenal, a pentanal. Ez a csoport jellegzetesen a 18 szénatomszámú zsírsavak bonyolult oxidációs mechanizmusaihoz kapcsolható. A legfontosabb bomlástermékek a 7. ábrán vannak feltüntetve.

dihidroxi-peroxid	$\begin{array}{c} \text{OOH} \quad \text{OOH} \\ \quad \\ \text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{R}^+ \end{array}$
hidroperoxi-epidioxid	$\begin{array}{c} \text{OOH} \quad \text{O} - \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{R} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{R}^+ \end{array}$
hidroxi-epidioxid	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} - \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{R} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{R}^+ \end{array}$
epoxi-hidroperoxid	$\begin{array}{c} \text{OOH} \quad \text{O} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{R}^+ \end{array}$
epoxi-hidroxid	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{R}^+ \end{array}$
allil-ketén	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}^+ \end{array}$

7.ábra: A lipidek fontosabb oxidációs reakciótermékei

A növényi olajok minorvegyületei közül a szterinek oxidációjára vonatkozóan átfogó vizsgálatokat végeztek és mintegy 60 féle bomlástermék azonosítását végezték el. A vizsgálatokat először az állati zsiradékokban jelentős koleszterinre vonatkozóan végezték el. Megállapították, hogy a növényi szterinek, az ún. fitoszterinek oxidációja hasonló mechanizmusok szerint megy végbe és a várható oxidációs termékek is analógok a koleszterin-oxidáció során keletkezőkkel. VALENZUALA, A és munkatársai (2003) az eddigi kutatási eredményeket összegző közleményükben leszögezik, hogy a szterin-oxidáció ugyanúgy szabadgyökös reakciók szerint megy végbe, mint a zsírsavak oxidációja. A folyamat során először hidroperoxidok keletkeznek, amelyek jelentős része másodlagos oxidációs terméké alakul a folyamat előre haladtával. Ezekre általánosságban jellemző az oxigén, vagy oxigén tartalmú csoport megkötése a szterinvázon, vagy a molekula oldalláncán. A képződött vegyületek jellegzetes képviselői a hidroxi-, a keto- és az epoxi-koleszterinek csoportjaiba tartoznak. Jellegzetes oxidációs reakciója a szterineknek az, hogy a szterán-váz 7. számú szénatomján egy hidrogénatom leszakadása következtében gyök keletkezik, ami főleg a molekuláris oxigénnel való reakció során 7-peroxil gyökké alakul és 7-hidroxi-szterinként stabilizálódik. Ennek a folyamatnak tudható be, hogy a szterinek oxidációját főleg a hidroxi-szterinek kimutatása révén lehet nyomon követni (SMITH, L.L. 1996). Hasonlóan tipikus és stabilan megmaradó reakciótermék a 7-keto-szterin, amely a hidroxi-szterinekből száraz és oxigéndús környezetben alakul ki. (CHIEN et al. 1998). Reális élelmiszerrendszerekben mérték a β -szitoszterin oxidációs termékeit ZHANG és társai (2005). Napraforgóolajban és vajban mérték a 200°C hőmérsékletű, különböző időtartamig (5-60 perc) végzett hőkezelés hatására keletkező bomlástermékek mennyiségét. Az analízist GC/MS technikával végezték. Megállapították, hogy a hőkezelés hatására elsősorban 7- α és 7- β szitoszterin, 5,6 β epoxiszitoszterin, 5,6- α epoxiszitoszterin, 5- α ,6- β dihidroxiszitoszterin és 7-keto-szitoszterin a legfontosabb bomlástermékek.

2.1.4 A növényi olajok sütése közben lejátszódó folyamatok

Az olajok hőterhelése, illetve sütése közbeni folyamatokat a bőséges szakirodalomból kiválasztott két mű, PERKINS (1996), valamint PERÉDI (1994) munkája alapján mutatom be. Érdemes megjegyezni, hogy a Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Karának jogelődjeiben Perédi professzor irányításával értékes szakdolgozatok születtek az olajok sütésének tanulmányozása témájában (Takács, 1999).

A használt sütőzsiradékban csaknem 400 olyan vegyületet mutattak ki, melyek a sütési folyamat közben keletkeztek a zsiradékból, a termékből, valamint a termékek és a zsiradékok alkotórészeinek kölcsönhatása által. Ezeknek mintegy fele illó, a másik fele pedig a zsiradékban visszamaradó vegyület.

Közülük a legtöbb

- a zsiradék hidrolízisének
- a zsiradék oxidációjának, valamint
- a hőhatás által okozott szerkezetváltozások következménye.

A hidrolízis során a zsiradék trigliceridjei vízfelvétel által zsírsavakra és glicerinre, vagy zsírsavakra és mono- vagy digliceridekre bomlanak.

A képződő zsírsavak reakcióképesek, hátrányos ízű vegyületeket alakíthatnak ki, sütés közben egy részük kidesztillálhat a zsiradékból, füstölést okozhatnak.

Mennyiségüket a zsiradék savszáma jelzi: nagyobb savszámérték hidrolízisre utal, és a zsiradék minőségcsökkenését jelzi. A finomított étolajok savszámértéke 0,6 körüli.

A hidrolízis során a zsiradékból kialakult glicerinből a sütési hőmérsékleten különböző vegyületek képződhetnek. Közülük az akrolein szaga igen kellemetlen.

Az oxidáció jellegzetességeit az előzőekben már áttekintettem. A zsiradékok minősége szempontjából mindenesetre az oxidációs folyamatok jelentik az egyik legnagyobb minőségcsökkenést.

A folyamat jellegzetessége az, hogy ún. gyökreakciók által megy végbe, önmagát gyorsítja, azaz egy molekulányi ilyen vegyület újabb és újabb oxidált molekulák képződését segíti elő.

Az „újabb” alkilgyök könnyen reagál az oxigénnel, s ezért a folyamat erőteljesen folytatódik.

Az oxidáció által képződött peroxidok bomlékonyak, s rövid időn belül ún. másodlagos vegyületeket képeznek./

Ezáltal is sokféle vegyület képződhet

- oxidált monomerek
- oxidált dimerek
- oxidált polimer vegyületek

Az oxidált monomerek a előzőekben említett vegyületekhez hasonlóak.

A dimerek szabad gyökök terminális reakciói által képződnek:

A dimerekből nagyobb molekulatömegű oligomerek is képződhetnek:

Az oxidimerek /poláris dimerek/ szerkezete igen változatos és nagyrészüik még ismeretlen, ugyanis a dimerizáció előtt igen sokféle oxidált monomer vegyület képződhet, s közöttük olyanok is lehetnek, melyek több oxigéntartalmú funkcionális csoportot is tartalmaznak. Bonyolítja a helyzet az is, hogy a dimer- kapcsolódás $-C-C-$, vagy pl. $-C-O-O-C-$ ill. $-C-O-C-$ is lehet.

Kimutattak már olyan oxidimereket, melyek dihidroxi-, vagy trihidroxi - csoportjaik vannak, de valószínűsítettek olyanokat is, melyek hidroxi- és peroxi- csoportokat is tartalmaznak:

A hőhatás által okozott szerkezetátalakulások során főleg ciklikus monomerek, továbbá nem poláris dimerek, oligomerek és polimer vegyületek keletkeznek.

A képződött vegyületek közül a ciklikus monomerek a leginkább káros hatásúak a szervezetben, az eddigi klinikai vizsgálatok szerint. Az erősen degradált sütőzsírokban általában néhány század, vagy néhány tized %-ban vannak jelen.

Polién zsírsavakból képződnek gyűrűzáródás, vagy kettőskötés-eltolódás és gyűrűzáródás által, s ezért mennyiségük a nyersanyag polién zsírsavtartalmának függvénye. Ilyen módon ciklopentenil, vagy ciklohexenil monoének ill. diének képződnek:

Így például linolsavból: ciklopentenil – származékok linolénsavból pedig: ciklohexenil- és ciklopentenil – származékok jönnek létre.

A polimer vegyületek /nem poláris dimerek, oligomerek legtöbbje a hő /valamint fény/ hatásaként kialakuló szabad gyökök reakciói által keletkezik.

Elsősorban dehidrodimerek képződnek két allilgyök által (a dimer vegyületek nem polárisak) Lehetséges egy allilgyök reakciója egy telítetlen alkiláncú vegyülettel, s így ciklikus dimer vegyület is létrejöhet. (a ciklikus dimer sem poláris)

A dimer vegyületekhez újabb alkilgyökök is csatlakozhatnak és ezáltal még nagyobb molekulatömegű polimerek is képződhetnek:

A hő hatására a zsírsavláncok kettőskötéseinek helyzete is megváltozhat: az izolált kettőskötések konjugálódnak s ez is elősegíti azt, hogy polimerizálódni képesek.

Ily módon pl. ún. Diels-Alder reakció által ciklohexén- tartalmú polimerek is képződhetnek:

Természetesen a túlzott hőhatás igen nagy összetétel-változásokat okozhat a zsiradékban: termolízis, pirolízis által „kátrányosodás, szenesedés is létrejöhet.

A sütési körülmények hatása a zsiradékokban lévő minor vegyületeket /szterinek, vitaminok, stb./ is érinti, amelyek változásait az előzőkben már elemeztem

A sütés közben képződött vegyületek számát még a termékek és a zsiradék vegyületeinek egymásra hatása is növeli.

Kimutatták, például, hogy az aminosavak a linolsav-hidroperoxiddal adduktot képeznek. Ismertté vált az is, hogy ha a fehérjék hidroperoxidokkal reagálnak, számos sajátosságuk megváltozik: oldhatóságuk csökken, tápértékük kisebb lesz. A hidroperoxi- gyökök protein-gyököket képezhetnek, s ezek egymással reagálva nagymértékben megváltoztathatják a fehérjeszerkezetet. A zsiradékok oxidációkor keletkezett aldehidek a fehérjék szabad $-NH_2$ csoportjaival Schiff- bázis képzéssel reagálhatnak:

Mindezek által az oxidált zsiradékok a termékekben jelentős nagyságú aminosav-vesztéséget okozhatnak.

Ezen túlmenően a szénhidrátok és fehérjék kölcsönhatása - Maillard reakciók - által sötétszínű pigmentanyagok, melyek a zsiradékban oldódnak, s sötétítik annak színét.

A képződött vegyületek egymással is reagálhatnak, valamint egyikük elő is segítheti mások képződését. Például a szabad zsírsavak - melyek a hidrolízis során képződnek - gyorsabban oxidálódnak, valamint polimerizálódnak megfelelő körülmények között, mint a gliceridek. A polimer vegyületek elősegíthetik a hidrolitikus folyamatokat „vízgőz- visszatartás” által.

A sütés közben képződő sokféle vegyületet általában a „nem poláros” és „poláros” vegyületek csoportjába célszerű sorolni.

Az első csoportba tartozó vegyületek a trigliceridekben lévő -O-CO- csoportokon kívül nem tartoznak oxigéntartalmú „részeket” a polárisok viszont igen.

Ez a csoportosítás azon a felismerésen alapszik, hogy a friss sütőzsiradék gyakorlatilag teljes mértékben nem poláris trigliceridekből áll, s poláris vegyületeinek mennyisége /szabad zsírsavtartalma, igen kis peroxidtartalma, néhány minorvegyülete/ elhanyagolhatóan csekély.

Ugyanakkor, minthogy a sütés levegő jelenlétében történik /oxigén/, a tapasztalatok szerint aránylag csak kis mennyiségben képződnek a folyamat közben nem poláris /nem oxigéntartalmú/ vegyületek: pl. szénhidrogének, valamint nem poláris polimerek.

A képződő vegyületek túlnyomó része tehát poláris sajátságú: degradált /az eredetieknél kisebb molekulatömegű/, vagy monomer /az eredetiekéhez hasonló molekulatömegű, vagy polimer/ az eredetieknél nagyobb molekulatömegű vegyület. Pl.:peroxidok /-OOH/, aldehidek /-CHO/, ketonok /-CO-/ , hidrox- vegyületek /-OH/, oxipolimerek, stb.

- Mindezek alapján belátható, hogy sütés közben a zsiradék
- nem poláris vegyületeinek mennyisége fokozatosan csökken /főként az „érintetlen” trigliceridek mennyisége/
- poláris vegyületeinek mennyisége pedig fokozatosan növekszik

Ennek alapján a sütőzsiradékok minőségének értékelésénél elsődleges szempont azok poláris vegyületeinek mennyisége /%/.

Ezt több ország már rendeletileg is előírja: s általában azt 25 %-ban maximalizálja, vagyis ennél több poláris vegyülete tartalmazó zsiradékot sütésre nem lehet felhasználni.

Nagyon sokféle illó vegyület /kis molekulatömegű vegyület/ mutatható ki a használt sütőzsiradékokban. Mennyiségük meghatározása eléggé nehéz feladat, - éppen az illékonyosságuk miatt - de kidolgoztak ilyen analitikai módszereket, főleg azért mert elsősorban ezek okozzák /már igen kis mennyiségben is/ a zsiradékok „romlott”, avas ízét és szagát. Főként a közöttük lévő aldehidek ilyen sajátságúak.

A zsiradék minősítésének szempontjából fontos adat annak polimer-tartalma is.

Ezek - amint az előzőekből kitűnik - főleg poláris és kisebb mennyiségben nem poláris polimerek /a kiindulási - eredeti - glicerideknél nagyobb molekulatömegű anyagok/. Mennyiségük az un. poláris vegyületeknél kevesebb.

2.2 A rozmaring

2.2.1 A rozmaring botanikája

A rozmaring, (*Rosmarinus officinalis* L.) legfontosabb botanikai, termesztési, valamint összetételbeli tulajdonságait BERNÁTH (2000) alapvető munkája alapján, továbbá az élelmiszeripari vonatkozásokat taglaló szakirodalomban fellelhető néhány jellegzetes közlemény alapján foglalom össze.

Az ajakosvirágúak rendszertani családjába (Labiatae) tartozó évelő félcserje már az Ókorban is ismert és közkedvelt fűszernövény volt. Bár vadon is megterem, domesztikációja meglehetősen régre nyúlik vissza. Nagy Károly frank uralkodó Capitulare de Villis című rendeletében előírja a monostorok kertgazdaságában való termesztését.

A növény Dél-Európában, illetve a mediterrán vidéken őshonos. Vadon termő alfajai és változatai vannak Spanyolországban, Dél-Franciaországban, Olaszországban és a dalmát vidéken, valamint Észak-Afrikában. Több országban termesztik, Magyarországon rendszeres termesztése nincs. Szórványosan házikertekben, főleg az ország déli területein fordul elő.

A rozmaring szárazságtűrő, melegigényes növény. Hőmérsékletigénye 9-28°C évi középhőmérséklet, de a huzamosabb ideig tartó fagypon alatti hőmérsékleten elpusztul. Csapadékgénye nem nagy, mintegy 30-270 mm éves szinten. A meszes, lazább szerkezetű talajokon jól terem.

A növény morfológiai tulajdonságai a mediterrán viszonyokhoz való adaptációt jól tükrözik. Magassága 0,5-1,5 m, gyökérzete dúsan elágazik. Szára is erőteljesen elágazó, az idősebb ágak elfásodnak. Zöldesszürke levelei tűszerűek, ép szélűek, felül csupaszok, fonáki részük molyhos. A levél hossza kb. 1,5-4 cm, szélessége 2-3 mm. A levél fonákján a molyhok egy része mirigyszőr, másik részük ezek védelmét szolgáló fedőszőr. A rozmaring jellegzetes aromáját adó illóolajok a mirigyszőrökben választódnak ki.

A növény virágzata a levelek hónaljában képződik, pártája kékes, esetleg fehér árnyalatú. A termés makkocskaszerű, amely ovális, fénytelen, barna színű. A virágzás március-áprilisban kezdődik és esetenként szeptember elejéig is elhúzódik.

A betakarítás a lágy szár-és levélrészek vágását jelenti, amit a telepítés évében egyszer a virágzás kezdetén, majd a további években kétszer végzik el. Az első a virágzás idejére, a második nyár végére esik általában. A levágott növényi részeket szellős, árnyékos helyen szárítják, majd morzsolják. Ezt követően a szártól a leveleket rostákkal elkülönítik. A levelet esetenként finom porszerűre őrlik, vagy illóolaj gyártása céljából lepárolják.

A rozmaring botanikai rajzát az 8.ábrán, a cserjét a 9.ábrán mutatom be.



8.ábra: A rozmaring botanikai rajza

A 8. ábrán jól megfigyelhetők a tűszerű levelek, az elfásodásra hajlamos szár, a virágzat és a termés.



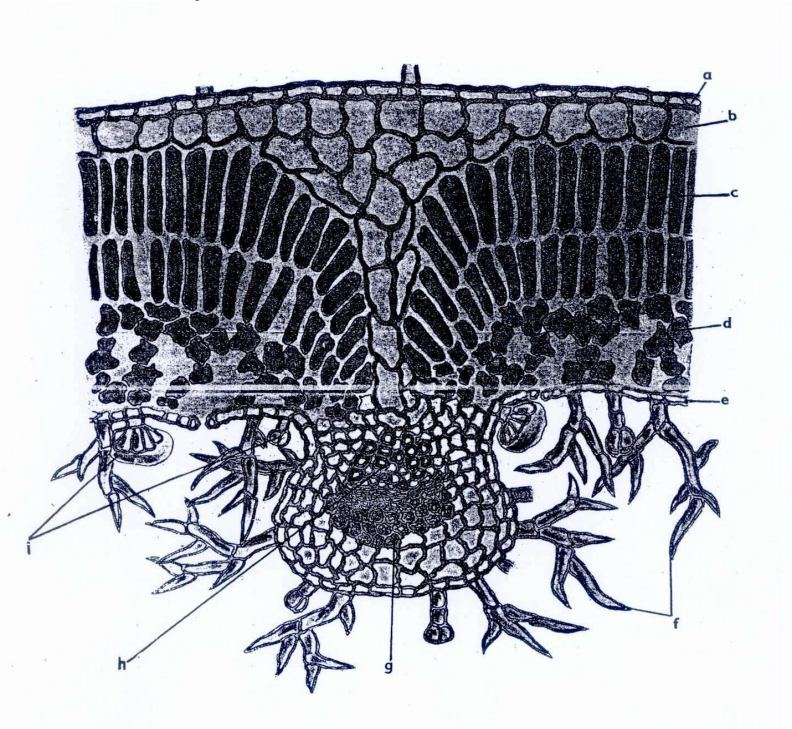
9.ábra: A rozmaringcserje

A 9. ábrán levő képen egy virágzó rozmaringcserje látható. A kék szíromlevelek, valamint a töben elágazó szár és a tömött levélzet a növény jellegzetességeit mutatja.

A rozmaring nem csupán fűszernövény, hanem gyógynövény is, ez utóbbi felhasználás esetén az un. levéldrogot (*Rosmarini folium*), illetve a lepárolt illóolajat (*Aetheroleum rosmarini*) tekintik drognak. A Magyar Gyógyszerkönyv (Ph.Hg.VII) mellett a német (DAB 9), az osztrák (ÖAB) gyógyszerkönyvek, illetve a nemzetközi előírásokat rögzítő ESCOP is lajstromozza.

Fűszernövényként hazánkban az MSZ 20688-1985 szabvány szabályozza a minőségét.

Akár fűszerként, akár gyógynövényként tekintjük, a rozmaring legértékesebb része a levele, amelynek keresztmetszeti ábráját a 10. ábrában mutatom be



10. ábra: A rozmaringlevél keresztmetszete

Jelmagyarázat:

- a: epidermisz
- b: szivacsos parenchima
- c : oszlopos parenchima
- d : parenchima szövet
- e : fonáki epidermisz
- f : fedőszőrök
- g :szállítóyalábok
- h : melléknyalábok
- i : mirigyszőrök

A 10. ábra a levélnek az ér körüli szegmensét mutatja be. Jól látható, hogy a levél színén vékony egysejt vastagságú epidermisz jelenti a külső réteget, majd befelé haladva szivacsos parenchima, majd az oszlopos parenchima sejtek találhatók. Az epidermiszt viaszos réteg fedi, az oszlopos parenchima pedig kloroplasztiszokban gazdag. A fonáki részen kitüremkedő ér szállítónyalábokban gazdag. Ugyancsak a fonáki részen helyezkednek el a gyakran csak monomolekuláris hártával borított mirigyszőrök. Ezekben a képletekben folyamatosan választódik ki a növényre jellemző illóolaj. A mirigyszőrök időről-időre felszakadnak, aminek következtében az illóolaj felszabadul és a növény illatos lesz. Az illóolaj termelődése ezután folytatódik és újra megtelnek a szörképletek. A levél fonákját elágazó fedőszőrök sűrűn behálózzák, feladatuk a mirigyszőrök védelme. Ugyancsak a védelmet szolgálja a levél alakja is, ami a két végen befelé, a fonák felé elkanyarodó jellegű, amint az alábbi ábrán látható.

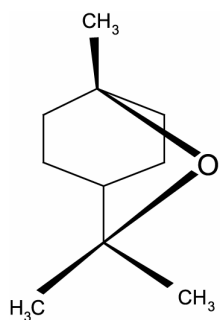
2.2.2 A rozmaring értékes összetevői

A rozmaringnövény éppen azért alkalmas fűszerezésre, mert aromában dús illóolajat termel. Illóolajnak nevezzük a vízgőzdesztillációval nyerhető komponensek rendszerét. Maga az illóolaj a szárított levél 1,0-2,5 m/m százaléká. Fő összetevői a két legjellemzőbb kemotípus (spanyol és marokkói típusok) esetében a 2. táblázat adatai szerint változnak (PhHg.VII. alapján):

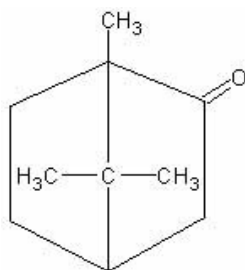
2.táblázat : A rozmaring illóolájának összetétele

	Spanyol kemotípus	Marokkói kemotípus
	az összes illóolaj %-ában	
alfa-pinén	18,0-26,0	9,0-14,0
kamfén	8,0-12,0	2,5-6,0
béta-pinén	2,0-6,0	4,0-9,0
béta-mircén	1,5-5,0	1,0-2,0
limonén	2,5-5,0	1,5-4,0
1,8 cineol	16,0-25,0	38,0-55,0
p-cimol	1,0-2,2	0,8-2,5
kámfor	13,0-21,0	5,0-15,0
bornil-acetát	0,5-2,5	0,1-1,5
alfa-terpineol	1,0-3,5	1,0-2,6
borneol	2,0-4,5	1,5-5,0
verbenon	0,7-2,5	< 0,4

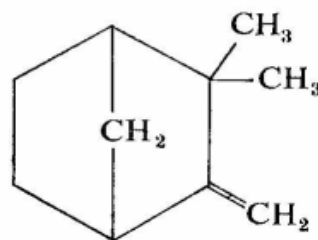
A 2. táblázatban szereplő vegyületek terpének, többségük biciklikus monoterpén. Az ebbe a kémiai csoportba sorolható vegyületek az 1,8 cineol (eukaliptol), valamint a kámfor, a kamfén, a borneol, a bornil-acetát és a verbenon. Szerkezeti képletüket a 11. ábrán mutatom be.



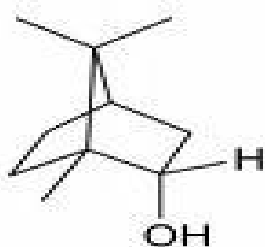
1-8 cineol



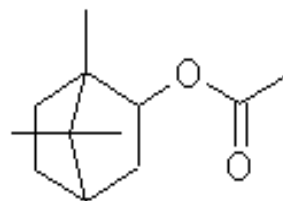
kámfor



kamfén



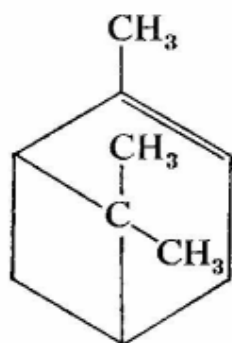
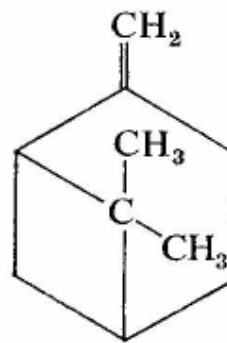
borneol



bornil-acetát

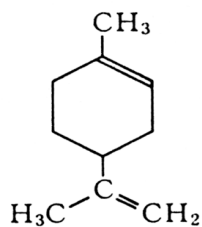
11.ábra: a rozmaring legfontosabb biciklikus monoterpénjei

Az ugyancsak biciklikus monoterpén α - és β -pinén szerkezeti képletét az alábbi, 12.ábra mutatja be

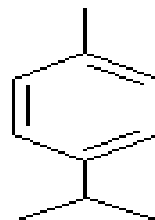
 α -pinén β -pinén

12.ábra: Alfa pinén és béta-pinén

Monociklikus monoterpén a limonén és a p-cimol és ugyancsak ebbe a csoportba sorolható a terpineol is. Szerkezeti képletük a 13. ábrán látható.



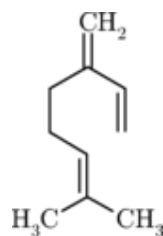
limonén



p-cimén

13.ábra: A limonén és a p-cimén szerkezeti képlete

A mircén egy aciklikus monoterpén a 14. ábrán látható szerkezettel:



mircén

14.ábra: A mircén szerkezeti képlete

A felsorolt vegyületeken túlmenően még nagyszámú, ám csekély mennyiségben előforduló komponens is lehet kimutatni a rozmarin illóolajában. Egyes szerzők száznál is több, főleg terpén jellegű vegyület előfordulásáról számolnak be.

A rozmarin nem illó vegyületei közül az aroma kialakítása szempontjából is jelentős, a szárított levél mintegy 6-8 %-át kitevő cserzőanyagot, továbbá polifenolokat, terpenoidokat, valamint keserűanyagokat lehet kiemelni. E vegyületek fontos tulajdonsága az élettani hatás, (ami miatt a rozmarin nem csak fűszer, hanem gyógynövény is), valamint az antioxidációs jelleg.

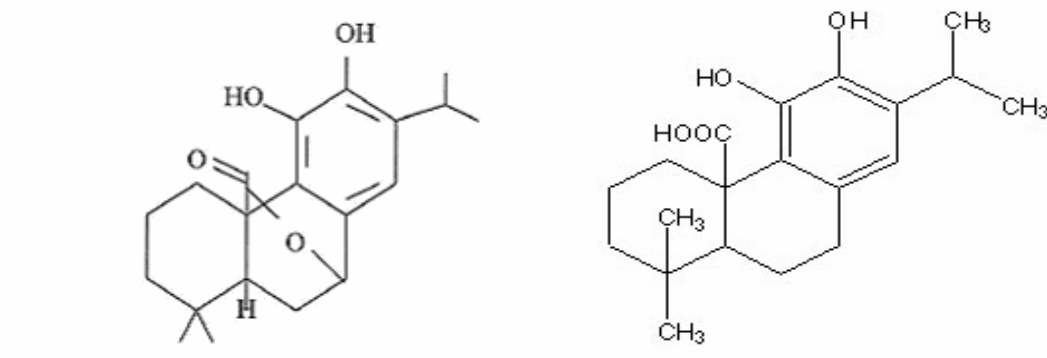
A cserzőanyagok részben a levelekben, részben a szárban képződnek. Nem tekinthetők kémiaiilag egységes vegyületcsoportnak, inkább hatásuk alapján sorolhatók azonos kategóriába. Hasonló megállapítás tehető a rozmarin keserű-anyagaira is

A rozmarin flavonoidjairól PENG, Y et al (2005) számolnak be. Átfogó vizsgálataik alapján kimutatták, hogy a legjelentősebb flavonoidok a diosmin, az apigenin és ennek származékai (az apigenin 7-metilésztert gyakran gvenkannin néven jelölik), a diosmetin, a hiszpidulin, a szinenzetin, a luteolin és ezek származékai. Összesen több mint 30 flavonoid előfordulásáról számolnak be. Ettől meglehetősen eltérő eredményeket közölnek JUSTESEN, U. és KNUTHSEN, P. (2001). Méréseik szerint a rozmaringlevélből 4 mg/g friss levél mennyiségben lehet luteolint kimutatni, valamint nyomokban heszperidint. Kvercetin, kempferolt, apigenint és izohamnetint nem találtak a mintákban.

A terpenoidok között a fenolos diterpének, valamint egyes triterpének fordulnak elő. ZHENG és WANG (2001) kimutatták, hogy a rozmarin összfenol-tartalma $2,19 \pm 0,15$ mg/g friss levél galluszsavban kifejezve. STEFANOVITS-BÁNYAI et al. (2003) vizsgálatai szerint az összes fenol mennyisége 1,8 mg/g és 2,4 mg/g értékek között változott a fajta függvényében.

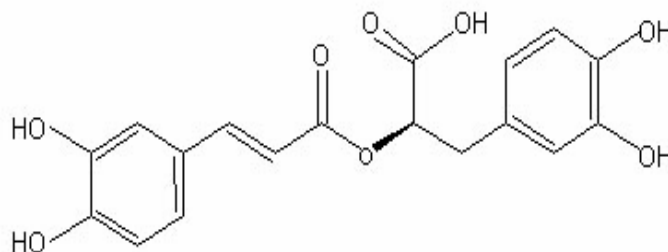
A fenolos diterpének között kiemelt jelentősége van a karnozolsavnak (a vegyületet a farmakognóziailag szakirodalomban esetenként rozmaricinnek nevezik). A karnozolsav mennyisége a rozmarin növényben az egyedre jellemző genetikai tulajdonság (HIDALGO et al. 1998). Különösen poláros közegben hajlamos bomlásra, amelynek során más fenolos vegyületek keletkeznek, így karnozol, rozmanol, epirozmanol, metil-karnozát. (MASUDA és munkatársai, 2001). A karnozolsav a növény majdnem minden szervében kimutatható, legnagyobb részben a levélben. Mennyisége a vegetáció során változik, fiatal levelekben mutatták ki a maximumot (BAÑO et al., 2003). Időjárási tényezők is befolyásolják mennyiségét. HIDALGO és munkatársai a már hivatkozott közleményükben azt tapasztalták, hogy a karnozolsav mennyisége a hőmérséklet emelkedésével és a napsütéses órák számának növekedésével párhuzamosan nő. Ennek hátterét MUNNÉ-BOSCH és ALEGRE (2001) tárták fel, amikor is kutatásaikban in vivo megállapították, hogy a karnozolsav a kloroplasztiszok oxidációs elváltozásait hivatott megakadályozni. Ez összhangban van azzal, hogy a karnozolsav a színtestek mellett, az oszlopos parenchima szövetben van a legnagyobb koncentrációban. ZHENG és WANG (2001) már hivatkozott munkájukban kimutatták, hogy a karnozolsav mennyisége a friss, nem szárított ún. levéldrogra vonatkozóan átlagosan 126,6 mg/100 g mintegy 5% szórással.

A karnozol a karnozolsav átalakulási terméke, ennek megfelelően mennyisége a karnozolsav mennyiségével fordítottan arányos. Főleg a március-július közötti időszakban éri el a legnagyobb mennyiségét. Minden növényi szervben, de elsősorban a levelekben van jelen (BAÑO et al., 2003). Képletét a 15. ábrán mutatom be.



15.ábra: Karnozol (baloldali képlet) és karnozolsav (jobboldali képlet)

A rozmarinsav egy jellegzetes fahéjsav-származék, amely a fenolsavak csoportjába tartozik. A növény fiatal leveleiben és a virágban is megtalálható (BAŇO et al.,2003). Jellegzetessége, hogy vízzoldható. Szerkezete a 16. ábrán van feltüntetve.



16.ábra: Rozmarinsav szerkezeti képlete

A rozmaring illó és nem illó komponenseinek mennyisége és kémiai jellege meglehetősen nagy variabilitást mutat a termőhely függvényében is. Amint arra számos kutatás rámutatott, így például CHALCAT (1993) észak-afrikai és dél-európai fajták között mutatott ki lényeges összetételbeli különbséget, CARRULA és munkatársai (1998) szicíliai rozmaringfajtát vizsgálva, azt 1,8 cineolban kimagaslóan gazdagnak (az összes illóolaj 56,2 %) találták, magyar kutatók (STEFANOVITS-BÁNYAI et al, 2003) 8 rozmaringfajta illóolaja között jelentős mennyiségi és minőségi különbségeket tapasztaltak.

2.2.3 A rozmaring érzékszervi tulajdonságai

A fűszer színét elsősorban a levél oszlopos parenchima szövetének sejtjeiben levő klorofill határozza meg. A zöld pigmentek mellett csekély mennyiségű karotinoid is kimutatható a növényben. A rozmaring jellegzetes, fenyőre emlékeztető selymes színhatását a felületen levő viaszréteg eredményezi. A szín leírására saját korábbi vizsgálataimban (SOMOGYI et al. 2005) az L^*, a^*, b^* színteret alkalmaztam és kimutattam, hogy a domináns zöld jelleg mellett enyhe sárga színezet párosul egy közepesen sötét színtónussal.

Az illatot és az ízérzetet, ami összefoglalóan zamatnak nevezhető, döntően a levél illó komponensei határozzák meg. A domináns illó vegyületek az alábbi érzékszervi tulajdonságokat hordozzák (3. táblázat):

3.táblázat: A rozmaring illó komponenseinek aromája

Zamat jellege	Vegyületcsoport	Vegyület
kámforos	biciklikus monoterpén	1,8-cineol
		kámfor
		kamfén
		borneol
		bornil-acetát
gyantás, fenyőjelleg	biciklikus monoterpén	α -pinén
		β -pinén
		verbenon
	monociklikus monoterpén	terpineol
citrus-jelleg	monociklikus monoterpén	limonén
		p-cimol
mirtuszos	aciklikus monoterpén	mircén

A rozmaring aromája, illetve zamata a fentiek alapján döntően kámforos-gyantás alapkarakterrel rendelkezik, amely az egyes kemotípusok, illetve fajták szerint kisebb-nagyobb mértékben módosul.

A nem illó vegyületek közül a fenolos diterpének (karnozol, karnozolsav, rozmanol, izorozmanol stb.) színtelen, szagtalan, íz nélküli vegyületek, így nem játszanak szerepet a növény fűszerező hatásában. A diterpén extraktumok preparálásánál éppen az a cél, hogy a rozmaring aromájától mentes kivonatot lehessen készíteni.

A cserzőanyagok és keserűanyagok csoportjába tartozó vegyületek sem illékonyak. Zamathatásuk azonban nem hanyagolható el. Érzékszervileg nyers, robosztus, összehúzó hatást eredményeznek. Főleg a növény szárában, kisebb részben a levél parenchima szöveteiben fordulnak elő.

2.2.4 A rozmaring antioxidáns hatása

Számos kutatás igazolta, hogy a rozmaring antioxidáns hatása elsősorban a fenoltartalomnak köszönhető. Ezek között kiemelhetők FRANKEL et al.(1996), HUANG et al. (1996), HIDALGO et al.(1998), MASUDA et al. (2001), BAÑO et al. (2003) és WADA et al. (2004) munkái. Kísérleteik bizonyították, hogy főleg a karnozolsav, a karnozol, a rozmarinsav, a rozmanol, illetve ezek derivátumai rendelkeznek antioxidáns hatással. A korábbi kutatások közül említésre méltó pld POKORNY,J. (1991) munkája, amelyből kitűnik, hogy az izorozmanol antioxidáns hatása sertésszírban a BHT és BHA hatásával összemérhető. FRANKEL és munkatársai (1996) kimutatták, hogy a karnozolsav antioxidáns kapacitása lipid rendszerekben a legnagyobb és ezt a hatást a pH is erősen befolyásolja. MASUDA és kutatócsoportja (2001) feltárták a karnozolsav hatásmechanizmusát, amit a következő ábra mutat be.

A karnozolsav antioxidáns szerepének jelentőségét fokozza, hogy kimutatták (HAPIA ,A.I. et al.1996) ,hogy ez a vegyület képes az α -tokoferolt regenerálni.

A karnozol, mint a karnozolsav átalakulási terméke szintén jelentős antioxidáns hatással rendelkezik. Szintén a lipid-rendszerekben fejti ki hatását (FRANKEL et al. 1996 és WADA et al.2004).

A rozmarinsav –karboxilcsoportjának következtében- elsősorban vizes közegben fejti hatását, amint azt BAÑO és munkatársai (2003) bebizonyították.

A rozmaring antioxidáns anyagainak komplex hatását a rozmaring leveléből különböző szerves oldószerekkel nyert kivonatok elemzésével sokan vizsgálták. Érdemes megemlíteni, hogy Magyarországon Perédi professzor témavezetése mellett értékes szakdolgozat is készült ebben a témakörben (KISS,E.1993). Ebben a kutatásban különböző oldószerekkel, metanollal, etanollal és hexánnal nyerték ki a rozmaring antioxidáns hatású anyagait, majd ezeket olajokhoz adagolva mérték az oxidációs stabilitás változását. Megállapították, hogy az alkoholos extraktok mintegy 20%-kal növelték az olajok oxidációs stabilitását. A hazai kutatások közül kiemelhető a már hivatkozott STEFANOVITS-BÁNYAI munkacsoport (2003) eredménye, amelyben a rozmaring-level metanolos extraktját elemezték antioxidáns hatás szempontjából FRAP jelzőszám alapján. Megállapították, hogy a metanolos kivonatban az antioxidáns hatás az összes fenoltartalommal korrelált.

A külföldi vizsgálatok között megemlíthető HARAGUCHI et al. (1995) munkája, amelyben biológiai rendszerek oxidatív stresszének gátlására sikerrel alkalmaztak rozmaring-kivonatot 30 μ M koncentrációban. BASAGA,H. et al (1997) szójaolaj és kukoricacsíra olaj oxidációját vizsgálták rozmaring-extrakt és szintetikus antioxidáns (BHT) egymás melletti és együttes adagolásával. Kimutatták, hogy a 0,1 g/kg olaj koncentrációban adott rozmaring-kivonat önmagában is jelentős csökkenést okoz a peroxidszámban a kontrollhoz képest, és a BHT-val együtt adagolva szinergens hatást eredményezett. Mesterségesen generált szabadgyök-rendszerben a rozmarinkivonat hatásos gyökkfogó tulajdonságot mutatott. Hasonló eredményeket tapasztalt egy másik török kutatócsoport (YESIN-CELIK TAS,O. et al. 2007) is. Bár kísérleteikben az antioxidáns hatást a növény földrajzi eredete és a betakarítás időpontja összefüggésében vizsgálták, eredményeikből egyértelműen kitűnt, hogy a metanolos rozmaring-kivonat hatásos gyökkfogó tulajdonsággal rendelkezik. A hatás mértéke a vizsgált tényezők szerint esetenként határozott variabilitást mutatott. CHEN,Q et al. (1992) munkája azt bizonyította, hogy a rozmarinkivonat antioxidáns tulajdonsága nem csak a gyökkfogó, hanem a lipolitikus enzimek aktivitását gátló hatásnak is köszönhető. Ugyancsak enzimaktivitást befolyásoló hatásról számolnak be WIJERATUE,S.S. és

CUPPETT,S.L.(2007). Rozmaring-kivonat 25, 50 és 100 μ M koncentrációban csökkentette a kataláz aktivitást és növelte az oxidációs stressz elleni védekező rendszer (glutation peroxidáz és szuperoxid dizmutáz) aktivitását. A lipidek radiolízisének gátlási lehetőségeire irányultak LACROIX,M. és munkatársainak kutatásai. Kimutatták, hogy zsírsav-modellrendszerben az 1% w/w-ban adagolt rozmaringkivonat a 9 kGy sugárdózis hatására keletkező szénhidrogének mennyiségét 50-80%-ban csökkenti a kontrollhoz képest.

PALIČ,A. és DICANOVIČ-LUČAN,Ž. (1995) kereskedelmi forgalomban kapható rozmaring oleorezin (Herbalox O) és szintetikus antioxidáns (BHA) protektív hatását tanulmányozták szójaolajban és napraforgóolajban . A méréseket Rancimat 679 készülékkel végezték. Megállapították, hogy az oxidációs folyamatok kialakulására jellemző indukciós idő mindkét antioxidáns hatására megnövekedett a vizsgált étolajokban. Azt tapasztalták, hogy a BHA 0,02 w/w %-ban adagolva több mint 30 %-kal növelte meg az indukciós időt, míg a Herbalox O ugyanebben a koncentrációban adagolva csupán 10 %-kal. Érdekes eredményt közöltek EL-GHARAB és munkatársai (2003). Rozmaringlevél szuperkritikus extrakciójával előállított illóolaj antioxidáns aktivitását vizsgálták, és kimutatták, hogy az illóolaj is rendelkezik korlátozott mértékű antioxidáns hatással. Ezt a jelenséget az illóolajban levő fenolos alapjellegű vegyületekkel (borneol, kámfor, eugenol) hatásával magyarázták. Ugyancsak a rozmaring illóolajának antioxidáns hatásával foglalkoztak SAITO és munkatársai (2004). Modell-rendszerben vizsgálva kimutatták, hogy az 1,8-cineol antioxidáns hatással rendelkezik a linolsav oxidációjával szemben. A rozmaringkivonatok antioxidáns hatását élelmiszer-késztermékekben is kiterjedten vizsgálták. ESTEVEZ et al. (2005) vizsgálataiban 150, 300 és 600 mg/kg arányban adagoltak frankfurter típusú kolbászhoz. Mérték, hogy a termék tárolása során a lipidbomlás jellemző termékei (hexanal, oktanal, nonanal) hogyan változnak a kontrollhoz képest. Eredményeik szerint az adagolt kivonat mennyiségével arányosan, de a kontrollhoz képest minden koncentráció esetén szignifikánsan csökkent a lipidek bomlástermékeinek mennyisége. Ugyanez a kutatócsoport hasonlóan felépített méréseket végzett libamáj készítménnyel, és azt tapasztalta, hogy 1% w/w arányban adagolt rozmaring-kivonat a szokásos mennyiségű BHT-val azonos gátló hatást gyakorolt az avasodási folyamatokra. (ESTEVEZ, 1995 b). MADSEN,H.L. et al. (1998) kísérleteikben salátadressinghez adagoltak 0,1 % w/w őrölt rozmaringot. Megállapították, hogy a készítmény oxidációs stabilitása a 24 hetes tárolás során lényegesen javult a kontrollhoz képest. Húsipari alkalmazásról számolnak be SÁNCHEZ-ESCALANTE,A. és munkatársai (2001). Marhahús falatkákhoz 1000 ppm mennyiségben adagoltak porított rozmaringot, és megállapították, hogy a kezelés erőteljesen gátolta a metmioglobinné képződését és a lipid-peroxidációt. BRAGAGNOLO,N. et al.(2005) kutatómunkájuk során ugyancsak 0,1 % w/w adagoltak porított rozmaringot nagy hidrosztatikai nyomással (600 MPa, 10 perc) kezelt csirke mellhúshoz a lipidoxidáció gátlása céljából. Azt tapasztalták, hogy a rozmaring enyhén csökkentette a másodlagos oxidációra jellemző tiobarbitursav-értéket, továbbá az avas aroma kialakulására utaló hexanal mennyisége nem nőtt szignifikánsan. Jelen munkámhoz szorosabban kapcsolódott DE FELICE,M.T. és munkatársainak kutatása (1993). Napraforgó olajba áztattak különböző ,szárított, morzsolt fűszereket, így rozmaringot is, 2,5 % w/w –ban 16 héten keresztül 35°C hőmérsékleten világosban és sötétben. A szélsőséges körülmények forszírozott oxidációt hivatottak szimulálni. A minták peroxidszámát és UV abszorbanciáját (232 nm-en) hetente mérték. Megállapították, hogy az immerzió is hatásosnak bizonyult az oxidációs folyamatok lassítására. A 16. hét végére a világosban tárolt rozmaring ízesítésű olaj oxidációs jelzőszámai a kontroll értékeinek kb 50 %-t,a sötétben tároltak pedig 30%-át mutatták.

2.2.5 A rozmaring antioxidáns anyagainak hatása a növényi olajok sütési stabilitására

Mint az olajok sütése közbeni változásokat taglaló fejezetből kitűnt, a sütés közben az olajok részben oxidációs változásokat szenvednek. A rozmaring anyagai közül főleg a karnozol, a karnozolsav és általában a fenolos diterpének bizonyultak az olaj károsodását gátló hatású vegyületeknek. SCHWAZ, K. et al. (1992) kimutatták, hogy a hőstressznek kitett étolajokhoz 2,8 %-ban adagolt rozmaringkivonat hatásosan visszatartotta a peroxidok, valamint a másodlagos oxidációs termékek keletkezését. Egy cseh munkacsoport, RĚBLOVÁ és munkatársai (1999) kimutatták, hogy a szekvenciális hőterhelésnek kitett repceolajhoz 0,05 % w/w-ban adagolt rozmaring extrakt a poláros frakció mennyiségét 20-30%-kal csökkentette a kontrollhoz képest, továbbá a fűszerkivonattal kezelt olajban érzékszervileg nem volt szignifikáns változás kimutatható.

LALOS, S és DAURTOGLA, V. (2003) közleménye szójaolaj 185°C hőmérsékletű sütésére vonatkozott. Kereskedelmi forgalomban levő rozmaringextrakt (RoseMax) adagolásával elérték, hogy a sütés hatására keletkező szabadgyökök mennyisége jelentősen csökkenjen. MURKOVIC, M. és csoportja (2004) vizsgálatai szerint a 0,05 % w/w adagolt metanolos rozmaringkivonat a sütés közben sertéshúsban keletkező heterociklikus aminok mennyiségét több mint 40 %-kal csökkentette a kontrollhoz képest. Ugyancsak a heterociklikus aminok keletkezését tanulmányozták PERSSON, E. és munkatársai (2003). Vizsgálatuk az előzőhöz képest annyiban volt más, hogy a rozmaringot a sütőközegként használt olívaolajhoz adagolták. Eredményeik összhangban voltak a hasonló vizsgálatoknál kapottakkal.

2.2.6 A rozmaring aktív anyagainak antimikrobás hatása

Egy dél-afrikai kutatócsoport (MANGENA, T. et al. 1999) átfogó vizsgálatot végzett a rozmaring illóolajának antimikrobás hatására vonatkozóan. Laboratóriumi modellkísérletekben kimutatták, hogy a rozmaring illóolaja erőteljesen gátolta az *Acinobacter lwoffii*, a *Shigella flexneri* növekedését, közepesen gátló hatást gyakorolt az *Enterobacter aerogenes*, a *Bacillus subtilis*, az *Erwinia carotovora*, a *Staphylococcus aureus* és a *Yersinia enterocolitica* baktériumokra és lényegében hatástalannak bizonyult a *Salmonella typhi* és *S. enteritidis*, valamint a *Pseudomonas aeruginosa* és a *Ps. Fluorescens* növekedésével szemben. MORENO et al. (2006) kutatásai alapján arra következtettek, hogy a rozmaring metanolos extraktja, amely karnozolsavban és karnozolban volt gazdag, erőteljes gátló hatást fejtett ki a Gram pozitív és a Gram negatív baktériumokra, valamint az élesztőkre 2-15 µg/g koncentrációban. Ezzel szemben a rozmaring vizes extraktja, amely főleg rozmarinsavban volt gazdag, nem mutatott hasonló antimikrobás hatást. RIZNAR, K. et al. (2006) kereskedelmi forgalomban kapható rozmaring-extrakt alkalmazásáról számolnak be. A Vivox 4 és Vivox 20 elnevezésű készítmények rozmaringlevél metanolos extraktját tartalmazták különböző mértékben. Csirkehúsból készült frankfurterhez adagolták 0,02 % w/w arányban és a mintákat hűtve, illetve szobahőmérsékleten tárolták 1 hónapig. A mikrobiológiai elemzés során megállapították, hogy a rozmaring-kivonatokkal a minták aerob összes élőcsíraszámát 1-2 nagyságrenddel sikerült visszaszorítani a kontrollhoz képest.

2.2.7 A rozmaring aktív anyagainak élettani hatása

A rozmaring, mint arra bevezetőben is utaltam, nem csak fűszer, hanem gyógynövény is. BERNÁTH (2000) már idézett munkájában kiemeli a levéldrog gyulladáscsökkentő hatását, valamint az illóolaj kedvező farmakológiai tulajdonságait. Ezek között a végtagok vérkeringését javító hatást, a reumaellenes és fájdalomcsillapító szerepet hangsúlyozza. AGEL, M.M. (1991) in vivo kutatásai alapján megállapította, hogy a rozmaring illóolaja a simaizmokra relaxációs hatást fejt ki. Egy kínai kutatás (ZENG, H.H. 2001) beszámol arról, hogy a karnozol, a rozmanol és az epirozmanol nem csupán a lipidperoxidációt gátolja, de az oxidált apo B LDL keletkezését is visszaszorítja és ezáltal pozitív szerepet tölt be a keringési betegségek kialakulásának megelőzésében. AURORA, O.I. et al (1996) kimutatták, hogy a HIV vírus hatását a metanolos rozmaring-kivonat szignifikánsan gátolta modellkísérletben. PEREZ-FONS, L. és szerzőtársai (2006) azt bizonyították, hogy a rozmaring diterpénjei és flavonoidjai a foszfolipid membránok permeabilitására jótékony hatást gyakorolnak.

2.3 Elektronikus orr rendszer alkalmazása aromavizsgálat céljából

A méréstechnika fejlődésével az 1980-as években jelentek meg azok a célműszerek, amelyek a humán érzékeléssel analóg módon képesek elemezni a vizsgált mintákat. Az elektronikus orr koncepcióját a University of Warwick munkatársai, Persaud és Dodd dolgozták ki 1982-ben. Nagy feltűnést keltő közleményükben (PERSAUD, K és DODD, G.H. 1982) az emlősök szaglórendszerének elektronikus modelljét írták le. Az emlősök, és így az ember is sajátos szagérzékeléssel rendelkezik, amelynek lényege az, hogy a beszippantott gázkeverékben levő illó komponensek az orrüregben elérik a szagló epitéliumot (a nyálkahártya legkülső rétegét), ami az emberben egy körülbelül 5 cm² területű rész a felső orrüregben. Ezen a helyen az illó anyagok kölcsönhatásba lépnek az ún. olfaktorikus neuronokkal és ezek elektromos ingerületet továbbítanak az agykéregbe. Az agy alakfelismerő mechanizmusa révén azonosítja, csoportosítja és élvezeti értéként minősíti az ingerületet. Az olfaktorikus neuronok elsődleges neuronoknak is nevezhetők, míg az agyi tevékenységet másodlagos, vagy adatfeldolgozó mechanizmusnak. Az elsődleges neuronok komplexitását jelzi az is, hogy egyrészt mindegyik individuális neuron egyszerre több illatanyagra is reagál, illetve mindegyik illatanyag egyszerre több neuronra is hat.

Ennek megfelelően az „elektronikus orr” olyan összetett rendszer, amely Gardner és Bartlett (1993) megfogalmazása szerint elektromos kemoszenzorok sorozatából és alakfelismerésre képes adatfeldolgozó rendszerből áll. A kemoszenzorok az elsődleges neuronok szerepét töltik be, az adatfeldolgozó szoftver pedig az agykéreg emlékező-értékelő feladatával analóg munkát végez.

Érthető, hogy ebben a rendszerben különösen fontos a megfelelő kemoszenzorok alkalmazása, ezeknek ugyanis hasonlóan kell működni, mint az elsődleges neuronoknak. Jelenleg négy, olyan szenzortípust terjedt el, amelyeket szériatermékként is forgalmaznak.

Ezek:

1. Félvezető fémoxidok (MOS: metal oxide semiconductors)
2. Félvezető fémoxid tranzisztorok (MOSFET: metal oxide semiconductor field effect transistors)
3. Szerves polimer-vezetők (CP: conducting organic polymers)
4. Piezo-elektromos kristályok (BAW: bulk acoustic wave)

A legelterjedtebb elektronikus orr rendszerek több szenzortípust is alkalmaznak ugyanabban a berendezésben, ezzel is szimulálva a humán érzékelésben szereplő különböző olfaktorikus receptorokat. Az élelmiszervizsgálati célra kifejlesztett elektronikus orr műszerekben a két leggyakrabban használt szenzortípus a MOS és a MOSFET. Az előbbi egy hengeres vagy lapos kerámia hordozóra felvitt fémoxid film, amely lehet n-típusú, vagy p-típusú.

Az n-típusú szenzor anyaga legtöbbször cink-oxid, vas (III)-oxid, titán-dioxid, vagy ón-dioxid és jellemzője, hogy az oxidáló hatású vegyületekre érzékeny. A p-típusú szenzor jellegzetes anyaga a kobalt-oxid és a nikkel-oxid, érzékenysége pedig a redukáló hatású vegyületekre specifikus. A fémoxid film vastagsága általában 10-300 µm.

A MOSFET szenzorok három rétegből állnak: egy félvezető szilícium-rétegből egy szilícium-dioxid szigetelőből és egy fém katalizátorból, ami általában palládium, platina, irídium vagy ródium. Ez utóbbi réteg a tranzisztorban a kapuelektroda. Amikor egy poláris vegyület lép kölcsönhatásba a kapuelektroddal, az elektromos tér és ennek következtében az átfolyó áram is módosul. Az áram fenntartásához szükséges feszültség-változást mint a szenzor válaszjelét lehet rögzíteni.

Az elektronikus orr rendszerek jelválaszainak feldolgozása- az adatok természetéből adódóan- nem a hagyományos matematikai-statisztikai módszerek szerint, hanem többváltozós, általában az alakfelismerési módszerek csoportjába sorolható eljárásokkal történhetnek. Ezeknek az eljárásoknak az összefoglalását és rendszerezését közli többek között SCOTT,S.M. et al.(2007).

Az új mérés technika adta lehetőséget a műszaki tudományok számos területén kipróbálták. Az élelmiszeripar számára leginkább perspektivikusnak az aromavizsgálatok bizonyultak. Az élelmiszerelőállítás szinte valamennyi területén születtek alkalmazási próbálkozások, a nyersanyagminősítéstől a technológián át a késztermék-ellenőrzésig.

Nyersanyag-minősítést végeztek például YOUNG,H. és társai (1999). Az ausztrál munkacsoport különböző érettségi időpontban szüretelt almákat elemzett és megállapította, hogy az elektronikus orr képes a szüretelési időpont szerinti diszkriminálásra. A műszeres méréseket érzékszervi vizsgálatokkal is kiegészítették, illetve megerősítették. Technológiai vonatkozású kutatásokat végeztek MIETTINEN,S-M. et al.(2002). Állati és növényi eredetű zsírral készült jégkrémek aromáját vizsgálták annak érdekében, hogy elkülönítsék az egyes mintákat a készítéshez felhasznált zsiradék szerint. Az elektronikus orr mérési eredményeinek matematikai-statisztikai feldolgozásával kielégítő pontossággal lehetett megkülönböztetni a mintákat. Ugyancsak technológiai jellegű alkalmazásról számolnak be BURATTI, és munkatársai (2006). Azt vizsgálták, hogy ozmotikus dehidráció hatására milyen mértékű aromaváltozást szenvednek a vizsgált eper minták. Eredményeik alapján arra következtettek, hogy az elektronikus orr rendszer az aromaváltozás detektálására alkalmas. Az aromakülönbségek kimutatása különösen a sok illóanyagot tartalmazó fűszerek esetében mutatkozott sikeresnek. RAVI és munkatársai (2007) koriander mintákat analizáltak elektronikus orr segítségével. A termőtáj szerinti különbségtételt célzó vizsgálatok során gázkromatográfiás és elektronikus orr vizsgálatokat is végeztek és megállapították, hogy a kétféle mérési eljárás eredményei egymást erősítették. Az elektronikus orr eredményeit

főkomponens-analízissel dolgozták fel, és ezzel a módszerrel kielégítő pontossággal tudták termőhely szerint beazonosítani az egyes mintákat.

Egyes húsipari készítmények tárolás közbeni aromaváltozásának nyomonkövetésére alkalmaztak elektronikus orr rendszert SIEGMUND és PFANNHAUSER (1998). Az elemzést GC/MS és hígítós GC technikával egészítették ki annak érdekében, hogy a három analitikai technikai eredményeiből komplex képet nyerhessenek a tárolás közbeni változások detektálására. Főzött csirkehús hűtőtárolását a lipidoxidáció bomlástermékeinek azonosításával tudták jellemezni, és ez a tény az elektronikus orr által mutatott aromamintázattal szoros összefüggésben volt. Megállapították, hogy az elektronikus orr jelválaszainak feldolgozása alapján a tárolás közbeni változások egyértelműen követhetők.

Az étkezési olajok elemzése területén a viszonylag sok aroma-vegyületet tartalmazó olivaoajok elemzésére vonatkozott MARTINEZ, J. (2002) et al. kutatása. Megállapították, hogy az érettségi állapot, a fajta és a termőhely közötti különbségek alapján az olivaoaj az elektronikus orr rendszer használatával megkülönböztethető. Ugyancsak étkezési olajokkal foglalkoztak SHEN, N. (2001) és munkatársai. Repceolaj, kukoricacsíra olaj és szójaolaj forszírozott oxidációja után egyértelműen el tudták különíteni az olajmentákat fajta, és az oxidáció mértéke alapján. Módszertani újításuk volt, hogy a párhuzamosan végzett érzékszervi vizsgálatok alapján a műszeresen elkülönített csoportokat jellemezni is tudták érzékszervi kategóriákkal.

A hazai kutatások közül kiemelhető SEREGÉLY, ZS és NOVÁK, I. (2005) munkája. Vizsgálataikban szurokfű és lestyán minták aromáját elemezték a feldolgozási módok függvényében és bemutatták, hogy a jelválasz adatok feldolgozásának hatékony módja a főkomponens-analízis és a diszkriminancia analízis együttes alkalmazása. Mivel a diszkriminancia analízis alapgondolata az egyes vizsgálati csoportok mérési adatainak olyan transzformációja, amely maximális különbségképzésre alkalmas, azt javasolták, hogy a főkomponens analízis után, az adatok finomszerkezetének megállapítása érdekében célszerű a diszkriminancia analízis alkalmazása. Eredményeikre építve elsősorban a Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Karán egyre több kutatási eredmény született. Dohánynövények fermentációja során bekövetkező változásokat detektáltak SZÁNTAI-KŐHEGYI és munkatársai (2005) és ugyanők publikálták eredményeiket kávéfajták azonosítására végzett kísérleteikre vonatkozóan (SZÁNTAI-KŐHEGYI et al, 2007)

2.4. Immerzióval előállított rozmariongolaj vizsgálatai során szerzett tapasztalatok

A Bevezetőben már említettek szerint az immerzióval előállított olajokra vonatkozóan csupán néhány kutatási eredmény áll rendelkezésre. Ezek között figyelemre méltó De FELICE, M és munkatársai (1993) munkája. Kísérleteik célja annak tanulmányozása volt, hogy a napraforgó étolajban áztatott egyes fűszernövények milyen mértékben befolyásolják az olaj oxidációs stabilitását. Összesen tíz féle fűszernövényt, babérlevelet, bazsalikomot, borsosmentát, oreganot, petrezselyem levelet, rozmaringot, zsályát, fűszerpaprikát, vöröshagymát és fokhagymát az olajra számított 2 % tömegarányban áztattak 16 héten keresztül szobahőmérsékleten és hetente mérték az oxidációs folyamatokra jellemző peroxidszámot, valamint az UV abszorbanciát 232 nm-en. Megállapították, hogy a tíz fűszernövény közül a babérlevél bizonyult a leghatásosabb antioxidáns anyagnak, ezt követte a rozmaring. Közleményük alapján az alábbiakban a rozmaringra vonatkozó mérési eredményeket foglalom össze az 4.táblázatban.

4.táblázat: Rozmaring áztatásával készült olaj peroxidszám hányadosa és UV abszorbancia hányadosa

Áztatás időtartama (hét)	Peroxidszám hányados (Rozmaringos olaj peroxidszáma/kontroll peroxidszáma)	UV abszorbancia hányados (Rozmaringos olaj UV abszorbanciája/kontroll abszorbanciája)
5	0,71	0,83
10	0,56	0,55
16	0,56	0,46

Az 4. táblázat adatai alapján látható, hogy a rozmaring áztatásával készült olaj peroxidszáma és UV abszorbanciája is a kontrollhoz képest kisebb értékeket mutat és az áztatási idő növelésével ez az arány még kisebb lesz. Ezek szerint az oxidációs folyamatok a rozmaringos olajban kisebb mértékben zajlottak le, mint a kontrollban, ami jelzi a rozmaring antioxidatív hatásának érvényesülését. Az is megfigyelhető, hogy a csökkenés mértéke az áztatás 10. és 16. hete között kisebb, mint az első, illetve a második öt hétben.

A kísérlet további szakaszában a fűszerek áztatásával készült olaj oxidációs stabilitását összehasonlították a BHT-val 0,02 %-ban kezelt, valamint az ugyanilyen arányban BHA-val kezelt olaj oxidációs stabilitásával. Az új kísérlet az előbbtől annyiban különbözött, hogy az áztatás időtartama 7 hét volt, és hőmérséklete 35°C. A rozmaring tömegarányát 2,5 %-ra növelték. Az eredményekből csak a rozmaringos olajra vonatkozó adatokat mutatom be a 5.táblázatban.

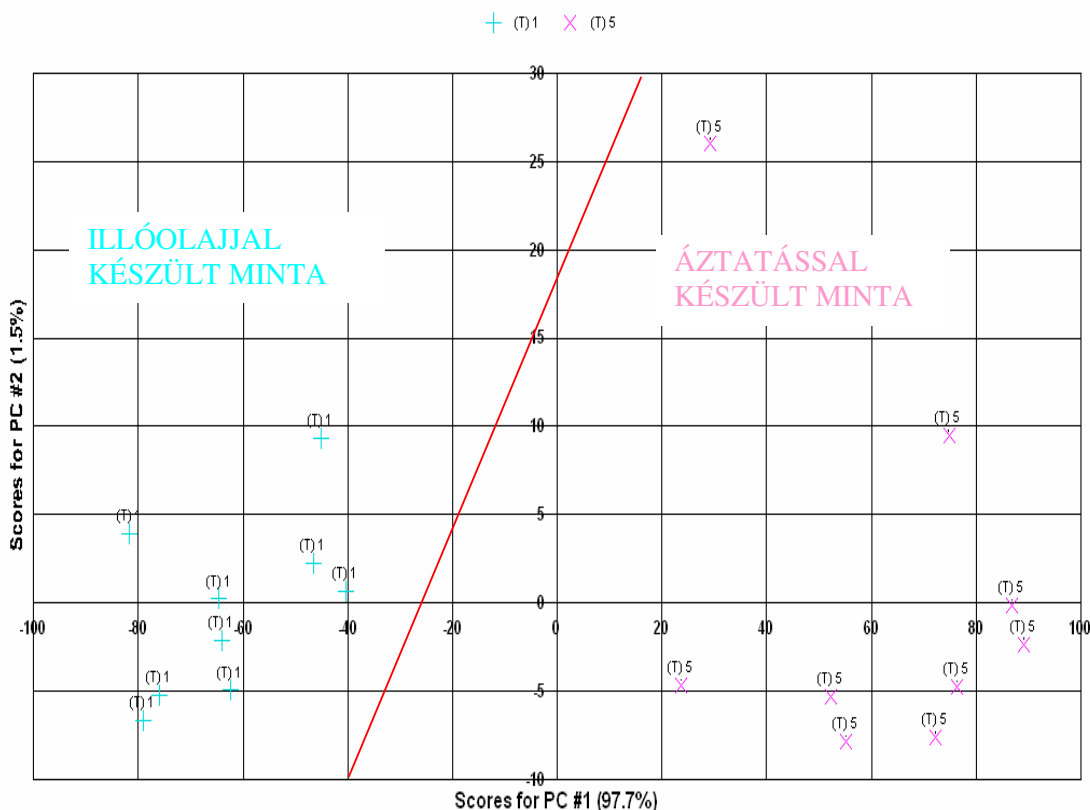
5.táblázat: Antioxidáns hatás összehasonlítása a rozmaringgal készült, valamint a BHT-val és a BHA-val kezelt minták és a kontroll között

Áztatási idő (hét)	Peroxidszám				UV abszorbanancia			
	Kontroll	Rozmaringos olaj	BHT-val kezelt	BHA-val kezelt	Kontroll	Rozmaringos olaj	BHT-val kezelt	BHA-val kezelt
0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,43	2,43	2,43	2,43
1	3,7	3,3	3,3	3,7	2,62	2,76	2,70	2,73
2	6,4	4,2	5,3	5,1	2,91	2,76	2,81	2,80
3	9,1	4,7	7,3	5,6	3,14	2,90	3,09	3,09
4	10,7	4,6	8,2	7,7	3,45	2,80	3,22	3,07
5	12,2	4,9	10,0	8,2	3,53	2,82	3,37	3,13
6	15,7	5,1	12,8	9,9	3,86	2,87	3,61	3,24
7	17,8	6,2	14,1	11,4	4,07	2,83	3,83	3,41

A 5. táblázat adatai alátámasztják a kutatócsoport megállapítását, mely szerint a rozmaring áztatásával készített olaj a BHT-t és BHA-t tartalmazó olajnál stabilabb oxidációs tulajdonsággal rendelkezik. Jóllehet számszerű eredményeik természetesen csak a kísérleti körülmények között érvényesek, a kétféle kísérlet egymást megerősítő eredményeket mutatott. Ezek szerint a rozmaring aktív anyagai közül az antioxidáns hatással rendelkezők az immerziós eljárással is átvihetők a napraforgó olajba és ott ki tudják fejteni hatásukat.

Jelen kutatási munka előkészítő fázisában előkísérletek sorozatát végeztem el. Ezek során építettem a De Felice munkacsoport eredményeire, amely szerint a 2 % körüli tömegarányban adagolt fűszer a napraforgó olaj oxidációs stabilitását kedvezően tudja befolyásolni. Megvizsgáltam azt is, hogy az immerzióval előállított olaj aromaképe és az ezzel ekvivalens mennyiségű rozmaring illóolaj adagolásával előállított olaj aromaképe eltér-e egymástól

Két mintát készítettem, az egyik olyan napraforgó olaj minta volt, amelyben 2 % tömegarányban 28 napon keresztül áztattam szárított rozmaringlevelet, a másik pedig olyan napraforgó olaj minta, amelybe a rozmaringdrogból vízgőzdesztillációval lepárolt illóolajat fecskendeztem. Mivel a rozmaring illóolajtartalma 1,4 % volt, ezért a 2% fűszernek megfelelően az illóolaj adagolása 28 mg/98g olaj értékben történt. A két minta aromaképét elektronikus orr műszerrel vizsgáltam (NST 33200 típus). Az 17. ábra a műszer jelválaszainak főkomponens analízissel történt feldolgozása során kapott aroma térképet mutatja be.



17.ábra: Az illóolaj adagolásával és a rozsmaring áztatásával előállított minták aromaképe

Az 17. ábrán az elektronikus orr jelválaszaiból számított első két főkomponens szerinti rendszerben vannak pozícionálva a vizsgált minták. Az ábrán jól látható, hogy a két minta az első főkomponens mentén különül el és két jól megkülönböztethető csoportba rendeződik, aszerint, hogy illóolaj adagolásával, vagy a fűszer áztatásával készült-e. Ez az éles elkülönülés arra engedett következtetni, hogy az illóolaj adagolásával és a fűszer áztatásával készült fűszerezett olaj aromája nem azonos, tehát a fűszearomával készített, és már a kereskedelemben is kapható olajok és a hagyományos készítést jelentő immerziós fűszerezett olajok nem tekinthetők azonos élelmiszernek. Feltételeztem tehát, hogy az immerzióval (áztatással) előállított olajok aromájának kialakításában nem csak az illó komponensek játszanak szerepet.

Ez az eddig még nem publikált eredményem segítette a kutatási célkitűzés megfogalmazását, amelyet a dolgozat következő fejezetében fogalmazok meg.

3. CÉLKITŰZÉS

A Bevezetőben már megfogalmazott általános célkitűzést a rendelkezésre álló és az előzőkben taglalt tudományos eredmények figyelembe vétele alapján az alábbiak szerint konkretizáltam.

1: Műszeres és humán érzékszervi mérések együttes értékelése alapján a rozmaring immerziójával ízesített napraforgó olaj aromafejlődésének leírása. Ezen belül annak tanulmányozása, hogy az aromakarakter hogyan függ össze az immerzió időtartamával és a felhasznált rozmaring tömegarányával. Célul tűztem ki azt is, hogy a hagyományos gázkromatográfiás és érzékszervi vizsgálatokon túl a humán érzékeléssel analóg módon működő elektronikus orr rendszert is használjam. Az eredmények alapján az áztatási paraméterek megválasztására kívántam javaslatot adni a termék élvezeti értéke alapján.

2. A rozmaringgal ízesített olaj oxidációs stabilitásának vizsgálata. Az oxidációs stabilitást a növényolajiparban általánosan használt intenzív oxidációs teszttel (Rancimat-teszt) szándékoztam mérni, illetve a rozmaring antioxidációs hatással rendelkező vegyületcsoportjának, a fahéjsav-származékoknak az olajba átkerült mennyiségével jellemezni.

3: A rozmaringgal ízesített napraforgó olaj aromaátvivő képességének vizsgálata. Ennek megállapítása érdekében sütési próbák végzése hasáburgonya és sertéskaraj felhasználásával és a sült minták humán érzékszervi elemzése.
Az eredmények alapján azoknak a mintáknak meghatározása és kiválasztása, amelyek alkalmasak arra, hogy a rozmaring jelleget megjelenítsék egyes ételekben.

4: A rozmaringgal fűszerezett napraforgó olaj hőstabilitásának elemzése.

A hőstabilitást a sütésre alkalmasnak minősített mintáknál a szokásos ipari sütési hőmérsékleten végzett hőterheléssel kívántam megállapítani. A hőstabilitást az elsődleges és másodlagos oxidációt jellemző értékekkel (peroxidszám, anizidinszám), valamint az olaj poláris frakcióinak mérésével jellemezni. -A napraforgóolaj értékes minor vegyületeinek stabilitásvizsgálata a fitoszterinek hőhatásra bekövetkező bomlásának megállapítása alapján. Az eredmények alapján megállapítani, hogy az immerzió során a napraforgó olajba jutott vegyületek alkalmasak-e az olaj oxidációs és hőstabilitásának növelésére.

Fenti mérési eredmények együttes figyelembe vétele alapján annak megállapítása, hogy az immerzióval előállított rozmaring ízesítésű napraforgó olaj vonatkozásában milyen gyártási kritériumok és felhasználási területek fogalmazhatók meg.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1 Anyagok

A kísérletekhez kereskedelmi minőségű és közvetlen a gyártótól (Bunge Zrt. Magyarország) beszerzett friss gyártású Vénusz márkanevű napraforgó olajat használtam. Az olaj főbb kémiai jellemzői az alábbiak voltak (a gyártó közlése szerint):

Zsírsavösszetétel: Linolsav (18:2) : 64 %
 Olajsav (18:1): 22 %
 Palmitinsav (16:0): 7 %
 Sztearinsav (18:0): 4 %
 Linolénsav (18:3): <1 %
 Arachinsav (20:0): <1 %
 Behénsav (22:0) : <1 %

Foszfatidok mennyisége: 10 mg/kg
 Összes tokoferol tartalom : 620 mg/kg
 Savszám : 0,6
 Peroxidszám: 1,2
 Anizidinszám: 0, 3
 Jódszám: 102

Az ízesítéshez szintén kereskedelmi minőségű és a forgalmazótól (Kotányi Hungária Kft) közvetlenül beszerzett szárított morzsolt rozmaring levélfűszert használtam. A rozmaring Tunéziából származott és az alábbi fontosabb jellemzőkkel rendelkezett:

Nedvességtartalom: 10 %
 Idegenanyag tartalom :0,1%
 Illóolaj tartalom: 2,4 v/v%

4.2 Kísérleti terv

Az előzőekben ismertetett négyes cél eléréséhez az alábbi kísérleteket állítottam össze.

Az aromakialakulás és –fejlődés tanulmányozásához 500-500 g napraforgó olajba rendre 0,5%, 1%, 1,5% és 2% tömegarányban szárított, morzsolt rozmaringlevelet adagoltam és szobahőmérsékleten, világosban tároltam 28 napon keresztül (a tömegarányt az egyszerűség kedvéért ott, ahol az érthetőséget nem zavarja, koncentrációnak is nevezem) A minták csomagolása 500cm³ térfogatú PET palack volt. A palackokat vízszintesen helyeztem el annak érdekében, hogy a rozmaring és az olaj ne rétegződjön, hanem minél egyenletesebben oszoljon meg a palackon belül. A méréseket az áztatás 1., 4., 7., 14., 21. és 28. napján végeztem el. A hat időpont és a négy fűszermennyiség összesen 24 mérési pontot eredményezett és mindegyik mérési ponthoz egy minta tartozott. A mérésekhez nem fűszerezett napraforgó olaj szolgáltatta a kontrollt, amit a fűszerezett olajokkal azonos mennyiségben, ugyanabban a tárolótérben helyeztem el. A vizsgálatok elvégzéséhez a mintákat leszűrtem, azaz a fűszerezett olajokról a rozmaringlevelet leválasztottam.

A mintákat humán érzékszervi és elektronikus orr rendszerrel végzett műszeres elemzésnek vetettem alá, majd ugyanezekkel a mintákkal elemeztem a fűszerezett olaj oxidációs stabilitását. Ehhez a növényolajiparban általánosan alkalmazott intenzív levegőztetési módszert (Rancimat-teszt) választottam amit a Módszerek résznél ismertetek. Az oxidációs stabilitás további jellemzésére a fahéjsav-származékok mennyiségét mértem mivel ezek általában jellemzők a rozmaring antioxidáns vegyületeire.

Az eredmények alapján kiválasztottam azokat a beállításokat (áztatási idő és fűszermennyiség), amelyek az aroma-kialakulás szempontjából jelentősnek bizonyultak és a kísérleteket ezekkel a mintákkal folytattam.

A zamatátvivő hatás tanulmányozását a következők szerint szerveztem meg. Az első kísérletsorozat eredményei alapján a fentiek szerint kiválasztott mintákkal sütési próbákat végeztem. Ezekből a beállításokból 5-5 liter mennyiségű mintát készítettem és a fűszerezetlen kontrollal együtt két különböző anyaggal, a hasábburgonyával és sertés hosszúkarajjal végeztem a sütést. A mintákat humán érzékszervi panel bírálta. A vizsgálatokra közvetlenül a sütés után került sor.

A rozmaringgal ízesített napraforgóolaj hőstabilitás-vizsgálatait az alábbiak szerint végeztem. A vizsgálatokra azok a beállítások kerültek, amelyek jó zamatátvivő hatást mutattak a második kísérletsorozat során. A stabilitást a kontrollal együtt végzett 180 °C hőmérsékletű, 2 óra és 6 óra időtartamú hevítés után vizsgáltam. A minták érzékszervi jellemzőit elektronikus orr rendszerrel mértem. Az olajok bomlását az összes poláros komponens mérésének segítségével, valamint a savszám, a peroxidszám és az anizidinszám mérésével jellemeztem. Az olaj értékes minorvegyületeinek változását a fitoszterinek vizsgálata alapján kívántam megállapítani.

4.3 Módszerek

Az alábbi, 6. táblázatban összefoglalom a kutatási célkitűzésekhez igazodó általam alkalmazott vizsgálati módszereket:

6.táblázat: A kutatási célok eléréséhez alkalmazott vizsgálati módszerek összefoglalása

Módszerek	Kutatási cél			
	Aromafejlődés vizsgálata	Oxidációs stabilitás vizsgálata	Zamatátvivő hatás vizsgálata	Hőstabilitás vizsgálata
	Elektronikus orr	Rancimat oxidációs teszt	Humán érzékszervi vizsgálat	Elektronikus orr
	Humán érzékszervi vizsgálat	Fahéjsav származékok mérése		Savszám mérése
	Headspace gázkromatográfiás vizsgálat			Peroxidszám mérése
				Anizidinszám mérése
				Poláris vegyületek mérése
				Fitoszterin bomlástermékek vizsgálata

A 6.táblázat szerinti négy kutatási cél négy, részben egymásra épülő kísérlet megszervezését jelentette. Ezek között sorrendben az első az aromafejlődés leírására szolgáló kísérlet volt, amelyet három mérési módszert foglalt magába. Ezek a módszerek ugyanazt a kérdésfelvetést három különböző szempont szerint válaszolták meg. Az elektronikus orr az objektív érzékszervi minősítést jelentette, a humán érzékszervi vizsgálat az elektronikus orr eredményeinek értelmezését szolgálta, a gázkromatográfiás mérések az aromahordozó komponensek jelenlétére adott felvilágosítást. Ezeket a módszereket a 4.3.1, a 4.3.2 és a 4.3.3 alpontokban ismertetem.

Logikailag a második az immerzióval készített fűszerezett olajok oxidációs stabilitásának megállapítása volt. Ezt valamennyi immerziós mintával és a kontrollal együtt elemeztem és két mérési módszert alkalmaztam. A Rancimat teszt a növényi olajok általában használt oxidációs vizsgálata, így ennek eredményei összehasonlítást tettek lehetővé a más növényolajokkal. A fahéjsav-származékok mérése pedig annak megállapítását szolgálta, hogy a rozmarin aktív anyagai vajon milyen mértékben felelősek a Rancimat-vizsgálat által mutatott eltéréseikért. Ezeket a módszereket a 4.3.4 és a 4.3.5 alpontokban ismertetem.

Az aromafejlődésben nyert tapasztalatok alapján kívántam meghatározni azokat az áztatási és fűszearány értékeket, amelyek alkalmasak arra, hogy megjelenítsék a fűszeraromát a velük sütött élelmiszerekben. A vizsgálatot háztartási körülmények között végzett sütést követő érzékszervi bírálatokkal végeztem. A sütés körülményeit és az érzékszervi vizsgálatok menetét a 4.3.6 alpontban ismertetem.

Az aromaátvivő hatás elemzésének eredményei alapján választottam ki azokat a mintákat, amelyek sütésre alkalmasak lehetnek és ezek hőstabilitásának meghatározását szolgálta a negyedik kísérlet. Ennek során a kiválasztott minták hőterhelését végeztem és elemeztem ennek hatását. A mérés kivitelezése az alábbiak szerint történt. A fűszerezett olajmintákból és a kontrollból 2-2 litert háztartási olajsütőbe (Tefal Versalio) töltöttem és 180°C hőmérsékletre melegítettem fel. A hőmérsékletet az olajba merülő hőmérővel ellenőriztem. Az olajsütő levegővel érintkező felülete 6,25 dm² volt, az olaj térfogata 2 dm³. Ennek megfelelően a felszín –térfogat arány 3,125 dm⁻¹. A hőterhelés időtartama 2 óra és 6 óra volt, amellyel egy rövidebb és egy hosszabb sütési ciklust kívántam szimulálni. A hőterhelés hatását egyrészt az olaj érzékszervi tulajdonságaiban bekövetkező változásra vonatkozóan kívántam elemezni, amelyhez az elektronikus orr elemzését vettem igénybe azért, mert az esetleges nem kívánatos aromaanyagok jelenléte egy humán panel objektivitását nehezítette volna. Ezen túlmenően a rutin analitikai mérések elvégzését is terveztem, ezek a savszám, a peroxidszám és az anizidinszám. Ezek a mérések az elsődleges és a másodlagos oxidációs folyamatokra is felvilágosítást adnak. A sütőolajokra vonatkozóan rendeletileg előírt határérték is létezik a poláris komponensek részarányára vonatkozóan. Az összehasonlítás érdekében ennek mérését is elvégeztem a hőstabilitás elemzése során. A növényolajok minorkomponensei között kiemelt jelentőségűek és a táplálkozásélettani kutatások újabb eredményei alapján az érdeklődés előterébe kerültek a növényi szterinek. Ezek hőbomlásának tanulmányozása, illetve a rozmarin aktív anyagainak a hőbomlásban játszott szerepének vizsgálata céljából mértem az összes fitoszterin illetve a fitoszterin-bomlástermékek mennyiségét a hőterhelésnek kitett fűszerezett és a kontroll olajban egyaránt.

A hőstabilitás elemzésére vonatkozó mérési módszereket a 4.3.7, 4.3.8, 4.3.9, 4.3.10 és a 4.3.11 alpontokban ismertetem.

4.3.1 Aromavizsgálat elektronikus orr rendszerrel

A műszeres méréseket NST-3320 típusú *elektronikus orral* végeztem. A mérésekhez tiszta referenciagázként szárítóoszlopon (szilika gél) és aktív szén oszlopon átáramoltatott környezeti levegő szolgált. A gázáramlás sebessége 50 cm³/perc volt. Az alapvonal felvétele 10 másodpercig tartott amit 60 másodperces mintagáz áramoltatása követett. A szenzorok regenerálódása 260 másodpercig tartott 60 másodperces öblítéssel. A mérés hőmérséklete 25°C volt. Az eredményeket a műszer érzékelőinek jelválaszai, mint alapadatok főkomponens-analízissel (NST Senstool Version 2.7.4.27.) és diszkriminancia-analízissel (SPSS 11.0) való feldolgozásával értékeltem. Ezek az adatfeldolgozási módszerek, mint jellegzetes alakfelismerési eljárások a szakirodalmi tapasztalatok alapján is alkalmasak bizonyultak az elektronikus orr eredményeinek feldolgozására, így ezek segítségével kívántam eredményeimből következtetéseket levonni.

A főkomponens analízis eredményeiből a minták varianciáját meghatározó független tényezők számára és jelentőségére lehetett következtetni, a diszkriminancia analízis pedig feltárta az adathalmaz belső szerkezetét azáltal, hogy a maximális szignifikáns különbség szerint képzett csoportokat az eredményekből.

4.3.2 Aromavizsgálatok érzékszervi panel segítségével

A méréseket 20 fős laikus (nem gyakorlott, de előzetes ismeretekkel rendelkező) bizottság végezte. A bírálatokat megelőzően a panel tagjainak lehetősége volt érzékszervi tapasztalatokat szerezni a rozmaringról és a napraforgó olajról. Először a szárított rozmaringfűszer illatát és ízét rögzítették közvetlen kóstolással, majd a napraforgó olaj illatát és ízét vizsgálhatták. A rozmaringnövény ízlelése során azonosították a később „keserű aromának” minősített tulajdonságot. Az előzetes tréning után következett a minták bírálata.

Az aromatizáló hatást az illat és az íz szerint elemezték. A mintákból egy kb 5 cm átmérőjű és 3,5 cm magas porcelán kóstolócsészébe öntöttem kóstolásnyi mennyiséget. Az illatot közvetlen szaglással, az ízt mokkáskanálból történt kóstolással elemezték. A minták között semleges ízhatású mozzarella sajtkarikák és szénsavmentes ásványvíz fogyasztására volt mód. Az értékelés során a bírálók egy 15 cm hosszú, beosztás nélküli skálán két véglet (semleges és erősen fűszeres) között pozícionálták az elemzett mintákat. Az érzékszervi vizsgálatok eredményeit a skálán a „semleges” végponttól mért cm-ben kifejezett távolsággal, mint bemenő adattal értékeltem ki. A különbségek megállapítását egyutas variancia-analízissel (ANOVA), majd ennek folytatásaként páros Welch-próbákkal értékeltem, ez utóbbiakat természetesen csak akkor, ha az ANOVA szignifikáns különbséget jelzett. A páros t-próbák helyett azért alkalmaztam Welch próbákat, mert nem tételezhettem fel a szórásnégyzetek azonosságát.

A strukturálatlan skálán mért értékeket ordinális skálára is transzformáltam, azaz rangszámokat készítettem annak érdekében, hogy a bírálók szubjektivitásából eredő belső szórást csökkentsem. Az így kapott rangszámokat homogenitását Kruskal-Wallis próbával, a páros összehasonlítást Wilcoxon teszttel végeztem el. A rangszámok esetén a kisebb érték a „semleges” végponthoz közelebb levő mintát jelentette.

A kiértékeléshez számos matematikai-statisztikai szakkönyv állt rendelkezésemre, közülük MESZÉNA, GY és ZIERMANN, M (1981) klasszikusnak számító könyvét használtam.

A bírálók a mintákat szövegesen is értékelték, amelynek elve az volt, hogy az előzetes felkészülés során megtárgyalt fogalmakat egy öt kategóriát tartalmazó szótárban összegeztem a bírálók egyetértésével. Ezek közül a fogalmak közül kellett aztán a bírálóknak kiválasztani a mintákra leginkább jellemzőket. A szöveges elemzés célja a fűszerezett olajról kialakult összbenyomás elemzése volt, ezért a szöveges kommentárok nem az illatra, vagy az ízre, hanem az érzékszervi jelleg egészére, az összbenyomásra vonatkozott.

A szöveges kommentárokból használt fogalmak gyakoriságait hálódigramon ábrázoltam. Ilyen módon érzékszervi „profil” tudtam rendelni az egyes mintákhoz. Ennek segítségével kívántam értelmezni az elektronikus orr által adott eredményeket. Mint a szakirodalmi adatok bizonyították, az elektronikus orr objektív módon képes érzékelni az egyes minták közötti különbségeket, de azok jellegéről értelemszerűen nem tud információt szolgáltatni. A műszeres és a humán vizsgálatok együttes alkalmazása azonban erre lehetőséget nyújt, ami a kísérleteim egyik fő célja volt.

4.3.3 Aromavizsgálat headspace gázkromatográfiás módszerrel (SPME)

Az alkalmazott berendezések típusa:

Headspace Sampler: Agilent 7694 E

GC: Agilent 6890N + 5973 MSD

alkalmazott oszlop: HP-5MS (30m x 0,25 mm x 0,25 μ m)

Headspace körülmények: 45 perc inkubálási idő 80 C-on (bemért minta: 2 cm³ olaj, ill. 2 g fűszer)

GC-s körülmények:

Kezdeti kemence hőmérséklet: 40C, 5 fok/perc felfűtés 150C-ig, 5 perc hőm.tartás, majd 25 fok/perccel 250C-ig és 5 perc hőm. tartás, (de ez a második lépés csak az oszlop tisztítása miatt)

vivőgáz: Hélium

Detektálás: MSD, azonosítás Nist2002 adatbázisból.

4.3.4 Rancimat oxidációs vizsgálat

A növényolajiparban általánosan használt forszírozott oxidációs elemzést Rancimat 743 típusú berendezés segítségével végeztem. A mérés során a 3g tömegű felhevített mintán meghatározott sebességgel levegőt kell átáramoltatni, majd a minta fölötti légtérbe jutó oxidációs bomlástermékeket desztillált vízbe vezetni. A megkötődő oxidációs vegyületek a desztillált víz vezetőképességét az oxidáció mértékével arányosan változtatják meg. A desztillált vízbe merülő szenzor a vezetőképesség időbeli változását észleli és jelként továbbítja egy adatgyűjtő egységbe. A kiértékelés a vezetőképesség-idő függvény alapján történik. A mintákon átáramoltatott levegő áramlási sebessége 20 dm³/óra, a minta hőmérséklete 120°C volt. A berendezés 8 minta egyidejű vizsgálatát tette lehetővé. A műszer beépített értékelő programja segítségével az oxidációs stabilitást az un. indukciós idővel jellemeztem. Ez az érték a desztillált víz vezetőképességének időbeli változását leíró függvény második deriváltjának maximumához tartozó időpont órában kifejezve. Az indukciós idők alapján kétváltozós regresszió-analízist végeztem annak érdekében, hogy kvantitatív módon is leírjam az áztatási időnek, valamint a fűszerkoncentrációnak az oxidációs stabilitásra gyakorolt hatását.

4.3.5 Fahéjsav-származékok vizsgálata

A hidroxifahéjsav-származékok mérését a Magyar Gyógyszerkönyv (Ph.Hg.VII) előírásai alapján végeztem. A mérés elve a megfelelően előkészített minta abszorbanciájának mérése 505 nm-en. Az abszorbancia (A) értékéből a rozmarinsavban kifejezett hidroxifahéjsav-származékok mennyiségét az alábbi képlet szolgáltatja:

$$R = 2,5 \cdot A/m$$

, ahol R hidroxifahéjsav mennyisége %-ban
 A az abszorbancia 505 nm-en mért értéke
 m a minta tömege g-ban

4.3.6 Érzékszervi vizsgálat az aromaátvivő hatás megállapítására

Az aromaátvivő hatás elemzését ugyancsak 20 fős bizottság végezte. A minták sütésének körülményei az alábbiak voltak. A sütéshez háztartási olajsütőt használtam (Tefal Versalio típus). A sütés hőmérséklete 180°C volt. Ezt az értéket a berendezésen be lehetett állítani, de a hőmérsékletet az olajba merülő hőmérő segítségével is ellenőriztem. A sütés időtartama 5 perc volt, ezután a mintákat kóstolótálakba helyeztem. A hasáburgonya és a karaj sütésénél egyaránt háromszög-próbákat végeztem (MOLNÁR már idézett kézikönyvében leírtak szerint) annak érdekében, hogy megállapítsam a fűszerezetlen kontrolltól, valamint a kezelt minták egymástól való eltérését. A bírálók az egyes kódolt mintákból 5-5 g mennyiséget kóstoltak. A háromszögpróba alapkérdése a minták közötti különbség észlelése volt. Ezen túlmenően szövegesen értékelték az egyes mintákat három kategória szerint : semleges zamat, fűszeres zamat és rozmaringos zamat. A kiértékelést a szakirodalomban közölt szokásos módon végeztem (MOLNÁR, P. 1995)

A nagy mennyiségű vizsgálat szükségessé tette, hogy a bírálatok között hosszabb, több órás szünetet tartsak. Semlegesítő anyagként a bírálók szénsavmentes ásványvizet fogyaszthattak.

4.3.7 Poláris komponensek vizsgálata

A poláris komponensek meghatározása az MSZ ISO 8420:1993 szabvány szerint történt. A meghatározás alapelve: oszlopkromatográfiás szétválasztással elválasztjuk a hevített zsíradékokban képződő poláros komponenseket (mono- és digliceridek, szabad zsírsavak) az apoláris trigliceridektől. Az apoláris frakciót eluáljuk és tömegét meghatározzuk, a poláris komponensek az oszlopon maradnak. A poláris frakciót számítással határozzuk meg: a bemért tömegből kivonjuk az apoláris komponensek mennyiségét.

Oszloptöltet: Merck 0,063-0,200 mm szilikagél 5% (m/m) víztartalomra beállítva
Eluáló oldószer: petroléter (40-60 °C)- dietiléter 87:13 v/v elegye

4.3.8 Savszám meghatározása

A mérést az érvényes hazai szabvány (MSZ 3633-81) alapján végeztem. A mérés szerint adott mennyiségű (kb. 5 g) vizsgálandó olajat etil-alkohol/etil-éter 1:1 v/v oldószerben oldunk és a szabad zsírtartalmat fenolftalein indikátor mellett 0,1 n KOH-val mérőoldattal közömbösítünk. A savszámot az alábbi képlettel számoljuk.

$$S = (56,1 \cdot N \cdot V) : m$$

,ahol S : savszám

N : az alkoholos KOH mérőoldat molaritása

V : a titrálásnál mért KOH fogyása cm³-ben

M : a bemért olaj tömege g-ban

4.3.9 Peroxidszám meghatározása

Az elsődleges oxidációs folyamatokra jellemző peroxidszám meghatározását az érvényben levő szabvány szerint végeztem (MSZ 19823-81). A mérés lényege, hogy a zsíradékban keletkező peroxidokat keményítő-indikátor mellett nátrium-tioszulfáttal titráljuk a jódfelesleg közömbösítéséig. A peroxidszám a KI-ből felszabaduló jód g-ban megadott mennyisége az alábbi képlet szerint számolva:

$$P = (10^3 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)) : m$$

,ahol P : peroxidszám

N : a nátrium-tioszulfát oldat normalitása

V₁: a mérőoldat fogyása a mintában cm³-ben

V₂: a mérőoldat fogyása a vakpróba során cm³-ben

m : a minta tömege g-ban

4.3.10 Anizidinszám meghatározása

A mérést az MSZ 7011-80 szabvány előírásai szerint végeztem. A zsiradékokban oxidáció útján keletkezett telítetlen aldehidek izooktán oldatban p-anizidin jégecet oldatával sárgás termék képződése mellett reagálnak. A reakciótermék vakpróbával szemben 350 nm-nél mért abszorbanciája alapján számított anizidinszám az aldehidek mennyiségére, így a másodlagos oxidációs folyamatok mértékére jellemző. Az anizidinszám kiszámítására szolgáló képlet:

$$A = (25 \cdot 1,2 \cdot /A_1 - A_2/) : m$$

,ahol A: anizidinszám

A_1 : az anizidinnel reagált olaj abszorbanciája

A_2 : a vakpróba abszorbancia értéke

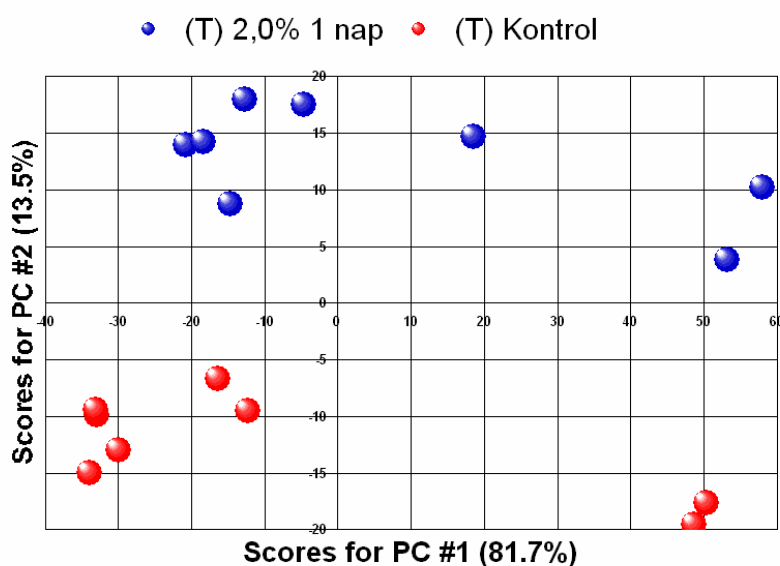
M : a vizsgált olaj tömege g-ban

4.3.11 Fitoszterinek vizsgálata

Az olajmintákat közvetlen elszappanosításnak vettem alá metanolban oldott 1M NaOH oldattal. Az el nem szappanosítható részt diizopropil-éterrel vontam ki, majd vákuum alatt az oldószert elpárologtatva a maradékot kloroform-metanol 1:1 térfogatarányú oldatába vittem. Ezután vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel elemeztem a mintákat. Az réteg Sil G F₂₅₄ (Merck) volt, eluálószerként heptán-etilacetát szolgált (1:1 térfogatarány). A réteget 85cm³/l foszforsavban oldott 100 g/l CuSO₄ · 5 H₂O oldattal permeteztem és a vegyületeket standard felvitele mellett azonosítottam. A mennyiségi kiértékelés enzimreakció után végzett spektrofotometriás elemzés alapján történt.

koncentrációnál az áztatás első napján még nem jelenik meg olyan aroma-módosulás, amit az elektronikus orr észlelni tudott volna, azaz valamelyik főkomponens (tengely) mentén határozottan elkülönülő csoportokba rendezte volna a mintákat.

A 19. ábra a 2 %-os tömegarányú rozmaring egy napos áztatása után az elektronikus orral mért eredményeket mutatja be. A jelölések értelme a 18. ábrának megfelelően van feltüntetve. Az ábra az előzőhöz hasonlóan az első két főkomponens szerinti értékelést mutatja be. A piros jelek a kontrollra, a kék jelek a fűszerezett mintára vonatkoznak.

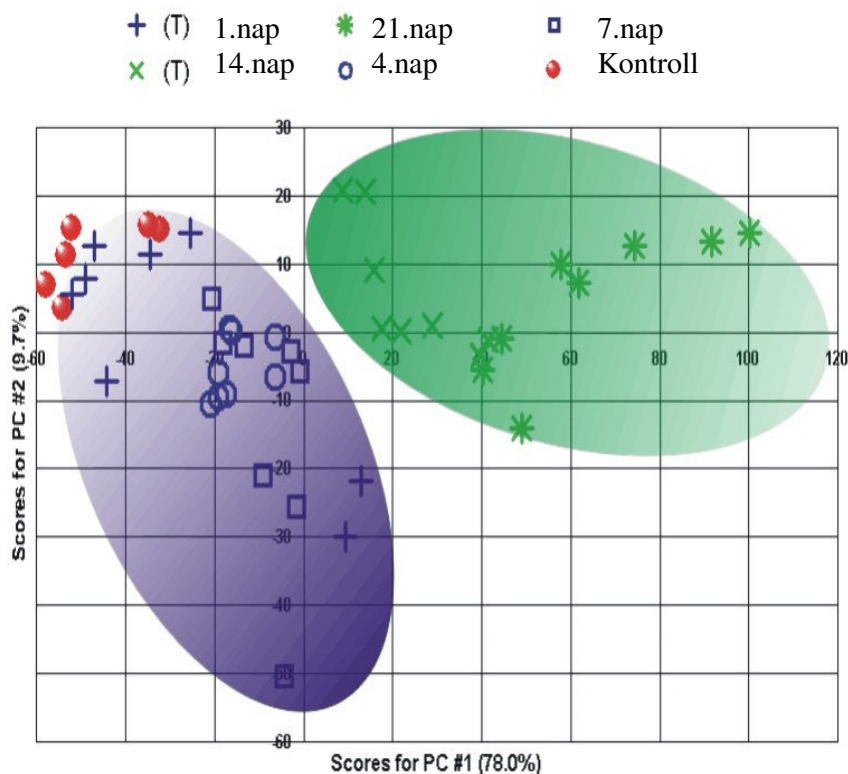


19.ábra: A 2% rozmaringgal készült minta és a kontroll aromagramja az áztatás 1. napján

A mérési pontok elhelyezkedéséből jól látható, hogy a kontroll és a fűszeres minta egymástól határozottan elkülönül. Az elkülönülés a második főkomponens szerint figyelhető meg. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a nagyobb koncentrációban áztatott rozmaring már egy nap után is határozott módosulást eredményezett az elektronikus orr jelválaszaiban, következésképpen a minta aromájában.

Az aromafejlődés menetének bemutatását a következőkben az azonos koncentrációkra vonatkozó, az áztatási periódus különböző időpontjaiból származó eredményekkel szemléltetem.

A következő, 20. ábra a 0,5 %-ban adagolt rozmaring áztatása során kapott eredményeket mutatja be. Az ábrán a kontroll mellett az áztatás 1., 4., 7., 17. és 20. napján mért eredmények főkomponens-analízissel történt feldolgozása látható.

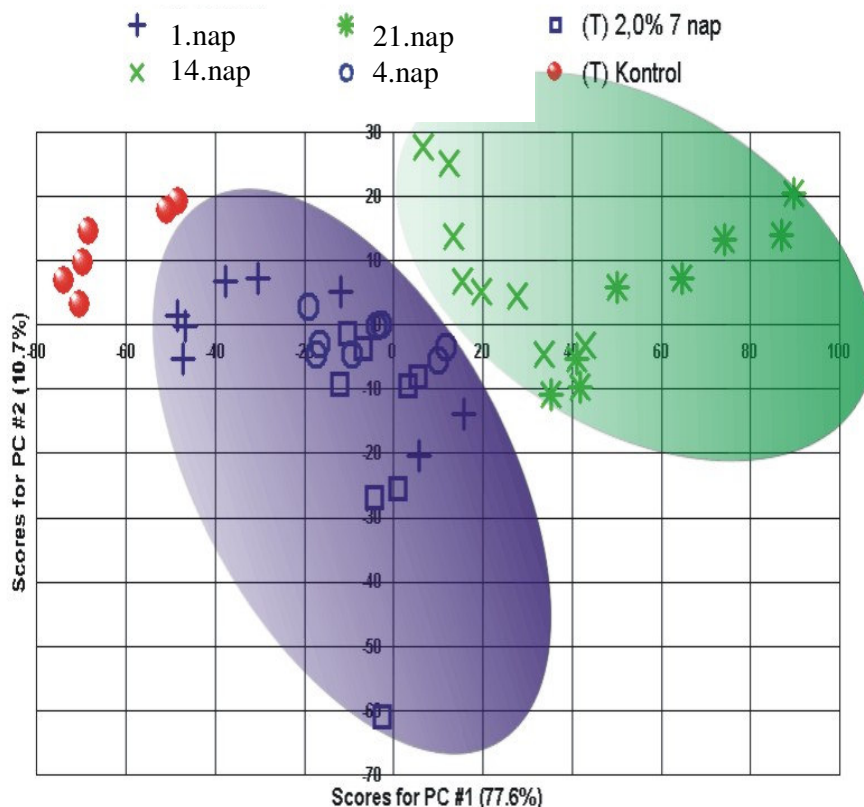


20.ábra: A 0,5 % rozmaringgal készült minta aromagramja az áztatás teljes időtartamára vonatkozóan

Az egyes mérési eredmények összefüggéseinek jobb szemléltetése kedvéért eltérő színezést alkalmaztam. A 20. ábrán jól látható, hogy a kontrollhoz közel eső egy napos áztatásra vonatkozó eredmények (kék kereszt), valamint az ugyancsak késsel jelölt 4. és 7. napi eredmények többé-kevésbé összefüggő halmazt alkotnak, mindenesetre elkülönülnek a zölddel jelölt 14. és 21. napi mérési pontoktól. Ez a két, egymástól elkülönülő csoport

jelenléte arra utal, hogy az áztatási idő előrehaladtával egy kezdeti és egy másodlagos aromacsoport alakul ki az olajban. Az egyes csoportokon belül a mérési pontok többkevesebb átfedést mutatnak egymással.

Ugyanezzel a jelenséggel találkoztam a többi koncentráció esetén is. Szemléltetésül a következő, 21. ábrán a 2%-os minták eredményeinek időbeli alakulását mutatom be. A jelölések megegyeznek az előző ábra jelöléseivel.

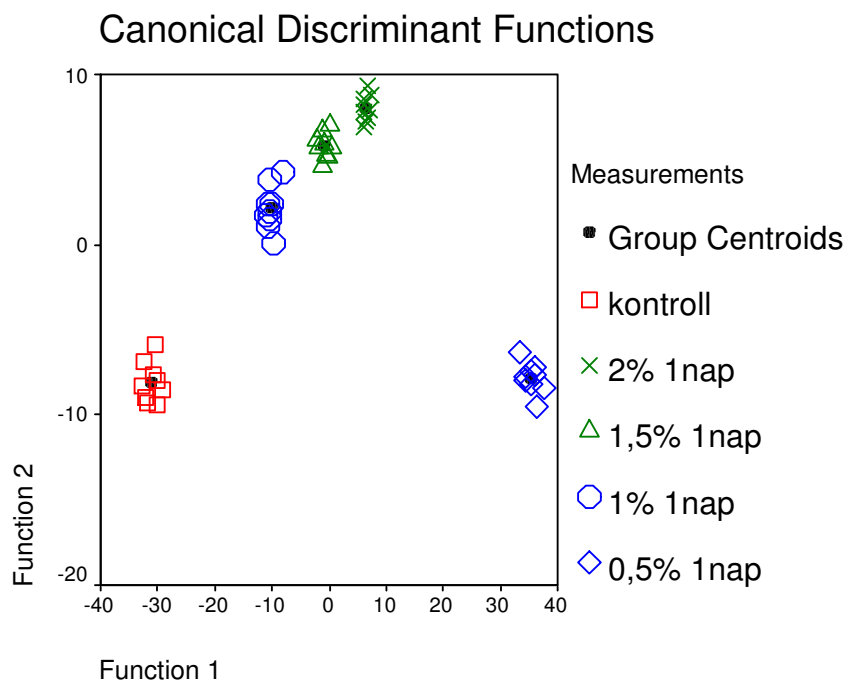


21.ábra: A 2 % rozmaringgal készült minták aromagramja az áztatás teljes időtartamára vonatkozóan

A mérési eredmények két csoportba rendeződése itt is megfigyelhető és ezek alapján tendenciózusnak mondható az a jelenség, hogy a rozmaring áztatása során-az adagolt fűszermennyiségtől függetlenül- az időben két karaktertípus mutatható ki az elektronikus orr jelválaszainak elemzése során. Az elkülönülés az áztatás első hete után kezd kialakulni.

Az eredményeket más szempontból csoportosítva, arra igyekeztem választ találni, hogy az áztatás azonos időpontjában az egyes koncentrációk egymáshoz képest milyen jellegű elkülönülést mutatnak. A tapasztalt jelenség szemléletesebben mutatható be a jelválasz-adatok diszkriminancia analízissel történt feldolgozása alapján. A 22. ábrán az egyes fűszerkoncentrációkra vonatkozó mintáknak az áztatás első napján mért eredményei láthatók. Az

ábra feliratai közül a „Canonical Discriminant Functions” jelöli azokat a mesterséges változókat, amelyeket a kiértékelő program hozott létre annak alapján, hogy az egyes mérési csoportok között a maximális különbség adódjon. A „Group Centroids” megnevezés a csoportátlagokat jelöli.

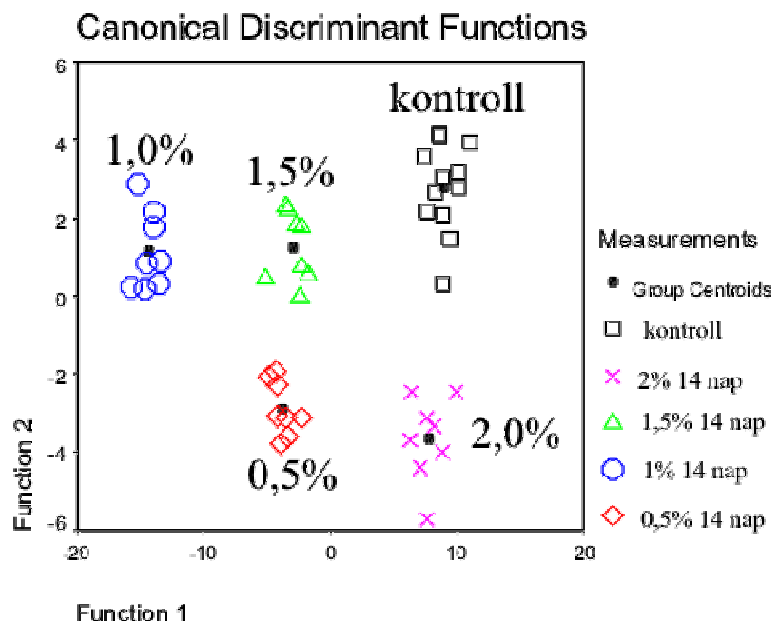


22.ábra: A különböző mennyiségű rozmaringgal készült minták és a kontroll aromagramja az áztatás első napján

A 22. ábrán látható, hogy az áztatás első napján már valamennyi fűszerezett minta elkülönült a kontrolltól. Megfigyelhető, hogy az 1,0%-os, 1,5 %-os és a 2 %-os minták azonos irányban rendeződnek, mégpedig a növekvő koncentráció szerint a kontrolltól egyre távolabb. Ez az eredmény jelzi, hogy olyan módosulásról van szó, ami a fűszer koncentrációjával van összefüggésben. Bár a 0,5 %-os minta is a kontrolltól eltérő helyre van pozicionálva, helyzete szerint nem követi a többi mintát. Ez arra utal, hogy a matematikai műveletek segítségével ugyan kimutatható volt, hogy ez a kis koncentráció nem alkot homogén csoportot a kontrollal, a különbség azonban nem követi a koncentráció szerinti elkülönülés tendenciáját.

Az áztatás további szakaszában a minták egymáshoz képesti helyzete tovább módosult.

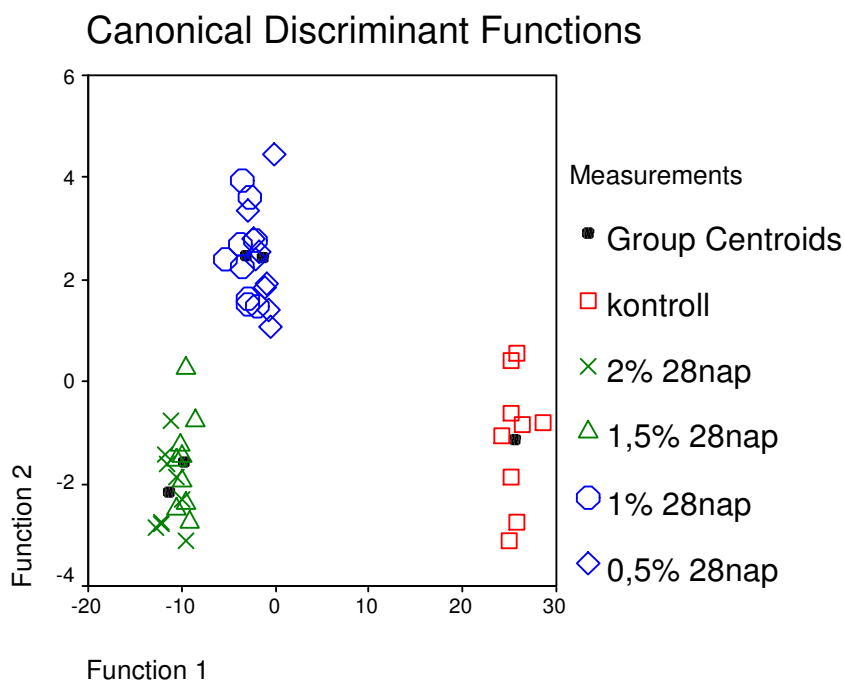
A 23. ábra a 14. napon mért eredmények diszkriminancia analízissel történt feldolgozását mutatja be. A jelölés megegyezik a 22. ábrára vonatkozókkal.



23.ábra: A különböző mennyiségű rozmaringgal készült minták és a kontroll aromagramja az áztatás 14. napján

Az ábrán látható, hogy az 1. napi áztatás elemzése során tapasztalt tendencia felborult. A matematikai módszer alapján az egyes minták mérési eredményei élesen elkülönülnek egymástól, de ebben az elkülönülésben tendencia nem mutatható ki. Az elektronikus orr érzékelői által adott jelválaszok nem voltak összefüggésbe hozhatók a minták koncentrációival. Ennek hátterében további aromamódosulás tételezhető fel.

Az aromamódosulás időbeli lefolyásának további alakulása a 24. ábrán látható. Itt az áztatás végén mért eredmények feldolgozását mutatom be ugyancsak diszkriminancia analízis segítségével.



24.ábra: A különböző mennyiségű rozmaringgal készült minták és a kontroll aromagramja az áztatás 28. napján

A 24. ábrán jól látható, hogy az áztatás 28. napján a minták rendeződése ismét szisztematikus lett. A mérési pontok pozícionálása alapján a kontrollhoz képest két csoport volt jól elkülöníthető. Az egyik a kisebb (0,5 % és 1% fűszerkoncentrációjú), a másik a nagyobb (1,5 % és 2% koncentrációjú) mintákat foglalta magába. Az elkülönülés, illetve a csoportképződés tehát a minták koncentrációjával volt összefüggésbe hozható.

Összefoglalóan tehát azt állapítottam meg, hogy az elektronikus orr rendszer kimutatta, hogy az áztatás kezdetén csak a nagy koncentráció okoz markáns változást az aromával összefüggésbe hozható jelválasz adatokban, és ez a változás az időben két, eltérő karakter megjelenését eredményezi. Az adagolt fűszer aromaképző hatása kezdetben tendenciózus, majd átrendeződés után két, jól azonosítható csoportba rendezhető.

Tekintve, hogy a műszeres mérés csak a különbségeket mutatta ki és nem értelmezte azokat, a korrekt interpretációt a humán érzékszervi vizsgálatok eredményei alapján igyekeztem levonni.

5.1.2 Érzékszervi vizsgálatok

Az érzékszervi vizsgálatokat a Módszerek című fejezetben leírt módon végeztem el. Első értékelési szempontom az volt, hogy a bírálók a minták illatának és ízének intenzitását a kontroll mintához képest különbözőnek ítélték-e meg. Az intenzitást mérő strukturálatlan skála adataiból a már hivatkozott fejezet szerinti adatok egyutas variancia-analízissel történt feldolgozásának eredményeit az alábbiakban ismertetem. A vizsgálat megszervezését megalapozó kérdésfelvetés úgy szólt, hogy az áztatás egyes időpontjaiban a különböző fűszerkoncentrációk a fűszerezetlen kontrollal együtt homogén sokaságnak értelmezhetők, vagy sem. Ez a kérdés a klasszikus egyutas variancia-analízissel válaszolható meg és az eredményeket a 7. táblázat foglalja össze.

7.táblázat: Az érzékszervi vizsgálatok szignifikancia-táblázata

	1.nap	4.nap	7.nap	14.nap	21.nap	28.nap
Illat	**	**	**	*	**	**
Íz	Ø	**	**	*	**	*

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns

* szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A táblázat azt mutatja, hogy a bírálók értékelése alapján a minták illata már az áztatás első napjától kezdve sem tekintető azonos sokaságból származónak, a fűszerezetlen kontrollt is figyelembe véve. A megállapításra vonatkozó szignifikancia-szint csaknem minden mérési pontra vonatkozóan meglehetősen kicsi, 5 % volt. Érdekes jelenségnek ítéltető, hogy a homogenitás elutasítására vonatkozó ítélet az áztatás második hetében (14.nap) nagyobb tévedési valószínűségűek voltak.

Az íz vonatkozásában az a szembetűnő, hogy az áztatás első napján a bírálók értékelései között nem lehetett (a tévedési valószínűség adott szintjein) szignifikáns különbséget kimutatni.

A negyedik és a hetedik napon azonban már erős szignifikáns különbség volt kimutatható a minták között. A különbségtétel szignifikanciája ebben az esetben is csökkent az áztatás 14.napjára és új jelenséggé a teljes immerziós periódus végére, a 28. napra.

Az egyes minták, azaz a különböző fűszermennyiséggel készített olajok érzékszervi tulajdonságai közötti különbségeket páros Welch-próbákkal elemeztem. Az eredményeket szignifikancia-táblázatokba foglalva mutatom be. A 8. táblázat az áztatás első napja után végzett bírálatok illatra vonatkozó eredményét mutatja be.

8. táblázat: Az illatra vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az immerzió 1. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	Ø	*	*	**
0,5%		-	Ø	*	**
1,0%			-	*	**
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns

* szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 8.táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a kontrollhoz képest a 0,5%-os minta kivételével valamennyi szignifikáns különbséget mutatott. A szignifikanciaszint erősebb lett a 2%-os minta esetében. A kisebb koncentrációjú minták egymástól szignifikánsan nem különböztek és a két nagyobb koncentrációjú minta között is gyengébb, 10%-os tévedési valószínűségű különbség volt csak kimutatható. Jellegzetesen határozott különbséget valamennyi mintától a 2 %-os fűszermennyiséggel készült olajnál tapasztaltam.

Az íz bírálata során szerzett eredmények minták közötti páros összehasonlítását ugyancsak Welch-próbákkal elemeztem. A statisztikai adatfeldolgozás gyakorlatában csak akkor folytatják a variancia-analízist páros összehasonlítással, ha a variancia-analízis szignifikáns különbséget mutat. Ennek alapján az ízre vonatkozóan nem lenne indokolt az első napi mérési eredményekre a páros összehasonlítást elvégezni, mégis szükségesnek ítélttem ebben az esetben is alkalmazni a Welch-próbákat, mert a minták közötti különbségek tendenciájáról hasznos információk szerzését reméltem. Az első nap után végzett bírálatok páros összehasonlítása során a következő, 9. táblázatban összegzett eredményeket kaptam.

9. táblázat: Az ízre vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az immerzió 1. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	Ø	Ø	*	*
0,5%		-	Ø	Ø	*
1,0%			-	Ø	*
1,5%				-	Ø
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns
 * szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel
 ** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

Az eredményekből kitűnik, hogy a kontrolltól az íz vonatkozásában csak a két nagyobb koncentrációjú minta, az 1,5%-os és a 2 %-os különbözik szignifikánsan. A minták egymás között általában nem mutattak szignifikáns különbséget, csupán a 2 %-os minta bizonyult statisztikusan is különbözõnek a többi fűszerezett mintától.

A 7. és a 8. táblázatban bemutatott eredmények azt jelzik, hogy az illathoz képest az íz lassabban alakul ki, a változások intenzitása csekélyebb mértékű. Megmutatkozott az is, hogy a 2 %-os minta már az áztatás első napja után is jellegzetes, illatban és ízérzetben is kimutatható karakterre tett szert.

Az érzékszervi tulajdonságok alakulásában jellegzetesnek mutatkozott az elektronikus orr segítségével végzett mérések alapján az áztatás középső szakasza. Az egyutas varianciaanalízis eredményei szerint is a minták együttes összehasonlítása módosult erre az időre. Ennek a jelenségnek a további elemzésére mutatom be az áztatás 14. napján végzett bírálatok eredményeit a minták közötti páros összehasonlítással. Az eredményeket az előzőkkel analóg módon adom meg a 10. táblázatban.

10. táblázat: Az illatra vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 14. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	*	*	*	*
0,5%		-	Ø	*	*
1,0%			-	*	*
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns
 * szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel
 ** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 10.táblázat adatai alapján látható, hogy az immerzió második hetének végére a kontroll és a fűszeres minták közötti illatban érezhető különbség szignifikáns maradt, jóllehet a szignifikancia szintje változott. Míg az áztatás kezdetén általában 5 %-os szinten lehetett a differenciákat állítani, addig a második hétre ez módosult. A minták egymáshoz képest 10 % tévedési valószínűséggel különböztek, ami jelzi, hogy a bírálók értékítéleteinek belső szórása növekedett.

Az íz vonatkozásában végzett páros összehasonlítás eredményei hasonlóan alakultak. A számítások alapján a 11. táblázatban bemutatott szignifikancia-táblázatot állítottam össze.

11. táblázat: Az ízre vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 14. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	*	*	*	*
0,5%		-	Ø	*	*
1,0%			-	*	*
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns
 * szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel
 ** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A táblázatban szereplő adatokból látható, hogy egyetlen összehasonlítást kivéve, a fűszerezett olajminták a kontrolltól és egymástól is különböztek, de ezt a különbséget csak 10% tévedési valószínűség mellett lehetett megállapítani. Ennek háttérében-hasonlóan az illatnál tapasztalható- az egyes bírálatok megnövekedett belső szórása van.

Az áztatás végére tapasztalt aromamódosulás további elemzését szolgálta az érzékszervi vizsgálatok eredményeinek páros összehasonlítása. A 12. táblázat az áztatás 28.napját követő bírálat illatra vonatkozó eredményeit foglalja össze

12. táblázat: Az illatra vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 28. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	**	**	**	**
0,5%		-	Ø	**	**
1,0%			-	**	**
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns
 * szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel
 ** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A páros összehasonlítás eredményeiből kitűnik, hogy a fűszeres minták és a kontroll közötti különbségek erőteljesebbek lettek, amit a szigorúbb szignifikancia szintek is bizonyítanak. Egyedül a 0,5 %-os és az 1%-os minta között nem lehetett statisztikusan is bizonyítható különbséget kimutatni. A 2%-os és az 1,5 %-os minta összehasonlításában is csökkent a különbség állításának konfidencia szintje (nőtt a tévedés valószínűsége 5%-ról 10%-ra). Fenti két megfigyelés összhangban van az elektronikus orr rendszerrel végzett mérések tapasztalataival, amely szerint az áztatás végére két csoportba rendeződtek a minták: a két kisebb és a két nagyobb koncentrációjú minta alkotott egy-egy csoportot. A 13. táblázatban az ízre vonatkozó páros összehasonlítás eredményeit foglalom össze.

13. táblázat: Az ízre vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 28. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	**	**	**	**
0,5%		-	Ø	*	**
1,0%			-	*	*
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns
 * szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel
 ** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 13.táblázatban szereplő szignifikancia-szintek azt mutatják, hogy az íz vonatkozásában a fűszerezett olajok és a kontroll közötti különbség változatlanul éles maradt, de a fűszerezettek egymástól való különbsége csak nagyobb tévedési valószínűséggel volt megfogalmazható.

Lényegében ugyanezt az eredményt kaptam akkor is, amikor a bírálók értékelését sorrendi skálára transzformáltam. A rangszámok homogenitására vonatkozó Kruskal-Wallis próba eredményeit a 14. táblázatban mutatom be.

14.táblázat: A rangsorolások bírálati eredmények szignifikancia-táblázata

	1.nap	4.nap	7.nap	14.nap	21.nap	28.nap
Illat	**	**	**	*	**	**
Íz	Ø	*	*	*	**	**

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns
 * szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel
 ** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 14. táblázatban levő eredmények azt mutatják, hogy az illat megítélésében a bírálók egyértelműen érzékelték a minták közötti különbségeket már az áztatás kezdetétől számítva. Ebben a számítási módban is megmutatkozott az ítélet bizonytalanságának növekedése a 14. napon. Az íz bírálati eredményeit tekintve az állapítható meg, hogy az áztatás kezdetén a bírálók értékelése között nem lehetett szignifikáns különbséget kimutatni a tévedési valószínűség adott szintjein. A különbség 10 %-os szinten a negyedik naptól a tizennegyedikig kimutatható volt és az áztatás utolsó két hetére (21.nap és 28.nap) markánsabb lett, amit a szignifikancia-szint változása is jelez.

A rangsorolós bírálati eredmények további feldolgozását a Módszerek című pontban közöltek szerint páros Wilcoxon-próbákkal értékeltem tovább. A 13. táblázat adatai alapján úgy döntöttem, hogy ebben a feldolgozási módban is az első, a tizennegyedik és a huszonnyolcadik nap utáni bírálati eredmények páros összehasonlítása szolgáltathatja a legfontosabb információkat a minták közötti különbségekre vonatkozóan. A Welch-próbák alkalmazásához fűzött indok alapján ebben az esetben is elvégeztem az összehasonlítást az íz bírálatának első napi eredményeire. A 15. táblázat az illat rangszámainak első napi eredményeire vonatkozó páros összehasonlítás eredményeit tartalmazza.

15. táblázat: Az illat rangszámaira vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 1. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
Kontroll	-	Ø	**	**	**
0,5 %		-	Ø	**	**
1,0 %			-	**	*
1,5 %				-	*
2,0 %					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns

* szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 15. táblázatban levő, a rangszámok alapján végzett összehasonlítás szerint egy napi áztatást követően a 0,5 %-os fűszerrel készült minta sem a kontrolltól sem az 1%-os mintától nem különbözött szignifikánsan. A többi minta egymás közötti különbsége általában kis szignifikancia szinten volt megfogalmazható, habár 0 2%-os minta az 1%-os, és az 1,5%-os mintától csak 10%-os szinten különbözött.

Az ízre vonatkozó, első napi rangszám-összehasonlítás eredményei a következő,

16. táblázatban láthatók.

16. táblázat: Az íz rangszámaira vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 1. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	Ø	Ø	Ø	*
0,5%		-	Ø	Ø	*
1,0%			-	Ø	*
1,5%				-	Ø
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns

* szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 16. táblázatban levő szignifikancia szintek jelzik, hogy az íz tekintetében csak a 2%-os minta bizonyult statisztikusan is különbözni a kontrolltól és a fűszerezettek többségétől. Nem lehetett különbséget kimutatni a 2%-os és az 1,5%-os minták íz-rangszámai között sem.

Az áztatás 14. napjára bekövetkezett aromamódosulás belső szerkezetét hivatott feltárni a páros összehasonlítás, amelynek az illatra vonatkozó eredményei vannak összefoglalva a 17. táblázatban.

17. táblázat: Az illat rangszámaira vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 14. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	*	*	*	**
0,5%		-	*	*	**
1,0%			-	*	*
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: * szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 17. táblázatban szereplő szignifikáns különbségek általában megegyeznek az ugyanerre az adatsorra vonatkozó nem rangsorolósos bírálat eredményeinek (9. táblázat). Valamennyi fűszeres minta különbözött a kontrolltól és az egymás közötti különbségek is legalább 10%-os szinten kimutathatók voltak. Rangszámok alapján a 0,5%-os minta már statisztikusan is különbözni bizonyult az 1%-os mintától, a 2%-os minta pedig erősen

különbözött a kisebb koncentrációjúaktól. A különbségek ilyen alakulása arra utal, hogy a minták saját, jellemző aromajelleget vettek fel.

Az immerzió 14. napja utáni bírálatok ízre vonatkozó rangszám-összehasonlításait a 18.táblázatban foglalom össze.

18. táblázat: Az íz rangszámaira vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 14. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	*	*	*	**
0,5%		-	Ø	*	*
1,0%			-	*	*
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns

* szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 18. táblázatban szereplő szignifikancia szintek alapján megállapítható, hogy az íz vonatkozásában a rangszámok alapján is kevésbé markáns különbségek mutathatók ki. A 0,5%-os minta az 1,0%-os mintától nem különbözött szignifikánsan és a többi fűszerezett minta is kisebb konfidencia-szinten bizonyult egymástól eltérőnek. A legkisebb tévedési valószínűséggel a 2%-os minta különbözött a kontrolltól. Az előző, 17. számú táblázat eredményeivel összehasonlítva az látható, hogy az aromamódosulások az illat esetében erőteljesebbek.

Az áztatás végén tapasztalható eltéréseket a következő két táblázat foglalja össze. A 19. táblázatban az illatra vonatkozó rangszámok páros összehasonlításának eredményei szerepelnek.

19. táblázat: Az illat rangszámaira vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 28. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	**	**	**	**
0,5%		-	Ø	**	**
1,0%			-	*	**
1,5%				-	*
2,0%					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns

* szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 19. táblázatban szereplő szignifikancia értékek csaknem teljes egészében azonosak a nem rangsorolás alapján végzett összehasonlítás eredményeivel (12. táblázat). Egyedül az

1,0%-os és 1,5%-os minta közötti különbség szignifikanciája módosult 10%-ra . Ennek alapján megállapítható, hogy a rangszámok szerinti elemzés is megerősíti a minták csoportba rendeződésének tendenciáját, azaz a két kisebb koncentrációjú és a két nagyobb koncentrációjú minta képez egy-egy csoportot.

Végezetül az áztatás végén végzett bírálat ízre vonatkozó rangszámainak páros összehasonlítása szerepel az alábbi, 20. táblázatban.

20. táblázat: Az íz rangszámaira vonatkozó páros összehasonlítás eredménye az áztatás 28. napján

	Kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
Kontroll	-	**	**	**	**
0,5 %		-	Ø	*	**
1,0 %			-	**	**
1,5 %				-	*
2,0 %					-

Jelmagyarázat: Ø nem szignifikáns

* szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A kis és nagy koncentrációjú minták csoportba rendeződése a 20.táblázat adatai alapján is megfigyelhető, jóllehet a szignifikancia szintek egyes esetekben módosultak. A tévedési valószínűségek csökkenése újabb markáns aroma jelleg megjelenésére utal, különösen a 2%-os minta esetében, amelynél a kisebb koncentrációktól való eltérés szignifikanciája 5%-ra változott.

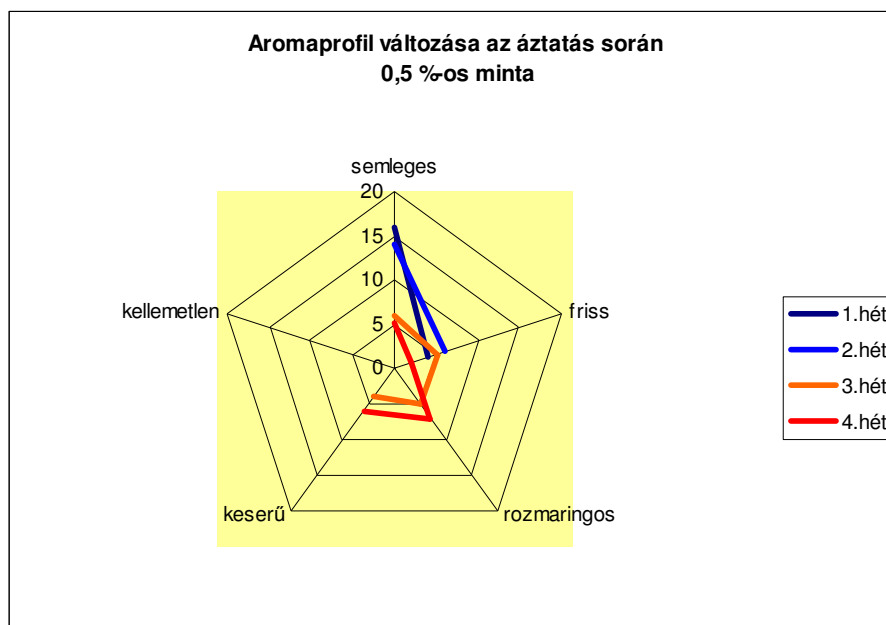
Az érzékszervi bírálatok eredményeinek kétféle feldolgozása egymással összhangban levő eredményeket hozott. A rangsorolós transzformációval kapott eredmények megerősítették azt a megfigyelést, hogy a minták illata gyorsabban és erőteljesebben alakul, mint az ízük.

A minták közötti különbségek értelmezése profilanalízissel

A minták közötti különbségek jellemzését a bírálók szöveges kommentárjainak feldolgozásával végeztem el. A Módszerek című fejezetben leírtak szerint végzett előzetes felmérések alapján az alábbi fogalmi készletet határoztam meg a minták aromájának jellemzésére :

Semleges	: ha a minta nem rendelkezik semmilyen domináns aromával
Friss	: ha a minta alapvetően friss érzetet kelt
Rozmaringos	: ha a minta aromájában a rozmaringra jellemző
Keserű	: ha a minta aromájában a keserű a domináns jelleg
Kellemetlen	: ha a minta közelebbről nem meghatározható kellemetlen aromával rendelkezik

A bírálóknak ezekből a fogalmakból kellett választani a minták jellemzésére. Egy mintára több fogalmat is lehetett alkalmazni. Az így kapott adatok alapján az aromaprofílt sugárdiagramokon ábrázoltam. A 25. ábrán a 0,5 % koncentrációjú mintának az áztatás első, második, harmadik és negyedik hetében végzett vizsgálatok eredményeiből kapott aromaprofilja látható.

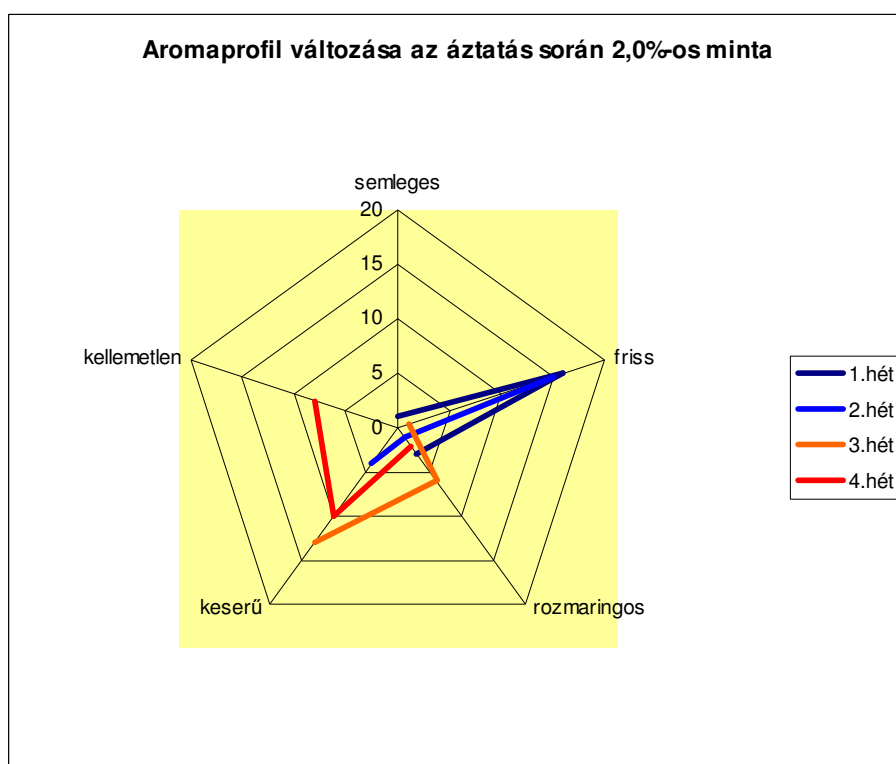


25.ábra: A 0,5 % koncentrációjú minta aromaváltozása

A 25. ábrán megfigyelhető, hogy az áztatás első kezdetén „semleges” alapjellegűnek ítélt minta fokozatosan a „friss” jelleget vette fel, majd az áztatás végére „rozmaringos”, illetve „keserű”

minősítéseket kapott. A profil segítségével értelmezni lehet az elektronikus orr által mért eredményeket. A műszeres mérés alapján elkülönített két aromakategória közül az elsőt az áztatás kezdeti szakaszára jellemző „friss”, vagy elsődleges, a másodikat pedig „fűszeres”, vagy másodlagos aromának lehet nevezni. A 0,5 %-os mintánál ezek a jellegek intenzitása meglehetősen csekély volt.

A 26. ábrán a 2%-os minta aromaprofiljának időbeli alakulása látható.

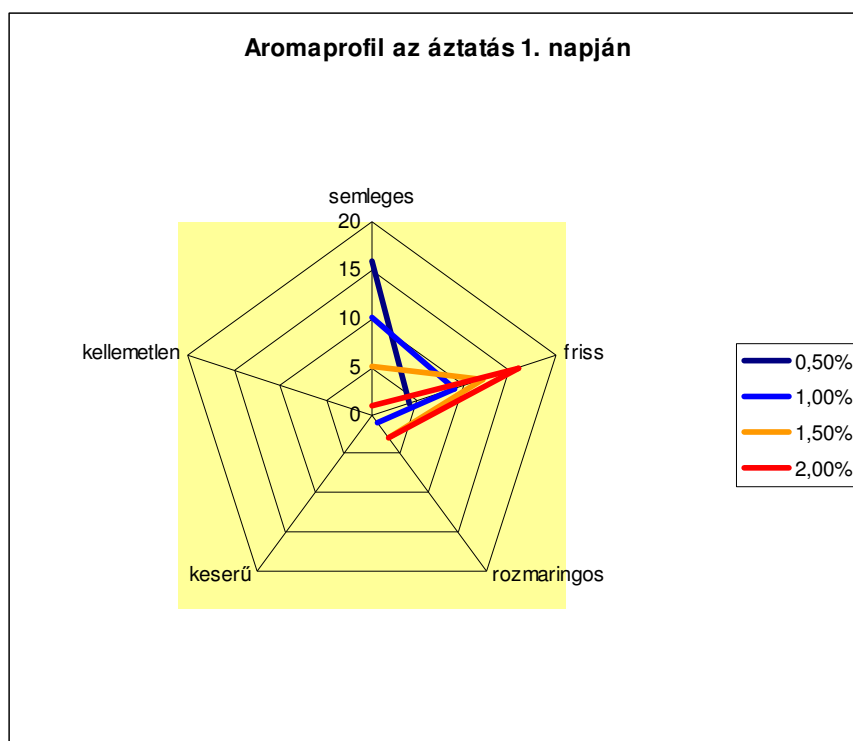


26.ábra: A 2 %-os minta aromaváltozása

A 26. ábrán látható, hogy az aroma-kategóriák az áztatás kezdetén is már eltértek a semlegestől. Az első héten a bírálók már határozottan „friss” jellegűnek ítélték a mintát. Ez a karakter a második hét végére kiegészült „rozmaringos” és „keserű” jelleggel. Az áztatás végére a domináns keserű jelleg mellett már „kellemetlen” minősítések is előfordultak. Ez a jelenség is alátámasztotta a műszeres mérés eredményeit. Az elektronikus orral mért aroma kategóriák ebben az esetben is egy elsődleges „friss” és egy másodlagos „fűszeres” jellegként értelmezhetők.

Fenti megállapítások a kis- és a nagy koncentrációkra egyaránt illettek, ami arra utal, hogy a fűszer koncentrációjától függetlenül az áztatás során a friss jellegből a telt jelleg felé változik az ízesített olaj aromája. Érdekes figyelni arra, hogy az áztatás 4. hetének végén már kellemetlen, nem kívánatos vonásokat is mutattak a minták.

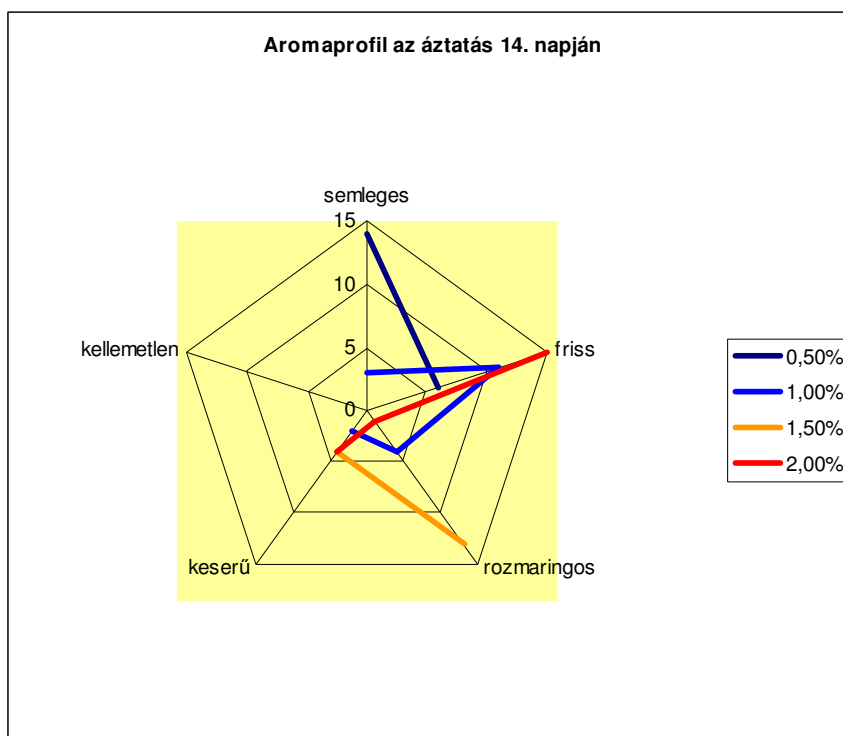
Az adagolt fűszer részarányának hatását az érzékszervi profilok egy másik csoportosításával mutatom be. Az azonos időpontban mért különböző koncentrációjú minták eredményeinek egymáshoz hasonlítására vonatkoznak a következő ábrák. A következő, 27. ábrán az áztatás első napján észlelt aroma profilja van feltüntetve.



27.ábra: Az áztatás első napján mért aromaprofilok

A 27. ábrán levő sugárdiagramon megfigyelhető, hogy az áztatás elején a kontrollhoz és a 0,5 %-os mintához képest a nagyobb koncentrációjú minták a friss-zöldfűszeres jelleg irányába rendeződnek. Ez a rendeződés felel meg az elektronikus orral kimért tendenciózus változásnak.

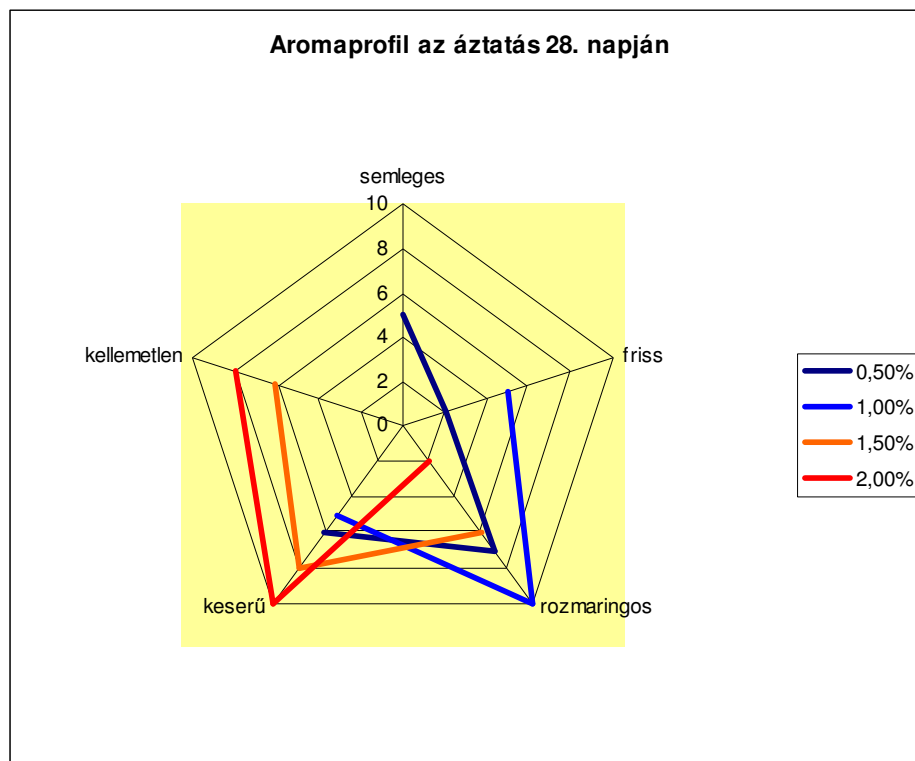
Az áztatás középső szakaszát jellemző 14. napi aromaprofilokat a 28.ábrán mutatom be.



28.ábra: Az áztatás 14.napján mért aromaprofilok

A 28. ábrán látható, hogy a bírálók által az egyes mintákra adott meghatározások tovább módosultak. A két nagyobb koncentrációjú (1,5 % és 2 %) minta aromája tovább mélyült és nagyjából azonos irányba tolódott el. A 0,5 %-os és az 1%-os minta vegyesen lett minősítve semlegesnek-olajosnak, illetve zöldfűszeresnek. Ez a módosulás felel meg az elektronikus orr rendszerrel mért átrendeződésnek.

Az áztatás végére az érzékszervi profilok további módosulása következett be, amint ezt a 29. ábrán levő profildíagram mutatja.



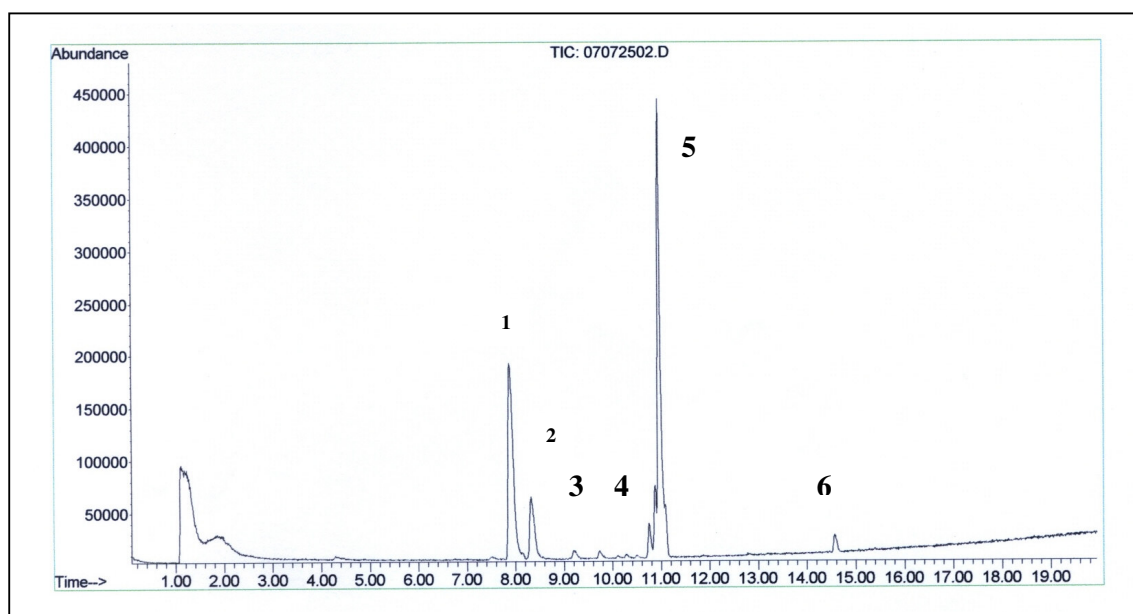
29.ábra: Az áztatás végén mért aromaprofilok

A 29. ábrán látható, hogy a 2%-os minta aromája a keserű-illatszeres irányba mozdult el, sőt avas, kellemetlen vonások is megjelentek a profilon. Az 1,5 %-os minta rozmaringos-zöldfűszeres jellege mellett ugyancsak észlelhető volt bizonyos mértékű avas-kellemetlen vonás. Ezekkel szemben a 0.5%-os és 1 %-os minták már nem módosultak alapvetően. Az 1 %-os minta olajos-zöldfűszeres, csekélyebb mértékben avas-kellemetlen vonásai megegyeztek a vele fedésben levő 1 %-os minta tulajdonságaival. Az eredményt összevetve az elektronikus orr adatainak azonos szempontú feldolgozásával (24.ábra), megállapítható, hogy az áztatás végén tapasztalható két mintacsoportosulás a kellemetlen összetevőkkel párosuló telt aroma egyrészről, másrészről pedig egy kisebb intenzitású, részben semleges, részben rozmaringos jelleggel azonos.

5.1.3 Gázkromatográfiás vizsgálatok

A Módszerek című fejezetben leírtaknak megfelelően végeztem el a headspace technikát alkalmazó kromatográfiás méréseket annak érdekében, hogy a rozmaringból az olajba kerülő aromahordozó vegyületekről információhoz jussak.

A 30. ábrán a rozmaring növény vizsgálata során kapott kromatogram szerepel.



30.ábra: A rozmaring illóanyagainak kromatogramja

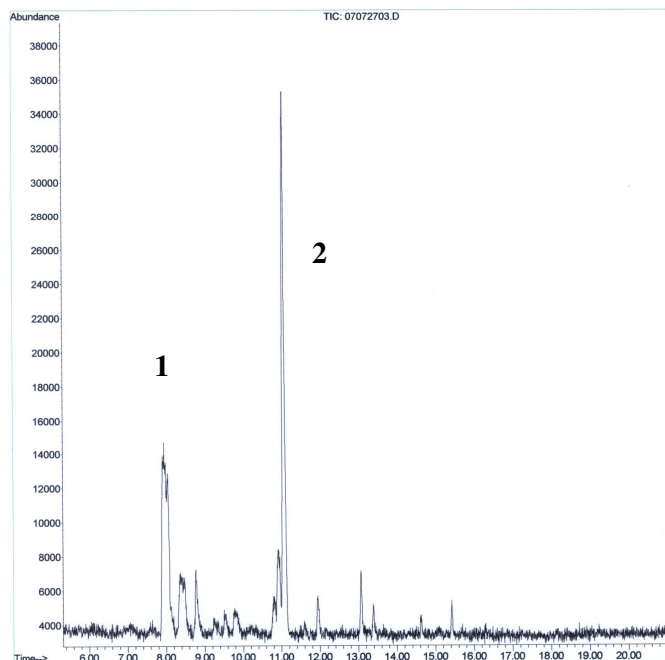
A gázkromatográfhoz kapcsolt tömegspektrográf könyvtára alapján az egyes csúcsok az alábbi vegyületeket jelzik a csúcsok számozásának megfelelően. A zárójelben a retenciós idők percben vannak feltüntetve:

1: Kamfén (7,987), 2: Béta-pinén (8, 504), 3: Béta-mircén (9, 214), 4: 3-karén (9,795),
5: 1,8-cineol (11,028), 6: Kámfor (14,581)

A kromatogramon 6 csúcs azonosítására nyílt lehetőség, melyek a legjelentősebb aromahordozó illó terpének. Kitűnik, hogy a domináns jelleget az 1,8 cineol adja, majd a csúcs magasságát tekintve a kamfén következik. Mindkét vegyület a kámforos aromák

hordozóinak tekinthető. Kisebb intenzitású, de markáns aromakomponens még a béta-pinén és a kámfor. Az előbbi ugyancsak kámforos jellegű, míg az utóbbi a gyantás aromahatású vegyületek közé tartozik.

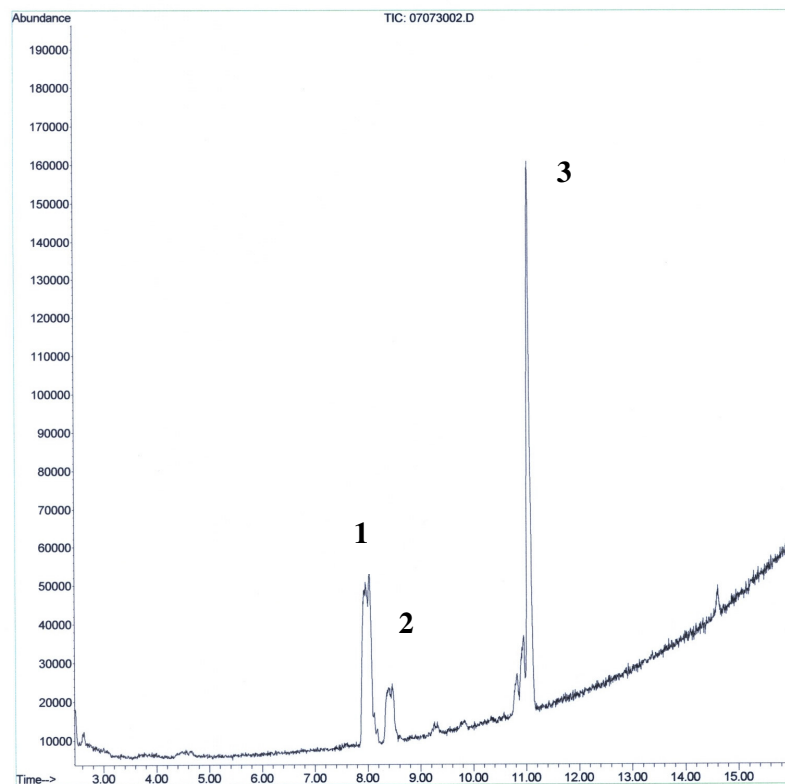
A 31. ábrán a 0,5 %-os tömegarányban adagolt és egy napig áztatott rozmaringgal készült olaj kromatogramja látható.



31.ábra: a 0,5 %-os minta kromatogramja egy napi áztatást követően

A kromatogramon jól kivehető, hogy a csúcsok magassága több nagyságrenddel kisebb mint a rozmaring növényéi. A nagyított ábrán az alapvonal közelében mutatkozó zaj jellegű egyenetlenségek nem tulajdoníthatók a rozmaring aromaanyagainak. Ennek ellenére jól kivehető a kámfén (1.csúcs) és az 1,8-cineol (2. csúcs) 8,1 ,illetve 11 perc körüli retenciós időnél. Az eredmény azt jelzi, hogy a rozmaringból már az áztatás első 24 órájában is átkerülnek illó vegyületek az olajba, intenzitásuk természetesen összefügg az áztatott fűszer mennyiségével. A jelenség nem meglepő, ha a rozmaringlevél felépítésével vetjük össze. A levél fonáki részén levő mirigyszőrök ugyanis vékony, gyakran monomolekuláris hártyával vannak csak borítva, amelyek felszakadása spontán is bekövetkezik. Ilyen módon a kromatográfiás eredmények is alátámasztják, hogy a rozmaring aromaanyagai rendkívül gyorsan képesek egy apoláris közegben is megjelenni immerzió során.

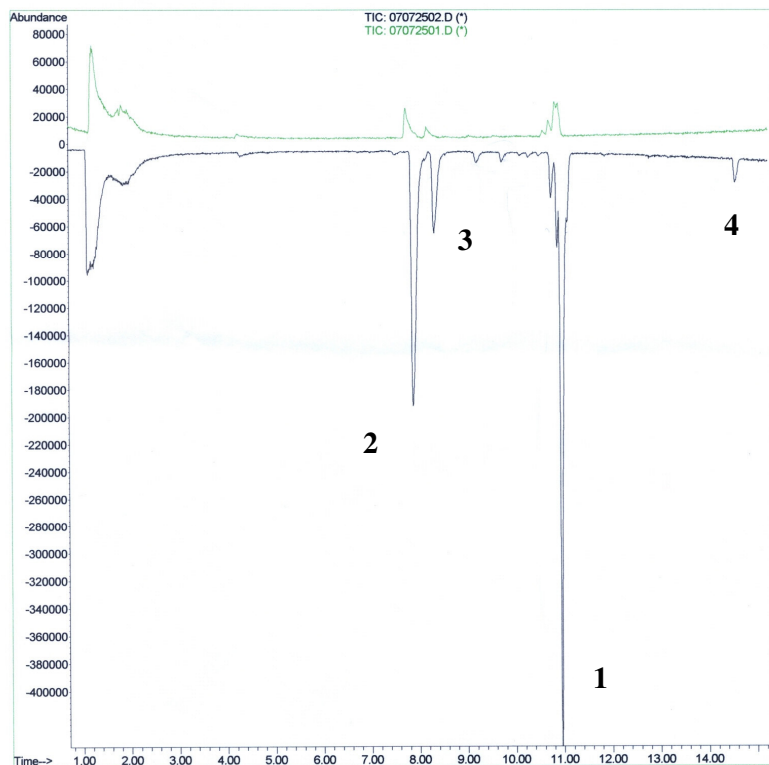
A 32. ábra az egy napig áztatott 2 %-nyi rozmaringgal készült olaj kromatogramját mutatja be.



32.ábra: a 2 %-os minta kromatogramja az áztatás első napján

A kromatogramon jól azonosítható a kamfén (1. csúcs), a béta-pinén (2. csúcs) és az 1,8 cineol (3.csúcs) . Összevetve a 0,5 %-os mintánál kapott eredménnyel, szembetűnő, hogy a csúcsok magasságai egy nagyságrenddel nagyobbak. A két kromatogram elemzése arra utal, hogy először a domináns illó vegyületek jelennek meg az olajban, függetlenül a fűszer mennyiségétől. Jóllehet ezek mindegyike a rozmaringra tipikus kámfor aroma hordozója,érzékszervileg ennek azonosítása már összefügghet a fűszer mennyiségével.

A 33. ábrán a 0,5 %-os és a 2 %-os minták kromatogramjai látszanak az áztatás végén (28.nap). Az összehasonlíthatóság érdekében a két kromatogram az alapvonalra szimmetrikusan lett elhelyezve úgy, hogy a 0,5%-os minta csúcsai a pozitív, a 2%-os minta csúcsai a negatív irányba vannak rendezve.

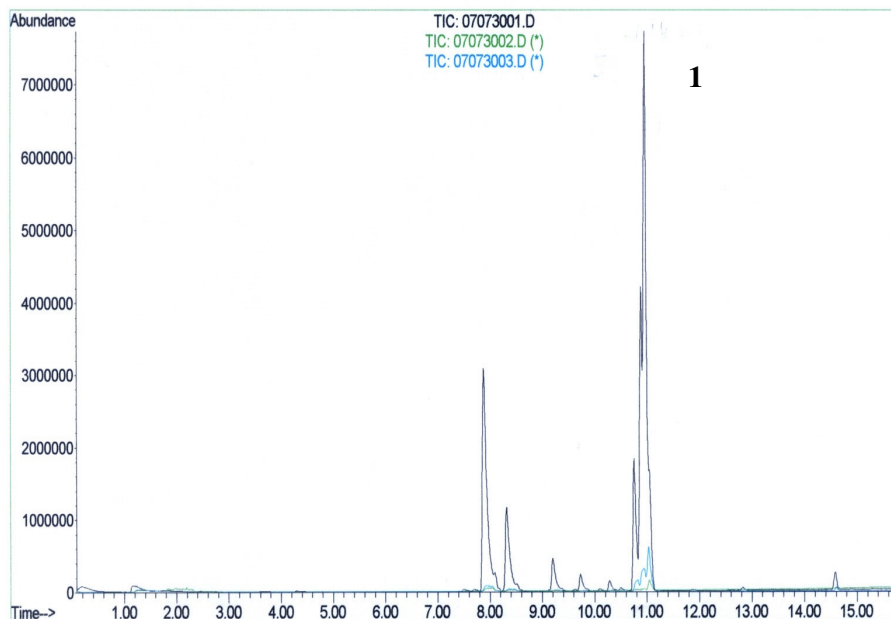


33.ábra: a 0,5 %-os és a 2%-os minta kromatogramjai az áztatás 28.napján

A kromatogramon jól látható, hogy az áztatási periódus végére a csúcsok magassága ismét nagyságrenddel nőtt. A 2 %-os mintában gyakorlatilag mind a kilenc domináns illó vegyület megjelent, jóllehet a kromatogramot négy csúcs jellemzi igazából. Ezek, az intenzitás sorrendjében : 1,8-cineol (1. csúcs), kamfén (2. csúcs), béta-pinén (3. csúcs) és kámfor (4. csúcs). Az a tény, hogy épp ezek a vegyületek adják a meghatározó jelleget, alátámasztják azt, hogy a rozmaringot kámforosnak, gyantásnak lehet minősíteni.

A 0,5 %-os minta kromatogramja ehhez képest szerényebbnek tűnik, jóllehet a nagyítás mértéke több, kis intenzitású csúcsot eliminál. Az összevetésből azonban egyértelműen kitűnik, hogy a kis koncentrációjú minta csak három olyan jellegzetes csúccsal rendelkezik, amely összemérhető a 2 %-os mintáéval. Ezek az 1,8-cineol, a kamfén és a béta-pinén. A kromatogramok hasonlósága arra utal, hogy a fűszer mennyisége az olaj zamatát leginkább az illóanyagok mennyisége és nem összetétele szerint határozza meg.

A 34. ábrán az áztatás végén mért eredményeket vetem össze a rozmaring növény kromatogramjával annak érdekében, hogy összehasonlítást lehessen tenni az áztatás során az olajba kerülő illó anyagokra vonatkozóan.



34.ábra: A rozmaring , a 0,5 %-os és a 2 %-os minta kromatogramja az áztatás végén

A kromatogramon a legmagasabb csúcsok a rozmaring növényhez, az alatta levő kék csúcsok a 2 %-os mintához, a zöld színű csúcsok pedig a 0,5 %-os mintához tartoznak. Az ábrán jól látható, hogy az áttekinthetőség miatti kicsinyítés következtében a fűszerezett olajokhoz tartozó csúcsok többnyire eltűnnek. Ez a tény már jelzi, hogy a növény és az olajba kerülő illóanyagok közötti különbség nagyságrendekkel mérhető. Egyedül a legjellegzetesebb vegyület, az 1,8-cineol csúcsa (1. csúcs) tesz lehetővé nagyságrendi becslést. Ha a csúcsok magasságát tekintjük csupán, akkor az 1,8-cineolra az adódik, hogy a növényben levő aromaanyagnak legfeljebb 5 %-a kerül át az olajba a 2 %-os mintánál. A kisebb koncentrációnál még egy nagyságrendnyi csökkenés becsülhető. Mindezek mellett is figyelemre méltó, hogy még az ilyen, meglehetősen nagy különbség is érzékelhető aroma megjelenését eredményezte az olajban.

A kromatográfiai elemzéssel az olajba kerülő jellegzetes vegyületeket azonosítani lehetett és mód nyílt az intenzitás időbeli alakulásának követésére is.

Összefoglaló következtetések az aromavizsgálatok eredményeiből

A rozmaring áztatásával készített napraforgó olaj aromafejlődését és változását három különböző eszközzel vizsgáltam. A változás tényének kimutatására az elektronikus orr rendszert használtam, mert ez a mérések kellő objektivitását biztosította. Az elektronikus orr csupán feltárta a minták közötti különbségeket, de ezek értelmezéséhez szükség volt humán érzékszervi panel által végzett bírálatokra is. Végezetül a gázkromatográfiás mérések megerősítették, hogy az aromaváltozások háttérében mely illó vegyületeknek van döntő szerepe.

A három vizsgálat eredményei alapján megállapítható volt, hogy a napraforgó olaj aromája a benne áztatott rozmaring mennyiségével és az áztatás időtartamával összefüggésben változik. Kimutatható volt, hogy a fűszer koncentrációja szerinti változás tendenciózus és a kisebb koncentrációk esetén (0,5 % és 1 %) friss, zöldfűszeres jellegű, míg a nagyobb koncentrációk (1,5% és 2,0 %) esetén teltebb, a rozmaring fajtajellegét hordozó aroma kialakulását jelenti. A gázkromatográfiás eredmények megmutatták, hogy a jelenség háttérében az áll, hogy a koncentráció növekedésével több aromaanyag kerül az olajba.

Az áztatás időtartamával való összefüggést vizsgálva megállapítható volt, hogy az idő előrehaladtával az aroma veszített friss, zöldfűszeres jellegéből és különösen a 2%-os minta esetében megfigyelhetően az áztatás negyedik hetének végére kellemetlen aromakomponensek megjelenését eredményezte.

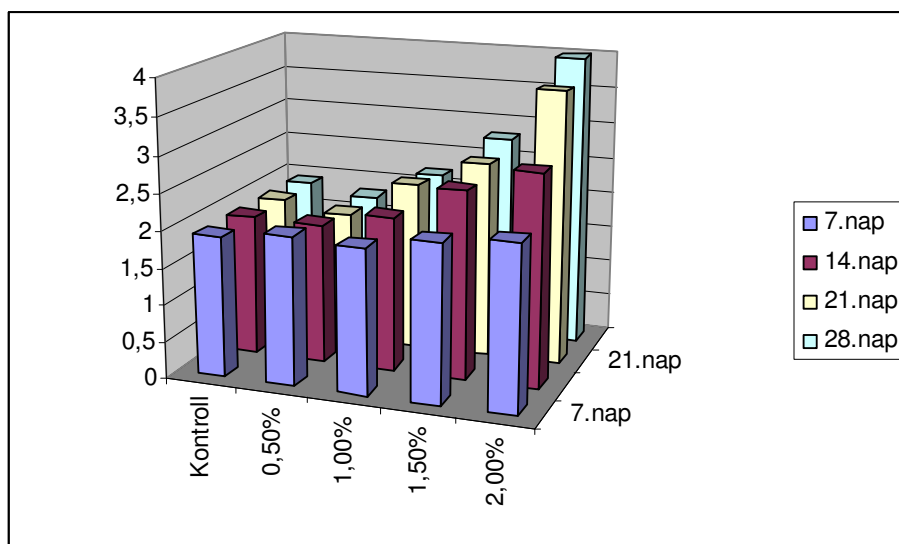
A 25. és a 26. ábra adatai alapján jól megfigyelhető, hogy három hetes áztatás esetén még nem volt érzékelhető nem kívánatos aroma, és ez rámutatott arra, hogy az áztatás időtartamának az érzékszervi tulajdonságok tekintetében felső határa van. Ezt a felső határt három hétben állapítottam meg ezek alapján. Ennek segítségével döntöttem úgy, hogy az aromaátvitel vizsgálatát célzó második kísérletsorozatot a rozmaring három hetes áztatásával előállított olajjal végzem. Az ennél rövidebb idejű áztatás még nem jelentett olyan intenzív aromát, amitől az aromaátvitelt várhattam volna. Ezt a döntést a 27. és 28. ábrán bemutatott aromaprofilok is alátámasztották.

A zamatátvivő hatás vizsgálatának körülményeit az 5.3 pontban mutatom be részletesen.

5.2 A fűszerezett napraforgó olaj oxidációs stabilitása

5.2.1 Rancimat vizsgálatok

Az oxidációs stabilitást Rancimat készülékkel vizsgáltam. Az Anyagok és módszerek fejezetben leírt metodikát követve az indukciós időkre a 35. ábrán levő oszlopdiagramban bemutatott értékeket kaptam. A méréseket a 7, 14, 21 és 28 napig áztatott mintáknál végeztem el.



35.ábra: A Rancimat teszttel kapott indukciós idők az áztatási idő és a fűszerkoncentráció függvényében

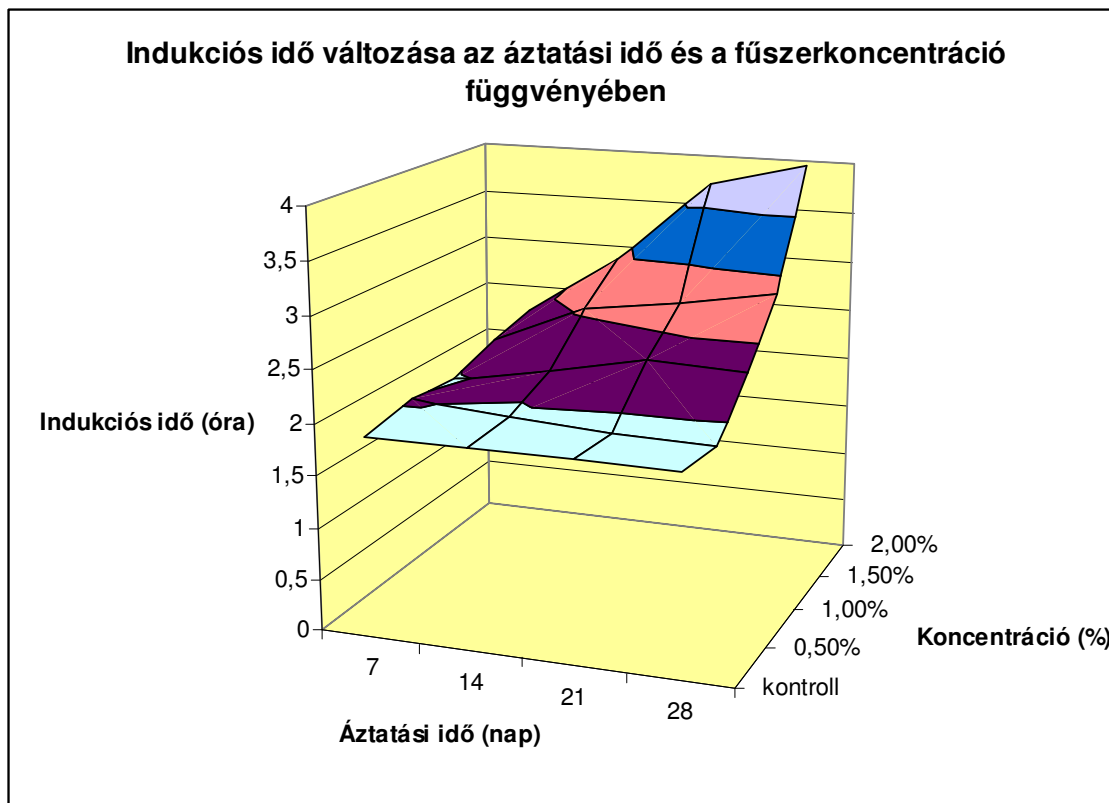
A 35. ábrán a függőleges tengelyen az órában mért indukciós időt tüntettem fel a fűszer tömegarányának és az áztatás időtartamának függvényében. Kontrollként a fűszernélküli napraforgóolaj szolgált. Az ábrán látható, hogy az indukciós idő növekedése az áztatás időtartamának függvényében csak az 1 %-os, vagy annál több fűszerrel készült mintáknál volt megfigyelhető. A 0,5 % fűszerrel készült mintánál a kontrollal azonos, vagy annál kisebb értékeket mértem. Az indukciós idő a fűszermennyiségével összefüggésben is változott, mégpedig a nagyobb fűszerarány esetén erőteljesebben. A növekedés mértéke az áztatás előrehaladtával növekedett. A számszerű mérési adatokat a 20. táblázat tartalmazza.

20.táblázat: A fűszeres és a kontroll olajok vizsgálatánál kapott indukciós idők

Áztatási idő (nap)	Fűszer tömegaránya %				
	Kontroll (0 %)	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
	Indukciós idő (óra)				
7	1,92	2,02	1,97	2,14	2,24
14		1,94	2,14	2,55	2,87
21		1,89	2,33	2,67	3,72
28		1,86	2,29	2,84	3,95

A 20.táblázat adatainak alapján kitűnik, hogy a kisebb fűszermennyiséggel készült minták (0,5 % és 1 %) az indukciós időt nem, vagy csupán kis mértékben változtatták. Időben növekvő tendenciát a kettő közül csak az 1 %-os minta mutatott. A két nagyobb fűszeraránnyal készült minta (1,5 % és 2 %) már az áztatás első hetében is mintegy 10 %-kal nagyobb indukciós időt mutatott a kontrollhoz képest. Az áztatás végére ez a növekedés erőteljesebb lett és a 2 %-os minta indukciós ideje a kontrollnak csaknem kétszerese lett. Jóllehet ez a növekedés nem jelenti az oxidációs stabilitás ugrásszerű növekedését, tendenciájában mégis azt bizonyítja, hogy az áztatás közben a rozmarinból olyan vegyületek jutnak az olajba, amelyek az oxidációs stabilitás növekedését eredményezik.

A kapott eredmények- háromdimenziós térben ábrázolva - az alábbi, 36. ábrán bemutatott felülettel jellemezhetők. A felület görbületén jól szemlélteti, hogy mindkét tényező- az áztatási idő és a fűszerkoncentráció- irányában növekszik az indukciós idő értéke. A növekedés jellege nem lineáris, mindkét tényező növekedésével fokozottan nő. A változás számszerű leírásához feltételeztem a módosulás exponenciális jellegét.



36.ábra: Az indukciós idő változása az áztatási idő és a fűszerkoncentráció függvényében

A kapott eredményekre kétváltozós exponenciális regresszianalízist végeztem és számításaim eredményeként az alábbi összefüggést állapítottam meg az indukciós idő, valamint az áztatási idő és a fűszerkoncentráció között.

$$Y = 1,82 e^{0,01 T + 0,23 C}$$

A képletben

Y: indukciós idő órában

T: az áztatás időtartama napban

C: a fűszer koncentrációja %-ban

Elvégeztem a modellre vonatkozó legfontosabb statisztikai elemzéseket és az alábbi értékeket kaptam.

$R = 0,9316$ (R a totális korrelációs együttható)

$R^2 = 0,8679$ (R^2 a totális determinációs együttható)

$r_{yT} = 0,8277$ (r_{yT} az indukciós idő és az áztatási idő közötti parciális korrelációs együttható)

$r_{yC} = 0,9692$ (r_{yC} az indukciós idő és a fűszerkoncentráció közötti parciális korrelációs együttható)

A számítások egy meglehetősen szoros összefüggést jeleztek a három változó között és a totális determinációs együttható értéke alapján megállapítható, hogy az áztatási idő és a fűszerkoncentráció együttesen mintegy 86,79 %-ban magyarázzák az indukciós idő variációját. A parciális korrelációs együtthatók értékei pedig arra utalnak, hogy a fűszerkoncentráció szorosabb összefüggésben van az indukciós idő alakulásával, mint az áztatás időtartama.

5.2.2 Fahéjsav származékok kimutatása az olajban

A rozmaring antioxidáns anyagainak jelentős része a fahéjsav származékok csoportjába tartozik. Mennyiségüket a Módszerek című fejezetben leírtak szerint mértem az áztatás első, második, harmadik és negyedik hetében. Az eredményeket a 22. táblázatban mutatom be

22. táblázat: A fűszeres olajok áztatása során mért fahéjsav-származékok mennyisége

Áztatási idő	Fűszer tömegaránya			
	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
	Összes fahéjsav származék mg/100g olaj			
7.nap	0	0	0	0
14.nap	0	0	0	1
21.nap	0	0	1	5
28.nap	0	0	6	8

A 22. táblázat adataiból egyértelműen kitűnik, hogy a fahéjsav-származékok csak a nagyobb fűszermennyiség (1,5% és 2 %) esetén jelennek meg az olajban, kisebb tömegarány esetén még egy hónapos áztatás után sem tudtam jelenlétüket kimutatni. A két nagyobb

fűszeradaggal készült mintában a fahéjsav származékok mennyisége az áztatás időtartamával arányosan nőtt. Megfigyelhető, hogy az áztatás második felében, a harmadik és a negyedik héten tapasztalható a feldúsulás.

Ez a tendencia lényegében megfelel az oxidációs stabilitást jellemző Rancimat teszt eredményeinek. A nagyobb fűszermennyiség és a legalább kéthetes áztatás növeli az oxidációs stabilitást, és ez összefüggésbe hozható a fahéjsav-származékok lassú, de hasonló tendenciájú megjelenésével.

5.3 Zamatátvivő hatás elemzése

A zamatátvivő hatást az Anyagok és módszerek című fejezetben leírtaknak megfelelően először hasáburgonya sütéssel vizsgáltam. Amint az aromavizsgálatok eredményeinek összegzésénél utaltam rá, ezek eredményei alapján úgy döntöttem, hogy a sütésre szánt olajban három hétig áztatom a fűszert a megfelelően karakteres aroma megjelenése érdekében, de elkerülöm a több-kevesebb gyakorisággal előforduló kellemetlen, avasnak minősített aroma jelleget.

A vizsgálatok során a bírálók egyrészt trianguláris próbát végeztek, másrészt szöveges megjegyzéseket fűztek a kóstolt mintákhoz, amelyben a zamatot jellemezték.

A háromszögpróba eredményeit az alábbi szignifikancia-táblázatban összegzem. (23. táblázat)

23. táblázat: A hasáburgonya érzékszervi vizsgálatának szignifikancia-táblázata

	kontroll	0,5 %	1,0%	1,5%	2,0%
kontroll	-	**	**	**	**
0,5%		-	Ø	**	**
1,0%			-	*	*
1,5%				-	Ø
2,0					-

Jelmagyarázat: Ø : nem szignifikáns

* : szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 23. táblázat adataiból látható, hogy a bírálók a fűszerezett olajban sült burgonyát minden koncentráció esetén meg tudták különböztetni a kontrolltól. A 0,5 %-os és az 1 % - os olajjal sült minták között, valamint az 1,5 %-os és a 2 %-os minták között nem volt szignifikánsan kimutatható különbség. Az 1%-os mintát a két nagyobb koncentrációjútól pedig nagyobb tévedési valószínűséggel értékelték különbözőnek.

Az eredmények arra utaltak, hogy a fűszerezett olajban történt sütés hasáburgonya esetén egyértelműen érzékelhető, még viszonylag kis fűszer-koncentráció esetén is.

Az érzékelhető különbség jellemzését a szöveges kommentárok feldolgozása alapján végeztem el. A bírálók által adott jellemzéseket három fogalmi körbe vontam be, ezeknek a

semleges, fűszeres és rozmaringos elnevezéseket adtam. Az alábbi kontingencia-táblázatban adom meg az egyes fogalmi kategóriák relatív gyakoriságát (24. táblázat).

24. táblázat: A hasáburgonya érzékszervi vizsgálatának relatív gyakoriságai

	Semleges	Fűszeres	Rozmaringos
Kontroll	1,0	0,0	0,0
0,5 %	0,2	0,8	0,0
1,0 %	0,2	0,8	0,0
1,5 %	0,0	0,4	0,6
2,0 %	0,0	0,2	0,8

A 24. táblázat alapján egyértelműen kitűnik, hogy a bírálók a kontrollt egyöntetűen semleges ízhatásúnak minősítették. A két kisebb koncentrációjú mintát döntően fűszeres jellegűnek értékelték, de a rozmaring aromáját nem tudták beazonosítani. Nem elhanyagolható mértékben semlegesnek minősítették. A két nagyobb koncentrációjú minta megítélése alapján a rozmaringos aroma dominált, megfigyelhető, hogy a 2 %-os mintánál ez erőteljesebbnek mutatkozott. A relatív gyakoriságokra elvégzett χ^2 próba 0,01 tévedési valószínűségen bizonyította a koncentráció és a zamatkarakter közötti összefüggést.

A zamatátvivő hatást egy másik tesztanyagon, sertés rövidkarajon is vizsgáltam. A vizsgálatok felépítése ugyanazt a logikát követte, mint amit hasáburgonya sütési próbájánál alkalmaztam. A bírálók először a kontrollal és egymással hasonlították össze a mintákat háromszögpróba alapján.

Ezt követően szövegesen jellemezték az egyes mintákat ízhatásuk szerint. A háromszögpróba eredményeit a 25. táblázatban összegzem.

25. táblázat: A sertéskaraj érzékszervi vizsgálatának szignifikancia-táblázata

	kontroll	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
kontroll	-	Ø	Ø	**	**
0,5 %		-	Ø	Ø	**
1,0 %			-	Ø	*
1,5 %				-	Ø
2,0 %					-

Jelmagyarázat: Ø : nem szignifikáns

* : szignifikáns 0,1 tévedési valószínűséggel

** szignifikáns 0,05 tévedési valószínűséggel

A 25. táblázat adataiból kitűnik, hogy a bírálók nem tudtak egyértelmű megkülönböztetést tenni a kontroll és a 0,5 %-os, valamint az 1,0 %-os minta között. A nem fűszerezett olajban sült hús csupán a nagyobb koncentrációjú olajokkal készült mintáktól volt határozottan megkülönböztethető.

Hasonló eredményt kaptam a 0,5 %-os és az 1,0 %-os minták összehasonlítása során is. Ezek a koncentrációk csak a 2,0 %-os mintától mutattak szignifikáns eltérést. Végezetül azt lehetett megállapítani, hogy az 1,5 %-os és a 2 %-os minta egymástól nem volt megkülönböztethető.

Ennél a sült hús próbánál is elvégeztem a szöveges kommentárok elemzését, amelynek során az előző vizsgálathoz hasonlóan a következő három kategóriába soroltam a bírálók észrevételeit: semleges, fűszeres, rozsmaringos.

A válaszok relatív gyakoriságait a 26. táblázat mutatja be.

26. táblázat: A sertéskaraj érzékszervi vizsgálatának relatív gyakoriságai

	Semleges	Fűszeres	Rozsmaringos
Kontroll	1,0	0,0	0,0
0,5 %	1,0	0,0	0,0
1,0 %	1,0	0,0	0,0
1,5 %	0,0	0,8	0,2
2,0 %	0,0	0,2	0,8

A 26. táblázat adatai alapján a hasáburgonya sütése során kapott eredményekkel szemben ebben az esetben látható, hogy a bírálók nem csak a kontroll, hanem a 0,5 %-os és az 1,0 %-os mintákat is egyöntetűen semleges jellegűnek ítélték. Az 1,5 %-os mintákkal sült húst inkább fűszeresnek mondták, és csupán egyötödük tudta a zamatban a rozsmaringot felfedezni. A 2,0 %-os mintánál ezzel szemben fordított volt a bírálók megítélése. A mintát 80 %-ban rozsmaringos jellegűnek ítélték, és a bírálók 20 %-a is valamilyen fűszerezettséget észlelt a kóstoláskor. A tapasztalatok egyértelműen jelezték, hogy a hús sütése esetén a fűszeres jelleg megjelenítéséhez 1,5 %, de inkább 2 % tömegarányú fűszerre van szükség, ha immerzióval előállított rozsmaring fűszerolajat használunk.

Az eredményeket összevetve a hasáburgonya sütésénél kapottakkal, szembetűnő, hogy a burgonya esetén a zamat megjelenése kisebb koncentrációknál is észlelhető volt. Ez a tény jelzi, hogy a zamatátvivés jelensége nagymértékben függ attól az élelmiszertől is, amelyben sült hatására kívánjuk megjeleníteni a fűszeres zamatot. A lazább szövetszerkezetű burgonya viszonylag könnyen felveszi és meg is tartja a sütőolaj egy részét és ezáltal aromája módosulni képes, a sertéskaraj pedig tömörebb állományú, az izomszövet sejtjei közé a sültre használt olaj nehezebben diffundál. Ennek következtében az aroma átvétele is lassabb folyamat.

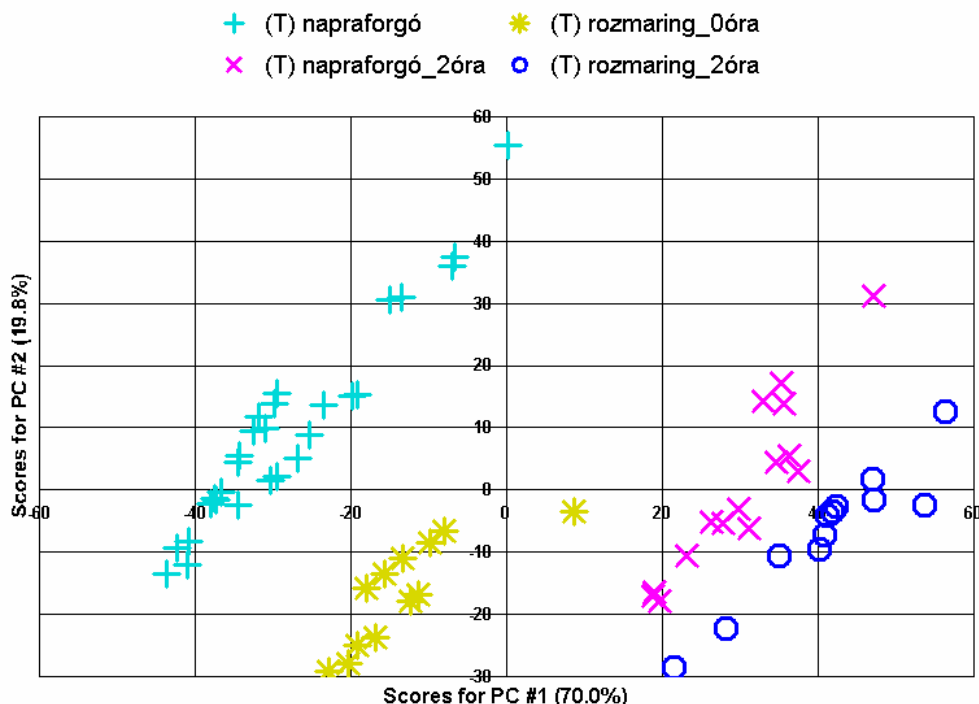
5.4 Hőstabilitás vizsgálata

Az előző eredmények alapján a zamatátvitel szempontjából sütésre leginkább alkalmasnak a 2 %-os rozmaring-arány három heti áztatásával nyert napraforgó olaj bizonyult. Ezt az olajat vizsgáltam az Anyagok és módszerek című fejezetben leírtak szerint. A 180°C hőmérsékleten 2, illetve 6 órán át kezelt mintákat először az elektronikus orr rendszerrel elemeztem. A mérési körülmények megegyeztek a korábban ismertettekkel. Eredményeimet az alábbiakban ismertetem.

5.4.1 Elektronikus orr rendszer eredményei

Az elektronikus orr mérési eredményei azt bizonyították, hogy a főkomponens analízis segítségével a mérési eredmények halmaza sikerrel rendezhető független szórásnégyzetű komponensek szerint. Az első három főkomponens a mérési eredmények gyakorlatilag 100%-át írta le. A legnagyobb variáciát magába foglaló első főkomponens pedig legalább 70%-ban írta le az adathalmaz teljes szórásnégyzetét.

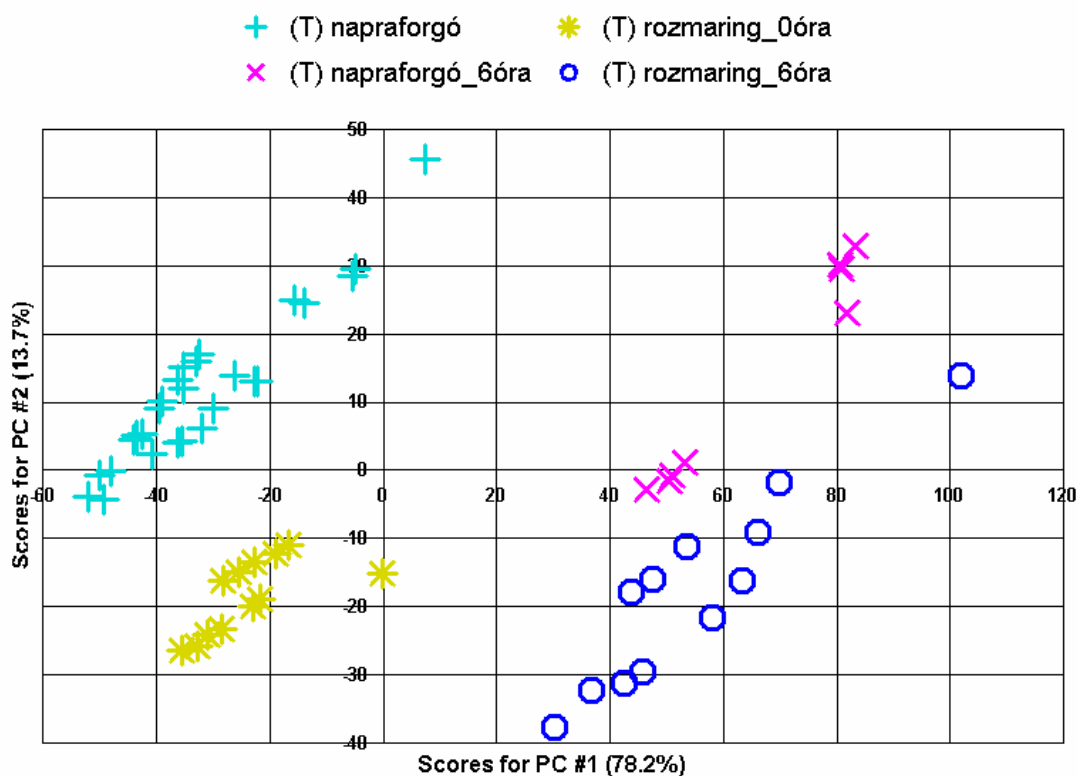
A 2 órás sütés által az olajok zamatára gyakorolt hatást a 37. ábrán mutatom be.



37. ábra : A fűszeres és kontroll olaj aromaváltozása 2 órás hőterhelést követően

A 37.ábrán a hőkezelés nélküli natúr és fűszerezett olaj, valamint a 2 órán át kezelt minták elektronikus orr eredményei láthatók. A kiértékelő program az első két főkomponens szerint pozicionálta a mintákat. Az ábra alapján látható, hogy a hőkezelés az első főkomponens irányában mozdította el a minták helyzetét, a fűszerezettséget a második főkomponens jelzi. Az eredményekből kitűnik, hogy a 2 órás hevítés a fűszerezett és a natúr mintákat közelítette egymáshoz, ami arra utal, hogy a hevítés következtében fejlődő zamatkomponensek dominánssá váltak. Ezt jelzi az is, hogy a hőkezelés hatásával összefüggésbe hozható első főkomponens a teljes variancia 70%-át írta le, a fűszerezettség utaló második főkomponens pedig közel 20%-át. Mindamellet a kezelt mintáknál is a natúr és a fűszerezett minták önálló csoportot alkottak. Ez azt jelenti, hogy a fűszerezettség tekintetében is megmaradt a minták közötti különbség, de intenzitása csökkent.

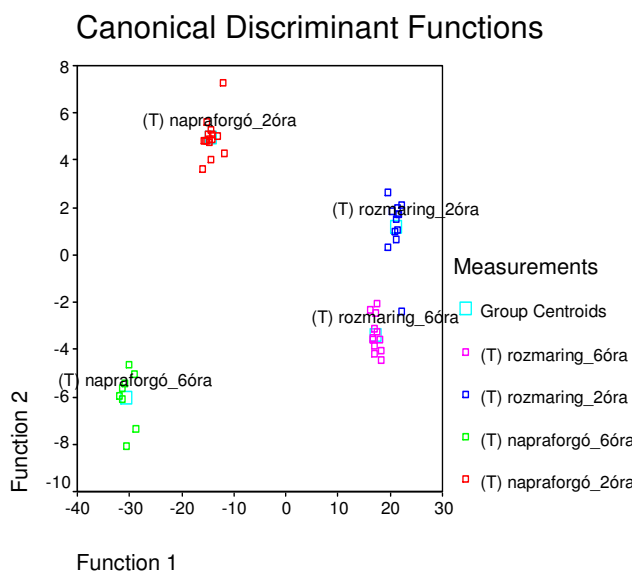
A hőkezelés további szakaszában lejátszódó aromaváltozásokat illusztrálja a következő, 38. ábrán bemutatott főkomponens térkép.



38. ábra: A fűszeres és kontroll olaj aromaváltozása 6 órás hőterhelést követően

A 38. ábrán a 6 órás hevítés után az elektronikus orral mért adatokat tüntettem fel az első és a második főkomponens szerint rendezve. Az ábráról látható, hogy az első főkomponens (PC1) valamivel több mint 78 %-ban, a második főkomponens pedig 13,7%-nyi mértékben határozta meg az adatok összes szórásnégyzetét. Hasonlóan az előző ábrán bemutatott eredményekhez, itt is azt tapasztaltam, hogy az első főkomponens a kezelés hatásával, a második pedig a fűszerezettséggel hozható összefüggésbe.

Összevetve a 2 órás hevítés után mért eredményekkel, megállapítható, hogy a nem hőkezelt minták és a kezelték közötti távolság megnőtt, ami arra utal, hogy a zamatban a hő hatására bekövetkező változás tovább erősödött. Mindemellett megfigyelhető, hogy a hőkezelt natúr és fűszerezett olajminta közötti távolság is megnőtt. A jelenség arra utal, hogy a hevítési idő növekedése eltérő hatást gyakorol a kétfajta olaj zamatkarakterére. Bár a kezelés által kiváltott zamatváltozás meghatározó maradt, ennek jellege azonban nem ugyanaz az egyes mintáknál. A kezelés egyes stádiumaiban mért elektronikus orr adatok összehasonlítását kanonikus diszkriminancia analízissel is (CDA) elvégeztem. Az eredményeket a 39. ábrán mutatom be.



39. ábra: Az elektronikus orr jelválaszainak elemzése diszkriminancia analízissel

A39. ábrán látható, hogy az alkalmazott kiértékelő program az első két diszkriminancia-változó szerint csoportosította az adatokat. Jól látható, hogy az első változó alapján a fűszerezett és a natúr olajok alkottak csoportot, a második változó szerint a hevítés időtartama szerint különültek el a minták.

Az egyes kezelések jól elkülöníthető csoportokat képeztek. A natúr napraforgó és a rozmaringgal ízesített olaj zamatát jellemző mérési eredmények közötti különbség a

hőterhelési idő előrehaladtával megnőtt. Figyelemre méltó továbbá, hogy a 2. diszkriminancia-változó irányában a kezelési időtartam okozta különbség lényegesen nagyobb a natúr olaj esetében, mint a fűszerezettnél. Ugyancsak kitűnik a CDA ábra elemzéséből, hogy a natúr olaj pozíciója a kezelés időtartam-növelésével mindkét diszkriminancia-változó szerint módosult. Ugyanez a tendencia a fűszerezett olajnál sokkal kisebb mértékben érvényesült. A jelenség hátterében feltételezhetően a fűszerből az olajba diffundált illó és nem illó komponensek hatása áll.

A diszkriminancia-analízissel a kezelések közötti különbségeket hatékonyan lehetett kimutatni. A 27. táblázatban az analízis alapján végzett predikció eredményeit tüntettem fel.

27. táblázat Diszkriminancia- analízis kereszt-validációs táblázata

Classification Results ^{a,c}						
Measurements		Predicted Group Membership				Total
		(T) napraforgó ő 2óra	(T) napraforgó ő 6óra	(T) rozmaring 2óra	(T) rozmaring 6óra	
Original	Count	(T) napraforgó_2óra	15	0	0	15
		(T) napraforgó_6óra	0	8	0	8
		(T) rozmaring_2óra	0	0	12	12
		(T) rozmaring_6óra	0	0	12	12
	%	(T) napraforgó_2óra	100.0	.0	.0	100.0
		(T) napraforgó_6óra	.0	100.0	.0	100.0
		(T) rozmaring_2óra	.0	.0	100.0	100.0
		(T) rozmaring_6óra	.0	.0	100.0	100.0
	Cross-validated ^a	(T) napraforgó_2óra	15	0	0	15
		(T) napraforgó_6óra	0	8	0	8
		(T) rozmaring_2óra	0	0	11	12
		(T) rozmaring_6óra	0	0	11	12
	%	(T) napraforgó_2óra	100.0	.0	.0	100.0
		(T) napraforgó_6óra	.0	100.0	.0	100.0
		(T) rozmaring_2óra	.0	.0	91.7	8.3
		(T) rozmaring_6óra	.0	.0	8.3	91.7

a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

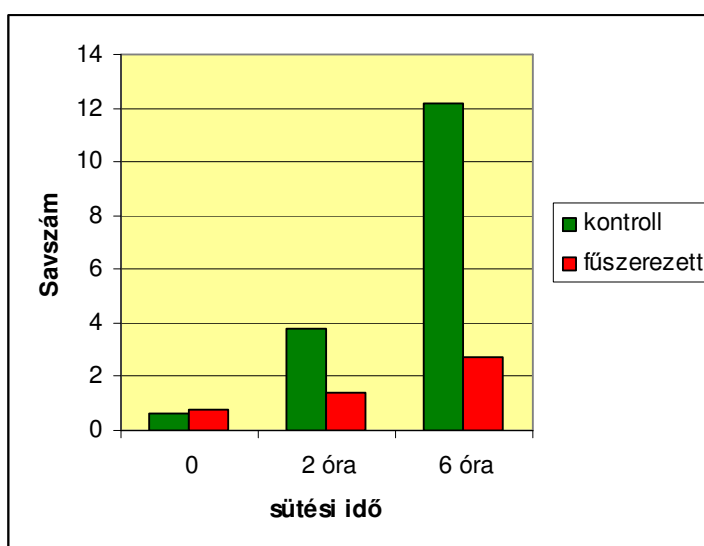
b. 100.0% of original grouped cases correctly classified.

c. 95.7% of cross-validated grouped cases correctly classified.

Megállapítható a 27. táblázat adatai alapján, hogy a minták keresztvalidációja több mint 95%-os ami a modell helyességét igazolja. Csupán a két különböző ideig sült fűszerezett olajminta azonosításában tapasztaltam tévesztést kb. 8%-ban. Ez egyrészt nem minősíthető jelentősnek, másrészt megerősíti azt a következtetésemet, hogy a hőkezelés következtében a fűszerezett olaj zamatának módosulása csekélyebb mértékű.

5.4.2 Kémiai analízis eredményei

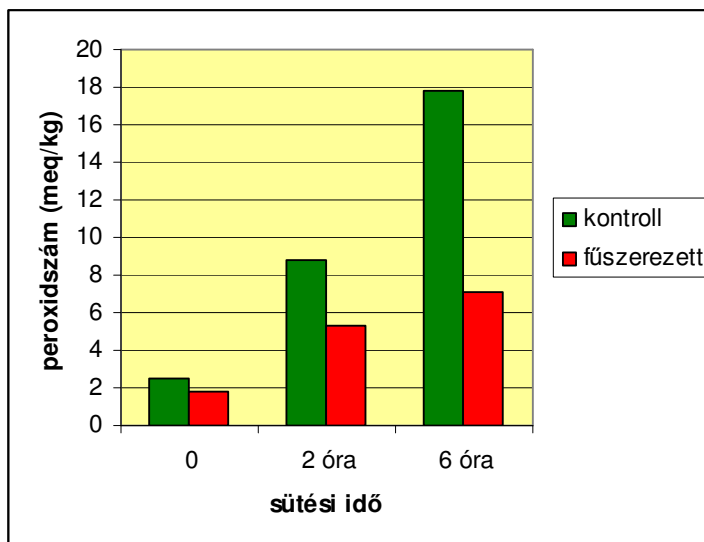
Az olajok hőkezelése, sütése során az oxidatív változások egyszerű rutin-analitikai mérései a savszám, a peroxidszám és az anizidinszám megállapítása. Az Anyagok és módszerek című fejezetben leírtak szerint elvégezve a méréseket, az alábbi eredményeket kaptam. A savszámban bekövetkezett változásokat a 40. ábra mutatja be.



40.ábra: A savszám változása a hőterhelés hatására

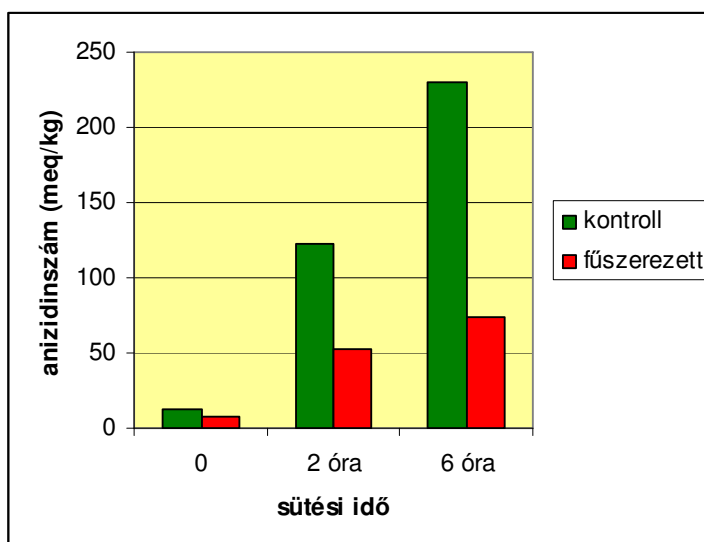
A 40. ábrán levő oszlopdiagram alapján megállapítható, hogy a savszám vonatkozásában a fűszerezett olaj sokkal kisebb mértékű változást szenvedett mint a fűszerezés nélküli. Különösen figyelemre méltó ez a hatórás hevítés utáni mérések esetén. A fűszerezett minta savszáma a kontrollnak kb hatodrésze. Annak figyelembe vételével, hogy a kétórás kezelés utáni savszám-arány 1:2,5 körüli, megállapítható, hogy a hőterhelés időtartamának növelése a fűszerezett olajra lényegesen kisebb mértékben hat a szabad zsírsavak keletkezésének vonatkozásában.

A peroxidszám mérésének eredményei az alábbi, 41. ábrán szerepelnek a savszámmal megegyező formában.



41.ábra: A peroxidszám alakulása a hőterhelés hatására

A 41. ábrán levő diagram adatai alapján látható, hogy a hevítés időtartamának növelésével a kontroll minta és a fűszerezett olaj peroxidszáma egyaránt növekedett. A növekedés mértéke azonban eltérő volt a két mintánál. Az eltérés egyrészt a peroxidszám tényleges értékeiben mutatkozott meg, másrészt a növekedés ütemében. Míg a lényegében azonosnak mondható kiindulási értékek két órás kezelés következtében úgy változtak, hogy a fűszerezett olaj peroxidszáma a kontrollnak kb 60 %-a lett, addig a hat órás kezelés végén a fűszerezett olaj peroxidszáma a kontrollnak kb 30%-a lett. A fűszerezett olajban levő anyagok tehát az elsődleges bomlástermékek keletkezését gátolták a kontrollhoz képest számottevő mértékben. A másodlagos oxidációs termékek mennyiségét kifejező anizidinszám mérési eredményeit a 42. ábrán mutatom be.



42.ábra : Az anizidinszám változása a hőterhelés hatására

A 42. ábra adatainak elemzése alapján egyértelműnek mondható, hogy a kontroll napraforgó olajban az elsődlegesek mellett a másodlagos oxidációs folyamatok is elindulnak már a 180°C hőmérsékletű sütés első két órájában is. A másodlagos oxidációs termékek keletkezése a kontrollban hasonló ütemű volt mint azt az elsődleges termékeknél tapasztaltam.

Fitoszterinek oxidációja

A fitoszterinek oxidációját a bomlástermékek vékonyréteg-kromatográfiás elemzésével végeztem el a Módszerek fejezetben leírt metodika szerint. Vizsgáltam a kontrollként szolgáló napraforgó olaj 2 órás és 6 órás hevítéséből származó mintákat, valamint a 2 % rozmaring áztatásával készített és ugyancsak 2, valamint 6 órás hevítése utáni mintákat. Megmértem a napraforgó olaj összes fitoszterin tartalmát a kezelést megelőzően és a hőkezelt mintáknál kapott eredményeket ezzel az értékkel hasonlítottam össze. Eredményeimet a 28. táblázatban foglaltam össze.

28.táblázat: Fitoszterinek oxidációs származékai hőterhelést követően

Fitoszterin oxidációs származékok µg/100g	Kontroll 2 órás	Kontroll 6 órás	Rozmaringos 2 órás	Rozmaringos 6 órás
Fitosztan-triol	583	797	150	200
7α+7β hidroxi-szterin	2856	4492	884	1383
7-ketoszterin	155	358	82	106
Egyéb oxidált szterinek	1866	3216	643	1019
Összes oxidált szterin	5460	8863	1759	2708
Fitoszterin-oxidációs származékok mennyisége az összes fitoszterin %- ában	1,63	2,65	0,52	0,80

A 28. táblázatban a standardok segítségével azonosítható, tipikus oxidációs származékokat, valamint „egyéb” megjelöléssel mindazokat a vegyületeket, amelyeket azonosítani nem lehetett, de oxidációs származékoknak minősültek. A táblázat tartalmazza az összes oxidált szterinek mennyiségét µg/100g egységben, valamint ezek százalékos részarányát az előzetesen megmért összes fitoszterinhez képest. Ennek mennyiségét 335 mg/100g-nak mértem.

A 28. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a nem azonosítható oxidációs termékeket leszámítva, legnagyobb mennyiségben a 7α és 7β szterinek keletkeztek. Ezt követték a triol-vegyületek, végül a keto-származékok. Ez a sorrendiség a kontrollra és a rozmaringos olajra egyaránt jellemző volt.

A hevítés időtartamának hatását elemezve, látható, hogy az összes oxidált szterinek mennyisége a 6 órás hevítés következtében a 2 órás hevítés után mértnek kb másfél szerese a kontrollnál és a rozmaringos olajnál egyaránt. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a szterin-oxidáció ebben a közegben a hőterhelés időtartamának nem lineáris függvénye. Az egyes

származékok esetében a változás mértéke körülbelül azonos volt a kontrollnál és a rozmaringos mintánál egyaránt, kivéve a 7-keto-vegyületek esetében. Ennek mennyisége a kontroll mintában több mint kétszeresre nőtt, ugyanakkor a rozmaringos mintában csak kb 30 %-kal.

A kontroll és a fűszeres olaj szterin-származékainak mennyiségét összehasonlítva a következő megállapítások tehetők. Az összes fitoszterin százalékában kifejezett oxidációs termékek részaránya a 2 órás kezelés után 1,63 % volt a kontrollnál és 0,53% a rozmaringos mintánál.

Ez azt jelenti, hogy a rozmaringból az olajba került antioxidáns anyagok kb. egyharmadára csökkentették az oxidált termékek mennyiségét. A 6 órás hevítés után mért értékek esetében az oxidált termékek részaránya 2,65 %, illetve 0,81 % volt a kontrollnál , valamint a rozmaringos olajnál. A két értéket összehasonlítva, itt is kb. egyharmad részre történt csökkenés tapasztalható.

A több szempont szerinti összehasonlítás eredménye arra utal, hogy a fűszerezett olajban ugyanazok az oxidációs reakciók mennek végbe a hevítéses hőterhelés hatására, mint a kontroll olajban, de ezek intenzitása gátolva van. Egyedül a másodlagos oxidációra jellemző 7-ketoszterinek esetében mutatkozott jelentősebb mértékű aránybeli különbség a kontroll és a rozmaringos minta között, ami sejtetni engedi, hogy a rozmaring antioxidáns anyagai nagyobb koncentráció esetén a másodlagos reakciók egyes típusainak létrejöttét is gátolhatják.

Poláris komponensek vizsgálata

A poláros komponensek mennyisége a lipidek oxidációja során halmozódhat fel az olajban. Ennek egyik tipikus előidézője a sütéssel adott hőkezelés. A sütés okozta degradáció, minőségcsökkenés egyik kézenfekvő jelzőszáma a poláros frakciók mennyisége, aminek mértéke olajokban az olaj tömegére számított 25 % lehet. A Módszerek című fejezetben közöltek szerint mérve a poláros komponenseket, a 29. táblázatban bemutatott eredményeket kaptam.

29.táblázat: A hőterhelés során keletkezett poláris frakciók részaránya

	Poláris frakció (%)	
	Kontroll	Rozmaringos
2 óra	12,31	4,37
6 óra	26,37	6,18

A 29. táblázat adataiból kitűnik, hogy a kontroll mintában jelentősen megnőtt a poláris vegyületek mennyisége és a hőkezelés 6. órájában már meg is haladta a rendeletileg megállapított határértéket. Ezzel szemben a rozmaringos olaj esetében a növekedés mérsékletnek bizonyult. A 2 órás kezelést követően a kontrollnak kb. egyharmada, a 6 órás kezelést követően pedig mintegy egynegyede lett. A jelenség arra utal, hogy a 2 %-os rozmaringgal készült olajban az antioxidáns anyagok a poláris vegyületek keletkezésének folyamatait jelentős mértékben gátolták.

6. KÖVETKEZTETÉSEK

6.1 Az aromavizsgálatokból levonható következtetések

Munkám céljai között az immerzióval előállított rozmaring ízesítésű olaj aroma-fejlődésének tanulmányozása volt az első. Az ennek elérésére szervezett kísérletekben alkalmazott elektronikus orr rendszer, a humán érzékszervi vizsgálatok és a gázkromatográfiás eredmények egybehangzóan kimutatták, hogy a rozmaring áztatása során bekövetkezett aroma-módosulás két szakaszra bontható. Az első szakasz az áztatás első egy hetére- tíz napjára terjed ki, ezután egy másodlagos módosulás játszódik le egészen a vizsgálat végét jelentő negyedik hétig.

A kezdeti szakaszra vonatkozóan az elektronikus orr rendszerrel a rozmaring-fűszer áztatása közben létrejött aromafejlődést egyértelműen követhetni lehetett. A kontrolltól eltérő karakter már az áztatás első napján detektálható volt, majd az aromafejlődés határozott irányt mutatott. Ez az irány a rozmaring koncentrációjával volt arányos. Ez alól a 0,5 %-os minták jelentették a kivételt, ezeknél sajátos, a tapasztalt tendenciába nem illő módosulás jött létre.

Az áztatás első szakaszában a humán érzékszervi vizsgálatok az illatra és az ízre is kiterjedtek. Abból a tényből, hogy az illat alapján a bírálók már az áztatás első napján különbözőnek ítélték a mintákat, és az íz alapján még nem, arra lehet következtetni, hogy az olajba elsősorban az illó komponensek diffúziója indul meg. A bírálók szóveges kommentárjai alapján megállapítható volt, hogy a mintákra általában a friss jelleg volt jellemző a fűszer koncentrációjával közel arányos mértékben. A 0,5 %-os minta a semleges mellett csak csekély mértékben kapott friss minősítést is. Ebből arra következtettem, hogy ilyen kis fűszermennyiség esetén az olajba jutó illó komponensek sajátos aromahatást eredményeznek. Ezt támasztották alá a headspace technikával végzett gázkromatográfiás eredmények is. Az analízis kimutatta, hogy az áztatás elején az olajban a domináns illó vegyületek jelennek meg, koncentrációjuk azonban erősen összhangban van az adagolt fűszermennyiséggel. A kis koncentrációjú minta eltérő karakterét tehát nem más vegyületek megjelenése, hanem az illó komponensek kis koncentrációja okozta.

Az áztatás középső szakaszában az aromák sajátos módosulását jelezte az elektronikus orr segítségével végzett mérés. Amint a diszkriminancia-analízis eredményéből is látható volt, az aromafejlődés tendenciózussága megszűnt. Az érzékszervi vizsgálatok során kapott bírálatok ezt úgy tükrözték, hogy a különböző koncentrációjú mintákat vegyesen ítélték olajosnak-sósaknak, illetve gyógynövényesnek-illatszeresnek. Mindenesetre megfigyelhető volt, hogy a nagyobb fűszermennyiséggel készült minták zamata inkább mélyült, a kisebb mennyiségek esetében pedig megjelentek a rozmaring jellegére utaló aromák.

Az áztatás utolsó szakaszában az elektronikus orr eredményeinek feldolgozása alapján újabb tendencia volt megállapítható. A kis koncentrációjú minták aromája olajos-zöldfűszeres, a nagyobb koncentrációjú mintáké illatszeres-gyógynövényes és nem elhanyagolható mértékben kellemetlen minősítést is kapott. A gázkromatográfiás elemzés nem mutatott újabb csúcsokat, azaz új illó vegyületek nem kerültek ekkor már az olajba. Az aroma-módosulás

hátterében feltehetően a nem illó vegyületek diffúziója indult meg. Ezt közvetett módon alátámasztják a fahéjsav-származékokra vonatkozó mérések eredményei, és a Rancimat műszerrel végzett oxidációs stabilitás-vizsgálatok is. Az irodalmi adatok alapján is egyértelmű, hogy az antioxidáns vegyületek zöme nem illó (pld. BANO et al.), és megjelenésük egy lipid-közegeben lassabb folyamat eredménye mint az illó terpén jellegűeké. Méréseim során az oxidációs stabilitás növekedése (Rancimat teszt), illetve az antioxidáns anyagokra jellemző fahéjsav-származékok jelenléte az áztatás végső periódusában volt mérhető és akkor is jobbra a nagyobb fűszermennyiséggel készült mintáknál. Az aromák módosulásához ezek a nem illó vegyületek annyiban járulhattak hozzá, hogy a rozmaring jellegzetes aromaanyagait az egész rendszerre vonatkoztatva hígították és a frissesség érzetét tompították. Feltételezhető továbbá a cserzőanyagoknak és a keserűanyagok a lassú diffúziója a parenchima sejtjeiből a folyadékfázis irányába. Megfelelő irodalmi adatok hiányában összevetésre nem mutatkozik lehetőség, így csak feltételezni lehet, hogy a hosszabb áztatási idő nem eredményez erőteljesebb fűszeres aromát az olajban. Intenzívebb aroma a fűszer mennyiségének növelése révén látszik reálisan megvalósíthatónak.

6.2 Az oxidációs stabilitás elemzéséből levonható következtetések

Az oxidációs stabilitást az egyes fűszeres olaj-minták Rancimat-tesztel mérhető jellemzői alapján reméltem jellemezni. A mérési eredmények azt mutatták, hogy a kontrollhoz képest a rozmaringgal készült olajok az alkalmazott fűszermennyiség és az áztatási idő függvényében kisebb nagyobb mértékben növelték az olaj oxidációs stabilitását. Az ezt kifejező indukciós idők növekedtek már a kis koncentrációk esetében is, de jelentősebb növekedést inkább a 2 %-os mintánál, az áztatási periódus végén tapasztaltam. A jelenséget kellően magyarázzák a fahéjsav-származékok mérési eredményei. A szakirodalmi tapasztalatok egyértelműek abban a tekintetben, hogy a rozmaring antioxidáns hatása a nem illó fenolos vegyületekre vezethető vissza. Mint az irodalmi áttekintésből kitűnt, az oxidációs stabilitás növelésére szinte kizárólag a rozmaring alkoholos, esetleg éteres kivonatait alkalmazták, viszonylag nagy mennyiségben. Ezek az anyagok nem rendelkeznek sajátos aromával, de felhasználásukkor nem is volt cél az élelmiszer aromájának módosítása. Kísérleteimben az antioxidáns anyagok a levél parenchima szövetéből spontán diffúzióval juthattak csak az olajba. Az antioxidáns fenolok szemipoláros oldószerekben oldódnak általában, így az erősen apoláros oldószernek minősülő napraforgó olajba jutásukat a polaritás jellege nem erősítette, habár feltételezhetően nem is gátolta. Ezt jelzik a fahéjsav-származékok mérési eredményei. A fűszer-immerzió harmadik hetétől és a nagyobb koncentrációjú mintáknál volt tapasztalható ezeknek az anyagoknak a megjelenése. A mérési eredményeket a szakirodalmi adatokkal összevetve, arra következtettem, hogy az antioxidáns vegyületeknek kb 10 %-a került át az olajba az áztatás végére a 2 %-os koncentrációjú mintánál.

A Rancimat mérési eredményei szerint a kis koncentrációjú minták esetében is tapasztalható volt növekedés az indukciós időkben, ez feltehetően más antioxidáns hatású anyagok jelenlétére utal. Egyes szakirodalmi közlések beszámolnak az illó vegyületek antioxidáns hatásáról is. Az áztatott rozmaring az olajat elsősorban az illó vegyületekkel dúsítja fel, ennek következtében mérsékelt stabilitásnövekedés összefüggésbe hozható az illó komponensekkel.

6.3 A zamatátvivő képesség elemzéséből levonható következtetések

A fűszeres olaj zamatátvivő hatása az olaj közvetlen fogyasztása, például margarin, majonéz, vagy a különböző spread-típusú élelmiszerek esetén nyilvánvaló. Kísérleteim célkitűzésében az szerepelt, hogy a zamat átvitelét a sütés műveletében tanulmányozzam. A bemutatott próbasütések eredményeiből az alábbi következtetések levonására nyílik mód.

A hasáburgonya esetében a szokásos időtartamú és hőmérsékletű sütés eredményeként a kontrolltól eltérő aroma a fűszerkoncentrációtól függetlenül érzékelhető volt a bírálók által. Ez a tény alátámasztotta azt a tapasztalatot, hogy a hasáburgonya viszonylag könnyedén veszi fel az olajat a sütés során, következésképpen a fűszerezettség megjelenítése nem teszi szükségessé nagy fűszerkoncentráció jelenlétét az olajban. A fűszerezett olajban sült minták egymáshoz történt hasonlításának eredménye szerint a kis koncentrációban (0,5 % és 1 %) áztatott rozmaringos olajok, valamint a nagyobb mennyiségű (1,5 és 2 %) fűszerrel készült olajok felhasználásával készült hasáburgonya zamata egymástól statisztikus értelemben nem különbözött. Ez a jelenség összhangban van az aromafejlődés tanulmányozása során az elektronikus orral és a humán érzékszervi vizsgálatokkal nyert eredményekkel. Ezekben a vizsgálatokban az áztatás végére két, egymástól markánsan különböző aromatípusba rendeződtek a kis és a nagyobb koncentrációjú minták és ennek tudható be, hogy a zamatátvivés jellege ugyanezt a tendenciát mutatta. A hasáburgonya érzékszervi bírálata során adott szöveges kommentárok alapján értelmezni lehetett a két csoport zamatkarakterét.

A kis koncentrációjú csoport „fűszeres”-nek minősített zamatot eredményezett a hasáburgonyában, a nagyobb koncentrációjú mintáknál ez a jelleg döntően a „rozmaringos” volt. Összehasonlítva az aromavizsgálatok során kapott szöveges értékelésekkel, az a következtetés vonható le, hogy a kis mennyiségű fűszerrel készült olaj zöldfűszeres karaktere hasonló, közelebbről meg nem határozott fűszerjelleggel képes átvinni a hasáburgonyába. A rozmaring fajra jellemző aromája is át tud kerülni a hasáburgonyába, ha az olaj önmagában is rendelkezik ezzel a jelleggel.

A sütési kísérletek másik anyaga a sertéskaraj volt. Amint az eredményekből kitűnt, a zamatátvivő hatás sokkal korlátozottabb mértékben érvényesült. A kontroll olajjal készült hús zamatától a bírálók nem tudták statisztikusan is szignifikáns mértékben megkülönböztetni a 0,5, és 1,0%-os olajokkal készült mintákat. Csupán a nagyobb koncentrációjú olajok felhasználásával készült minták mutattak a kontrolltól való eltérést. A fűszeres olajokkal készült minták egymástól általában nem voltak megkülönböztethetők, csupán a 2 %-os minta bizonyult eltérőnek. Ez a tapasztalat azt jelzi, hogy a tömörebb szövetszerkezetű hús esetében az aromaátvitel lassabb és koncentráció-függő folyamat. Általánosságban arra következtettem, hogy az alkalmazott fűszermennyiség függvényében lehet meghatározni a sütésre való alkalmasságot, illetve fordított gondolatmenet követve: a sütni kívánt élelmiszerhez különböző koncentrációjú fűszerolajok rendelkezhetők. Bár a gyakorlatban nem mindig valósítható meg a különböző mennyiségű fűszerek alkalmazása, olyan esetekben, amikor nagy mennyiségben és egyfajta élelmiszer sütése zajlik (például a közétkeztetésben) reális lehetőségnek tűnik a fűszerkoncentrációnak a sütni kívánt élelmiszerhez való igazodása.

6.4 A hőstabilitás vizsgálatának eredményeiből levonható következtetések

A további mérések a hőstabilitás megállapítására vonatkoztak. Az aromavizsgálatok és a zamatátvivő hatás elemzésének eredményeiből nyilvánvaló lett az, hogy sütésre a 2 % fűszermennyiséggel készült minta tűnik leginkább alkalmasnak. A sütési-hevítési próbák időtartama 2 óra és 6 óra volt, annak érdekében, hogy egy mérsékelt és egy erőteljesebb művelet hatásáról is kapjunk információt. Jóllehet az ipari gyakorlatban a sütési időtartamok ennél lényegesen hosszabbak is lehetnek, de ezeknél gyakori a közeg áramoltatása és a fokozatos olajcsere. Az elvégzett statikus mérések eredményeiből néhány általános következtetés megállapítására nyílt lehetőség. A hőterhelés időtartamának függvényében a szabad zsírsavak mennyisége a fűszerezett olajban lényegesen kisebb mértékben nőtt mint a kontrollban. Még 6 órás kezelés után is csak 2,5 savszám-érték volt jellemző a fűszerezett olajban, szemben a kontroll több mint 12-es értékével. Az elsődleges oxidációs folyamatokra jellemző peroxidszám és a másodlagos folyamatokkal összefüggő anizidinszám esetében is hasonló tendencia volt megfigyelhető. Összehasonlítva az olaj oxidációs stabilitását kifejező Rancimat-vizsgálati eredménnyel, arra lehet következtetni, hogy az ott tapasztalt mintegy kétszeres indukciósido növekedés szerényebb stabilitás-javulást mutat, mint amire a rutin-oxidációs mérések eredményeiből következtetni lehetne. Ennek magyarázatául az szolgálhat, hogy az oxidációs stabilitást a peroxidok és a p-anizidinnel mérhető aldehidek mennyiségén túl más tényezők is befolyásolják. Mindezek mellett az olaj hőstabilitása a fűszerezett minták esetében szembetűnően jónak volt ítéltető. Ezt támasztják alá egyes szakirodalmi közlések is pld.: HAPIA (1996)

Hasonlóan pozitív eredményeket kaptam a fitoszterinek vizsgálata során. A napraforgó értékes anyagainak minősülő fitoszterinek oxidációs bomlása a rozmaringos olajban a kontroll egyharmadára mérséklődött a hőterhelés időtartamától függetlenül. A szakirodalmi közlésekkel (pld ZHANG,X. et al. 2005) összevetve, azt a megállapítást lehet tenni, hogy a rozmaringos olajban keletkezett oxidált szterinek mennyisége lényegesen kevesebb a 160°C-nál nagyobb hőmérsékletű kezelés után a fűszerezés nélküli napraforgó olajban tapasztalhatóan.

Végezetül a poláris komponensek mérési eredményei is azt bizonyították, hogy a rozmaringos olaj a hatórási hőterhelés után is még jelentősen kisebb értéket mutat mint a megengedett 25 %. Ennek következtében az immerzióval készült fűszerolaj huzamosabb felhasználhatósága reálisnak ítéltető.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám célja az immerzióval, azaz a fűszer áztatásával előállított rozmaring ízesítésű napraforgó olaj aromakarakterének és fontosabb kémiai tulajdonságainak elemzése volt.

Az elvégzendő feladatokat az alábbi kérdések megválaszolása érdekében jelöltem ki:

1. Hogyan változik az ízesített napraforgó olaj aromája az adagolt rozmaring arányának és az áztatási időnek függvényében ?
2. Milyen oxidációs stabilitással rendelkezik az ízesített olaj ?
3. Mennyire képes az ízesített napraforgó olaj a saját zamatát megjeleníteni a vele sütéssel készített ételekben ?
4. Milyen hőstabilitással rendelkezik az ízesített olaj ?

A négyes cél elérése érdekében a következő, egymás eredményeire épülő kísérletsorozatot végeztem el.

1. Kereskedelmi minőségű napraforgó étolajban áztattam tunéziai eredetű, szárított, morzsolt rozmaring levélfűszert négy héten keresztül. A fűszer tömegaránya az olajhoz viszonyítva 0,5%, 1%, 1,5% és 2% volt. Az aromafejlődést műszeresen NST 3200 elektronikus orr rendszerrel, headspace technikájú gázkromatográfiás műszerrel és humán érzékszervi vizsgálatokkal követtem nyomon. Ez utóbbiak a bírálók szöveges kommentárjaival lettek kiegészítve.

Az eredményekből megállapítottam, hogy a rozmaring ízesítésű napraforgó olajban a fűszeres jelleg már az áztatás első napján megjelenik az adagolt fűszer mennyiségétől függetlenül. Az aroma az áztatás első két hetében tovább erősödik és friss, zöldfűszeres jelleget eredményez az étolajban. Ez a jelleg a 0,5%-ban adagolt fűszer esetében gyenge, az 1%-os mintánál közepesen érezhető és kifejezetten kellemesnek ítélt az 1,5%-os és a 2%-os mintáknál. A gázkromatográfiás mérések kimutatták, hogy az áztatásnak ebben a szakaszában az aromáért felelős illó vegyületek közül a jelentősebbek megjelentek az olajban. Ezek koncentrációja a fűszer mennyiségének arányában növekedett. Az áztatás második két hetében az aroma tovább módosult elsősorban az 1,5%-os és a 2%-os mintáknál, amit az elektronikus orral kapott eredmények és az érzékszervi vizsgálatok egyaránt jeleztek. Az áztatás harmadik hetére aromás, telt, rozmaring-karakterű zamat alakult ki. A gázkromatográfiás mérések az illó anyagok csekély mértékű dúsulását jelezték. Az áztatás végére az aroma tovább módosult. Az érzékszervi bírálat szerint, kellemetlen jelleg jelent meg a két nagyobb koncentrációjú mintában. Arra következtettem, hogy az áztatás két utolsó hetében főleg a rozmaring nem illó komponensei kerültek az olajba, amit igazolni tudtam a fahéjsav-származékok spektrofotometriás mérésével. Ezek a mérések azt mutatták, hogy az áztatás első két hetében még nem jelennek meg az olajban a nem illó vegyületek, de a második két hét során mennyiségük egyenletesen növekszik.

Az eredmények alapján azt a következtetést vontam le, hogy immerzióval a legalább 1,5%-ban adagolt rozmaring fűszer szolgáltat érzékszervileg is megfelelő minőségű terméket. Az áztatási idő függvényében egy friss és egy telt aromájú fűszerolaj állítható elő, mégpedig aszerint, hogy két, vagy három hétig történik a fűszer áztatása.

2 A rozmaring ízesítésű napraforgó olaj oxidációs stabilitását Rancimat termooxidációs rendszerrel mértem. Megállapítottam, hogy a kontrollhoz képest az oxidációs stabilitás a

0,5%-os mintákban nem növekszik, az 1%-os mintákban mintegy 10%-kal függetlenül az áztatás idejétől. Számottevő stabilitás-javulás az 1,5%-os és a 2%-os mintákban volt az áztatás második hetétől kezdődően közel exponenciális jelleggel. Ezek a mérések megerősítették a fahéjsav-származékok mérési eredményeit. Az antioxidáns anyagok jelentős része a fahéjsav-származékokban fordul elő és mint nem illó vegyületek, elsősorban az áztatás harmadik hetében dúsulnak fel az olajban.

3. A 0,5%-os, 1 %-os, 1,5%-os és a 2%-os három hétig áztatott mintákkal sütési vizsgálatokat végeztem két tesztanyaggal. Először hasáburgonyát sütöttem háztartási körülmények között (180°C hőmérsékleten 5 percig) és a sült burgonyát kontroll (nem ízesített olajban sült) bevonásával érzékszervi különbségtesztel értékeltem. A bírálók valamennyi mintában érzékelték a rozmaring jelenlétét, és legkedvezőbbnek a 2%-os mintákkal készült terméket ítélték. A kísérletet sertéskaraj sütésével folytattam a sültburgonyával megegyező, de hosszabb sütési idejű mérési elrendezés szerint. Ebben az esetben azt tudtam megállapítani, hogy csupán a 2%-os fűszeres olajban lehetett érezni a rozmaring aromajellegét, a többi mintát egymástól és a kontrolltól nem tudták következetesen megkülönböztetni a bírálók.

Az eredményekből arra következtettem, hogy a 2%-os fűszerkoncentrációjú olaj alkalmas sütőolajként való felhasználásra, az 1,5%-os olaj pedig csak korlátozott mértékben, főleg a laza szerkezetű élelmiszerek esetében.

4. A rozmaringgal ízesített napraforgóolaj hőstabilitását csak a 2%-os mintáknál vizsgáltam, mert ez bizonyult sütésre alkalmasnak. A fenti koncentrációjú és három hetes áztatással kapott mintákat 180°C hőmérsékletű hőterhelésnek vettem alá 2 órán, illetve 6 órán keresztül és mértem a peroxidszámot, anizidinszámot, savszámot szabványos módszerrel, az összes poláris komponens mennyiségét gázkromatográfiásan, valamint a fitoszterinek bomlástermékeit vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel. Megállapítottam, hogy a rozmaringgal készült olajban a peroxidszám, anizidinszám és a savszám kisebb mértékben változott mint a kontrollban. Az összes poláris komponens mennyisége a csupán egyhatod résznyi volt a fűszerezett mintákban a kontrollhoz viszonyítva. A fitoszterinek oxidációját hasonló tendencia szerint gátolta rozmaringgal készült olaj. A kontrollban az összes szterin másfél-két és fél százaléka bomlott el, és az ismert hidrox- és keto- bomlástermék megjelent a hevítés hatására. A 2%-os rozmaringgal készült olajban az össz fitoszterinnek kevesebb mint egy százaléka bomlott el.

A vizsgálatok alapján arra következtettem, hogy a 2%-os rozmaring adagolással készült napraforgó olaj oxidációs és hőstabilitás-javulást mutat, így ez javasolható sütőolajként való felhasználásra.

A négy vizsgálat sorozat eredményei alapján az alábbi összefoglaló megállapítások tehetők:

1. A rozmaring áztatásával készült napraforgóolajban megjeleníthetők a fűszernövény jellegzetes zamat-komponensei, valamint értékes antioxidáns-hatású nem illó vegyületei is. Ennek elérése érdekében a rozmaringot legalább 2%-ban szükséges adagolni az olajhoz. Mintegy kétheti áztatással egy friss, zöldfűszeres jellegű olaj állítható elő, amely elsősorban salátaolajnak, vagy ízesített zsíremulzió (margarin, majonéz, öntet) alapanyagának ajánlható. A három hetes áztatás során egy telt aromájú, sütésre is alkalmas olaj keletkezik, amely megfelelő oxidációs és termikus stabilitással rendelkezik és protektív hatást fejt ki a napraforgó olaj értékes minor-vegyületeire, a tokoferolokra és a fitoszterinekre.

2: A munka során alkalmazott módszerek megfelelőnek bizonyultak a kitűzött kérdések megválaszolására, így alkalmazhatók más anyagokra vonatkozó, de hasonló célú aromavizsgálatok elvégzésére.

Gyakorlati felhasználásra javasolható a 2% rozmaring levélfűszer két hétnél rövidebb idejű áztatással készült napraforgó olaj mint salátaolaj és a két hétnél hosszabb, de három hetet meg nem haladó áztatással és 2% rozmaring levélfűszerrel készült napraforgó olaj, mint aromatizált sütőolaj.

8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Kutatómunkámban négy célkitűzést fogalmaztam meg. A kísérleteket úgy terveztem meg, hogy ezeket a célokat teljesíteni tudjam. Az eredményeket az irodalmi tapasztalatokkal összevetve az alábbi új, a szakirodalomban eddig még nem publikált eredményekre jutottam.

- 1. Az immerzióval előállított rozmaring ízesítésű napraforgó olaj aromafejlődésére vonatkozóan megállapítottam:
Az aroma a szárított rozmaring levélfűszer **áztatásának időtartamától** a következők szerint függ: A domináns aromahordozó vegyületek már egy nap után is kimutathatók az olajban, ami friss, zöldfűszeres illatérzetként jelentkezik, ízváltozást még nem eredményez.
Az aroma az áztatás további szakaszában módosul és az első két hét alatt zöldfűszer jellegű elsődleges aromák, a második két hét alatt telt, fűszeres másodlagos aromák alakulnak ki.
- Az aroma a **fűszer koncentrációjától** a következők szerint függ : az immerzió kezdeti szakaszában az aroma intenzitása a koncentrációval összefüggésben változik, az immerzió negyedik hetére az aromajellegek a koncentráció alapján két csoportba rendeződnek: a két kisebb (0,5% és 1,0%), valamint a két nagyobb (1,5% és 2,0%) koncentráció szerint. A két nagyobb koncentrációjú minta az áztatás végére nem kívánatos karaktert is mutat. Kimutattam, hogy kedvező érzékszervi tulajdonságokat legfeljebb három hetes áztatással lehet biztosítani a kísérletnek megfelelő külső körülmények mellett.
- 2. Az immerzióval előállított rozmaring ízesítésű olaj **oxidációs stabilitására** vonatkozóan megállapítottam, hogy az, lényegesen csak az 1,5%-os és a 2%-os arányban adagolt fűszer és legalább kétheti áztatás feltételei mellett növekszik. Mérésekkel igazoltam, hogy az oxidációs stabilitás mintegy kétszeresre növelhető a fűszer nélküli olajhoz képest. Eredményeim alapján kétváltozós exponenciális regressziós felület egyenletét határoztam meg, az oxidációt kifejező indukciós idő, valamint az immerziós idő és a fűszerkoncentráció között.
Megállapítottam, hogy az antioxidáns vegyületeket jelentő fahéjsav származékok csak az áztatás második hete után jelennek meg az olajban és csak az 1,5%-os és 2%-os minták esetében
- 3. A **zamatátvivő hatás** vizsgálatára vonatkozóan megállapítottam, hogy csak a 2 % tömegarányban adagolt rozmaring áztatásával készült napraforgó olaj alkalmas a rozmaring zamat megjelenítésére sütés során. Az ennél kisebb arányban adagolt

fűszerrel készült olaj a zamatot nem, vagy csak korlátozott mértékben jeleníti meg az élelmiszerben.

- 4. A **hőstabilitás** vizsgálatára vonatkozóan megállapítottam, hogy a 2 % rozmaring és három hetes immerzió a napraforgó olaj hőstabilitását kimutathatóan megnöveli. A poláris vegyületek mennyisége a kontrollhoz képest úgy a 2 órás, mint a 6 órás hőterhelés esetén is kisebb és nem éri el a rendeletileg előírt maximális értéket. A hőterhelés hatására a savszám, peroxidszám és anizidinszám növekedése a kontrollhoz képest tendenciózusan kisebb.

A napraforgó értékes minorvegyületei közül a fitoszterinek a hőterhelés hatására a kontrollhoz képest jelentősen kisebb mértékben csökkentek.

A hőterhelés hatására az olajban bekövetkező aromaváltozás a rozmaring ízesítésű olajban csekélyebb mint a kontrollban.

5. Összefoglalóan kimutattam, hogy az áztatásos eljárással elő lehet állítani olyan fűszerezett olajat, amely aromakaraktere alapján többirányú felhasználásra lehet alkalmas és oxidációs, valamint hőstabilitása a nem fűszerezettnél kedvezőbb.

IRODALOMJEGYZÉK

- Agel, M.M. (1991) : Relaxant effect of the volatile oil of *Rosmarinus officinalis* on tracheal smooth muscle. *Journal of ethno-pharmacology*. 33(1-2) pp:57-62.
- Aurora, O.I., Spencer, J.P.E., Rossi, R. (1996): An evaluation of the antioxidant and antiviral action of extracts of rosemary and provançal herbs. *Food and Chemical toxicology*. 34.pp:449-456.
- Baño, M.J., Lorente, J. (2003): Phenolic diterpenes, flavones and rosmarinic acid distribution during the development of leaves, flowers, stems and roots of *Rosmarinus officinalis*. Antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51.pp:4247-4253.
- Bernáth, L. (szerk.) (2000): *Gyógy és aromanövények*. Mezőgazda Kiadó, Budapest.
- Bragagnolo, N., Danielsen, B., Skilsted, H.L. (2005): Effect of rosemary on lipid oxidation in pressure-processed minced chicken breast during refrigerated storage and subsequent heat treatment. *European Food Research and Technology*. 221. pp: 610-615.
- Buratti, A., Rizzolo, S., Benedetti, D., Torreggiani, D. (2006): Electronic nose investigation of strawberry aroma changes during osmotic dehydration. *Journal of Food Science*. 71 (4) pp:184-189.
- Chalcat, J.C. (1993) : Essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*). The chemical composition of various origins. (Marocco, Spain, France) *J. Essent Oil. Res.* 5.(6). pp:613-618.
- Corelli, A.A., Fizzzeria, L.M., Forbito, P.R., Crapiste, G.H. (2002): Wax composition of sunflower seed oil. *Journal of American Oil Chemists' Society* 79(8) pp: 763-768.
- Carrula, A. et al. (1998): Chemical and botanical characterization of a *Rosmarinus officinalis* biotype from Sicily. *Acta Horticultura*, 44.pp:176-180.
- Chen, Q., Shi, H., Ho, C. (1992): Effects of rosemary extracts and major constituents on lipid Oxidation and soyabean lipoxygenase activity. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 69. pp:999-1002.
- Chien, J.T., Wang, H., C., Chen, B., H. (1998): Kinetic model of the cholesterol oxidation during heating. *J. Agric. Food Chem.* 46: pp:2572-2577.
- DeFelice, M., DeLeonardis, T., Comes, S. (1993): L' Aromatizzazione degli oli alimentari. Effetti Sull' autossidazione. *Industrie Alimentari*. 32.(3).pp:249-253.
- El-Gharab, A.H. (2003) Supercritical fluid extraction of the Egyptian rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) leaves and *Nigella sativa* L. seeds volatile oils and their antioxidant activity. *Bulletin of the National Research Centre (Cairo)*. 28 (3) pp:277-287.
- Estevez, M.: (2005): Influence of the addition of rosemary essential oil on the volatiles pattern of porcine frankfurters. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 53. (21) pp:8317-8324.
- Frank, J. szerk. (1999): *A napraforgó biológiája, termesztése*. Mezőgazda Kiadó, Budapest
- Gardner, J.W. , Bartlett, P.N. (1994) : A brief history of electronic noses. *Sensors and actuators B* (46-47, pp: 211-220

Gibson, R.S., 1990. Principles of nutritional assessment. New York: Oxford University Press, pp:318-320.

Gunstone, [F.D.](#), [Harwood, J.L.](#), [Padley, F.B.](#) (1994): [The Lipid Handbook. Chapman and Hall. London](#)

Hapia, A.I., Huang, S., Schwarz, K., Genon, I.B., Frankel, E.N. (1996): Effect of different lipid systems on antioxidant activity of rosemary constituents carnosol and carnosic acid with and without α -tocopherol. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol.44 pp: 2030-2036.

Haraguchi, H., Saito, T., Okamura, M., Yagi, A. (1995): Inhibition of lipid peroxidation and superoxide generation by diterpenoids from *Rosmarinus officinalis*. Planta Medica. 61(4) pp:333-336.

Hidalgo, P.J., Uberta, J.L. (1998): Determination of the carnosic acid content in wild and cultivated *Rosmarinus officinalis*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 46 pp: 2624-2627.

Holcapek, M. (2003) : Triglyceride composition of sunflower oil. Journal of the Chromatography, 1010. p.195.

ISO 5490: Sensory analysis. Vocabulary

Jáky, E., Perédi, J. (1980): Untersuchungs Ergebnisse Über Sonnenblumen. Fette, Seifen, Antschr. (82) pp:110-116.

Justesen, U., Knuthsen, P. (2001) : Composition of flavonoids in fresh herbs and calculation of flavonoids intake by use of herbs in traditional Danish dishes. Food Chemistry, Vol 73 pp: 245-250

Kiss, B. szerk. . Olajnövények, növényolajgyártás. Mezőgazda Kiadó. Budapest.

Kiss, E. (1993): Rozmaring extraktok antioxidáns hatásának vizsgálata. Szakdolgozat, Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Budapest

Lalos, S., Daurtoglan, V. (2003): Use of rosemary extract in preventing oxidation during deep fat frying of potato chips. Journal of American Oil Chemists' Society. 80 (6) pp:579-583.

Lebovics, V.K., Gaál, Ö., Somogyi, L., Farkas, J. (1992): Cholesterol Oxides in γ -Irradiated Spray Dried Egg Powder. J.Sci Food Agric. 60, pp:251-254

Ling, W.H. - Jones, P.J.H. (1995): Minireview Dietary Phytosterols: A review of metabolism, benefits and side effects. Life Sciences 57, (3) 195-206.

Madsen, H.L., Sørensen, B., Skilsted, H.L., Bertelsen, G. (1998): The antioxidative activity of summer savory (*Satureja hortensis* L.) and rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) in dressing stored exposed light or in darkness. Food Chemistry. 63.(2) pp: 173-180.

Mangena, T., Muyima, N.Y. (1999) : Comparative evaluation of the antimicrobial activities of Essential oils of *Artemisia afra*, *Pteronia incana* and *Rosmarinus officinalis* on selected bacteria and yeast strains. Letters in Applied Microbiology. 28 (4) pp: 291-296.

Martinez, J., Pioggia, G., Rodriguez-Mendez, M.L., DeSaja, J.A. (2002): Electronic nose for the Quality control of the olive oil aroma discrimination of quality, variety of olive and geographical origin. In: Proceedings of ISOEN-2 9th Int. Symposium of Olfaction and Electronic Nose pp: 220-223.

Masuda, T., Inaba, Y., Takeda, Y. (2001): Antioxidant mechanism of carnosic acid: structural identification of two oxidation products. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 49 pp:5560-5565.

- Meszéna, Gy., Ziermann, M. (1981): Valószínűségelmélet és matematikai statisztika. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó, Budapest.
- Miettinen, S.-M., Piironen, V., Tuorila, H., Hyvönen, L. (2002): Electronic and human nose in the detection of aroma differences between strawberry ice cream of varying fat content. *Journal of Food Science* 67(1) pp:425-430.
- Moreno, S., Scheyer, T., Romano, C. S., Vojnov, A. A. (2006): Antioxidant and antimicrobial activities of rosemary extracts linked to their phenolic composition. *Free Radical Research*, 40.(2) pp:223-231.
- Munné-Bosch, S., Alegre, L. (2001) : Subcellular compartmentation of the diterpene carnosic acid and its derivatives in the leaves of rosemary. *Plant Physiology*. 125 (2). Pp:1094-1102.
- Molnár, P. (19): Élelmiszerek érzékszervi vizsgálata. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest
- Murkovič, M., Steinberger, D., Pfannhauser, W. (2004): Antioxidant spices reduce the formation of heterocyclic amines in fried meat. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung*. Vol. 207 (6) pp:477-480.
- Palič, A., Dinakovič-Lučan, Ž. (1995): Antioxidative effect of „Herbalox” on edible oils. *Fat Science and Technology*. 10. pp:379-382.
- Peng, Y., Yuan, J., Lin, F., Ye, J. (2005) : Determination of active components in rosemary by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Journal of Biomedical Analysis* 39 (3-4). pp: 431-437.
- Perédi, J. (1994): Lipidek peroxidációja : fontosabb megállapítások és új ismeretek. *Olaj Szappan Kozmetika*, 43. 1. pp. 15-24.
- Perez-Fons, L., Aranda, F. J., Guillen, J., Villalain, J., Mirol, V. (2006): Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L. diterpenes affect lipid polymorphism and fluidity in phospholipid membranes. *Archive of Biochemistry and Biophysics*. Vol. 453. pp: 224-236.
- Persaud, K., Dodd, G. H. (1982) : Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* (299) pp: 352-355
- Persson, E., Graziani, G., Ferracane, R., Fogliano, V., Skoog, K. (2003): Influence of antioxidants in virgin olive oil on the formation of heterocyclic amines in fried beefburgers. *Food Chemistry and Toxicology*. 41 (11) pp: 1587-1597.
- Pokorny, J. (1991) : Natural antioxidants for food use. *Trends in Food Science and Technology*. 2 (9) pp: 223-227.
- Pharmacopoeia Hungarica VII. *Rosmarinus officinalis*
- Ravi, R., Prakash, M., Bhat, K. K. (2007): Aroma characterization of coriander (*Coriandrum sativum* L.) oil samples. *Eur. Food Research Technology*, 225. pp:367-374.
- Réblová, Z., Kudrnová, J., Trojáková, L., Pokorny, J. (1999): Effect of rosemary extracts on the stabilization of frying oil during deep fat frying. *Journal of Food Lipids*. 6.(1) pp: 13-23.
- Riznar, K., Celan, S., Kuez, Z., Skarjet, M., Brauner, D., Glaser, R. (2006): Antioxidant and antimicrobial activity of rosemary extracts in chicken frankfurters. *Journal of Food Science* 71 (7) pp: 425-429.
- Saito, Y., Fujita, Y., Yoshida, Y., Niki, E., Shiga, A., Furuhashi, T. (2004): Effects of volatile constituents of the rosemary extract on the oxidation caused by Ultraviolet radiation and nitrogen dioxide. *Aroma Research* 5 (2) pp:118-122.

- Sánchez-Escalante,A., Djenane,D., Torrescano,G., Beltrán,J.A.,Rancales,P. (2001): The effects of ascorbic acid,taurine,carnosic acid and rosmary powder on color and lipid stability of beef patties packaged in modified atmosphere.Meat Science.58. pp:421-429.
- Scott,S.M., James,D.,Ali,Z.(2007): Data analysis for electronic nose systems Acta Microchimia Vol.156.pp:183-207.
- Seregély,Zs., Novák,I. (2005): Evaluation of the signal response of the electronic nose measured on oregano and lovage samples using different methods of multivariate analysis. Acta Alimentaria 30 (2) pp:131-139.
- Schwarz,K., Ternes,W.,Schmauderer,E. (1992): Antioxidative constituents of Rosmarinus officinalis L. and Salvia officinalis L. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung. Vol.195 (2) pp:104-107.
- Shen,N., Moizzudin,S.,Wilson,L.,Duvick,S.,White,P.,Pollak,L. (2001): Relationship of electronic nose analysis and sensory evaluation of vegetable oils during storage Journal of American Oil Chemists' Society 78 (9) pp: 937-940.
- Siegmund,B., Pfannhauser,W.(1998): Changes of the volatile fraction of cooked chicken meat during chill storing:results obtained by the electronic nose in comparison to GC-MS and GC olfactometry. Z.Lsm. Unt.Forsch.208,pp:336-341
- Smith,L.L., (1996): Review of Progress in Sterol Oxidation:1987-1995. Lipids.31.pp:453-487.
- Somogyi,L., Dalmadi,I., Kántor,D., Sántha,B. (2005): Multivariate statistical Methods in Aroma Profile Analysis. In. Proc XXII. Workshop os Math Chem Eng., Budapest,p:37.
- Stefanovits-Bányai,É.,Tulok,M.H.,Hegedűs,A.,Renner,Cs.,Szöllősi-Varga,I. (2003):Antioxidant Effect of various rosmary (Rosmarinus officinalis L.) clones. Acta Biologia Szegediensis 47. (1-4) pp:111-113.
- Szántai-Kőhegyi,K., Dalmadi,I.,Szedljak,I.(2005): Dohányok illatanyagának változása fermentálás alatt. In: Összefoglalók, Lippay-Ormos-Vas Tudományos Ülésszak, Budapest.pp:104-105.
- Szántai-Kőhegyi,K.,Hidi,I.,Dalmadi,I.(2007): Különböző eredetű és típusú kávék elkülönítése illatanyagaik alapján. In: Összefoglalók, Lippay-Ormos-Vas Tudományos Ülésszak, Budapest.pp:156-157.
- Takács,I.(199): A sütőzsiradék minőségének változása a hűtőipari pommes frites készítmény sütésekor. Szakdolgozat.Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Budapest
- Young,H., Rossiter,K.,Wang,M.,Miller,M. (1999): Characterization of Royal Gala apple aroma Using electronic nose technology-potential maturity indicator. Journal Of Agricultural and Food Chemistry 47 (12) pp: 5173-5177.
- Valenzuala,A., Sanhueza,J., Nieto,S.(2003): Cholesterol oxidation: Health Hazard and the Role of Antioxidants in Prevention. Biological Research ,36.,3-4